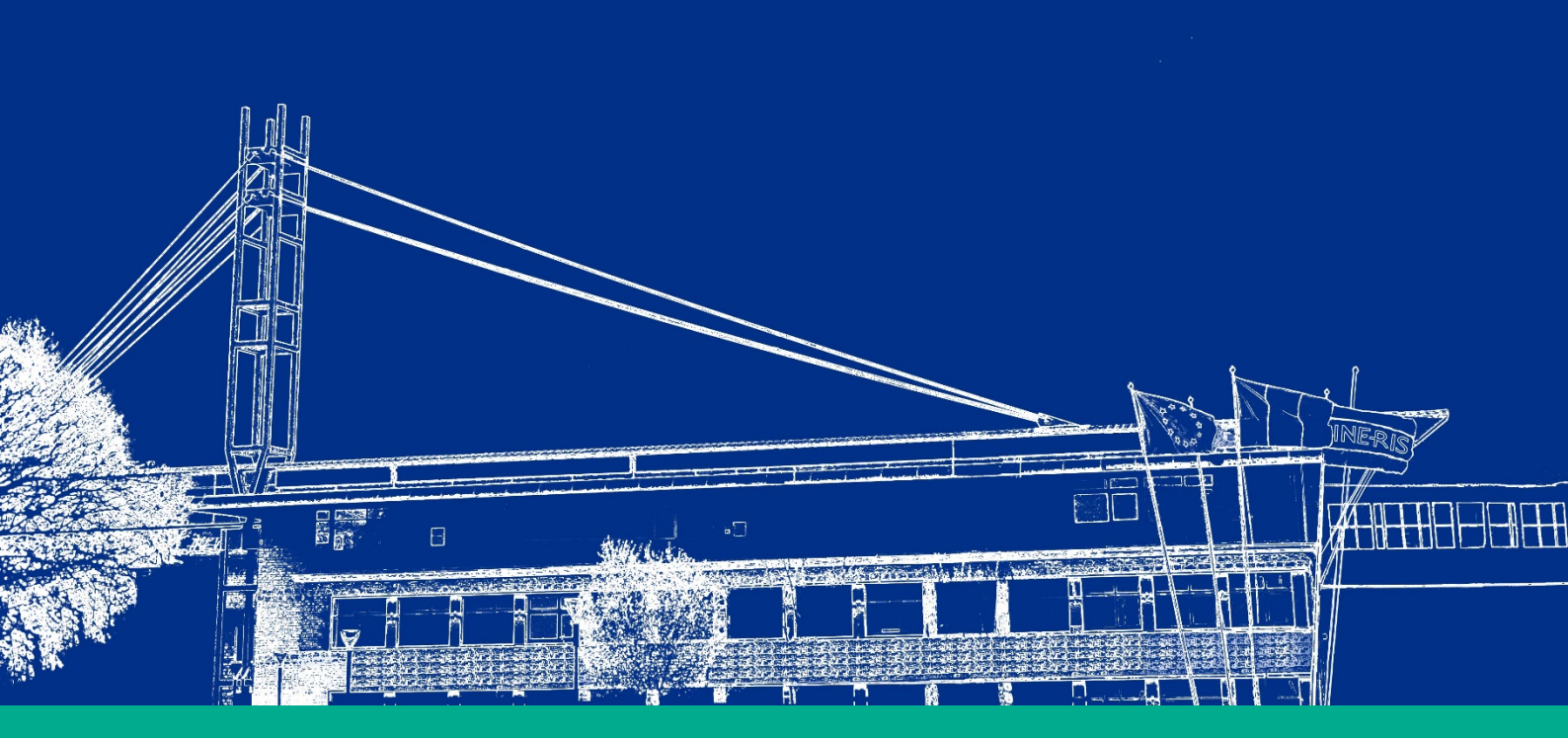


(ID Modèle = 454913)

Réf. : DRC-19-168319-00008B

Surveillance des rejets à l'atmosphère : proposition de nouvelles dispositions pour les contrôles réglementaires dans la perspective d'une diminution des VLE.

Performances des systèmes de mesurage automatisés (AMS) et méthodes de référence normalisées (SRM) au niveau des valeurs limites d'émission actuelles (VLE) et des Niveaux d'Emission Associés aux Meilleures Techniques Disponibles pour l'incinération, la co-incinération et les grandes installations de combustion.

Annule et remplace la version précédente " DRC-19-168319-00008A "

Référence MFiles : Ineris - 168319 - 2520009 - v2.0

INERIS

maîtriser le risque
pour un développement durable

PRÉAMBULE

Le présent document a été réalisé au titre de la mission d'appui aux pouvoirs publics confiée à l'Ineris, en vertu des dispositions de l'article R131-36 du Code de l'environnement.

La responsabilité de l'Ineris ne peut pas être engagée, directement ou indirectement, du fait d'inexactitudes, d'omissions ou d'erreurs ou tous faits équivalents relatifs aux informations utilisées.

L'exactitude de ce document doit être appréciée en fonction des connaissances disponibles et objectives et, le cas échéant, de la réglementation en vigueur à la date d'établissement du document. Par conséquent, l'Ineris ne peut pas être tenu responsable en raison de l'évolution de ces éléments postérieurement à cette date. La mission ne comporte aucune obligation pour l'Ineris d'actualiser ce document après cette date.

Au vu de ses missions qui lui incombent, l'Ineris, n'est pas décideur. Les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient proposés par l'Ineris dans le cadre des missions qui lui sont confiées, ont uniquement pour objectif de conseiller le décideur dans sa prise de décision. Par conséquent, la responsabilité de l'Ineris ne peut pas se substituer à celle du décideur qui est donc notamment seul responsable des interprétations qu'il pourrait réaliser sur la base de ce document. Tout destinataire du document utilisera les résultats qui y sont inclus intégralement ou sinon de manière objective. L'utilisation du document sous forme d'extraits ou de notes de synthèse s'effectuera également sous la seule et entière responsabilité de ce destinataire. Il en est de même pour toute autre modification qui y serait apportée. L'Ineris dégage également toute responsabilité pour chaque utilisation du document en dehors de l'objet de la mission.

Nom de la Direction en charge du rapport : Direction des Risques Chroniques

Rédaction : RAVENTOS Cecile -

Vérification : FRABOULET ISALINE

Approbation : Document approuvé le 17/12/2020 par DURIF MARC

Liste des personnes ayant participé à l'étude : A. FIEVET ; N. KAROSKI ; J. POULLEAU

Table des matières

Résumé 6
1. Contexte et Objectifs 13
2. Structure du rapport 13
3. Généralités sur les performances des méthodes de mesurage 14
3.1 Généralités sur les méthodes d'estimation de l'incertitude 14
3.1.1 Comment déterminer l'incertitude liée à un résultat de mesurage ? 14
3.1.2 Complémentarité des approches 18
3.1.3 Pratiques des organismes de contrôle dans la fourniture des incertitudes dans leurs rapports d'essais 19
3.1.4 Qualité des données fournies par les exploitants aux autorités 20
3.2 Généralités sur la détermination des limites de quantification 21
3.2.1 Cas des méthodes manuelles (SRM) 21
3.2.2 Cas des méthodes automatiques (SRM et AMS) 22
3.3 Quelques bonnes pratiques 22
3.3.1 Incertitude fixée à la LQ 22
3.3.2 Ratio VLE/LQ minimal 22
3.3.3 Umax SRM << Umax AMS 23
4. Méthodologie utilisée pour la caractérisation des performances des SRM et AMS 25
4.1 Caractéristiques des SRM 25
4.1.1 Données issues des caractéristiques de la SRM 25
4.1.2 Données issues des comparaisons interlaboratoires (CIL) 26
4.2 Caractéristiques des AMS 28
4.2.1 Données issues de la certification 28
4.2.2 Caractéristiques des AMS déduites des étalonnages QAL2 29
5. Synthèse des caractéristiques de performance des SRM et AMS 33
5.1 O_2 33
5.2 CO 36
5.3 NO_x 40
5.4 COVT 45
5.5 Poussières 48
5.6 SO_2 51
5.7 HCl 55
5.8 HF 58
5.9 NH_3 61
5.10 Hg 64
5.11 HAP 66
6. Perspectives de méthodes nouvelles plus performantes 67
6.1 Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS) 67
6.2 Spectroscopie d'absorption Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS) 68
6.3 Optical Feedback Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy (OFCEAS) 68
6.4 Spectrométrie interférentielle à modulation sélective (SIMS) 69

7. Dispositions particulières sur les pratiques à adopter par les laboratoires de contrôle et exploitants dans la perspective d'une diminution des VLE 70
8. Liste des annexes 72

Liste des tableaux et figures

Tableau 1: Contributions Ci à l'incertitude de mesure 16
Tableau 2 : Complémentarité des approches d'estimation des incertitudes 18
Tableau 3 : Seuils d'incertitude requis par la réglementation pour l'autosurveillance des émissions à l'atmosphère (IED Annexe VI, Partie 6, 1.3) 23
Tableau 4 : Objectifs d'incertitudes pour les SRM 24
Tableau 5 : Seuils de VLE à partir et en dessous desquels la règle générale sur le nombre de mesurages et leur durée ne s'appliquent plus 70
Tableau 6 : Seuils de VLE à partir et en dessous desquels l'exigence d'incertitude requise pour la SRM ou l'AMS est une valeur fixe 71

Figure 1 : Evolution de l'incertitude élargie relative en fonction de la concentration. Exemples du CO (9 comparaisons interlaboratoires organisées par l'INERIS entre 2013 et 2015). 20
Figure 2 : Banc d'essai de l'INERIS 26
Figure 3 : Exemple de l'estimation de l'incertitude élargie U en fonction de la concentration (tiré des données des CIL) 28
Figure 4 : LQ des AMS certifiés mesurant l'O_2 33
Figure 5 : Estimation de l'incertitude réelle en utilisant les CIL lors du mesurage d'O_2 34
Figure 6 : Incertitude élargie relative des AMS certifiés mesurant l'O_2 35
Figure 7 : LQ des AMS certifiés mesurant le CO 37
Figure 8 : Incertitude élargie relative des AMS certifiés mesurant le CO 38
Figure 9 : Estimation de l'incertitude réelle en utilisant les CIL lors du mesurage de CO 38
Figure 10 : LQ des AMS certifiés mesurant les NO_x 40
Figure 11 : LQ des AMS certifiés mesurant les NO_x, ...41
Figure 12 : LQ des AMS certifiés mesurant les NO_x, sur une gamme comprise entre 100 et 250 mg/m_0^3 41
Figure 13 : Incertitude élargie relative des AMS certifiés mesurant les NO_x 42
Figure 14 : Estimation de l'incertitude réelle en utilisant les CIL, lors du mesurage de NO_x avec un ratio NO_2/NO_x > 10 % 43
Figure 15 : LQ des AMS certifiés mesurant les COVT 45
Figure 16 : Incertitude élargie relative des AMS certifiés mesurant les COVT 46
Figure 17 : Estimation de l'incertitude réelle en utilisant les CIL, lors du mesurage de COVT 46
Figure 18 : LQ des AMS certifiés mesurant les poussières 48
Figure 19 : Incertitude élargie relative des AMS certifiés mesurant les poussières 49
Figure 20 : Estimation de l'incertitude réelle en utilisant les CIL, lors du mesurage des poussières 50
Figure 21 : LQ des AMS certifiés mesurant SO_2 52
Figure 22 : Estimation de l'incertitude réelle en utilisant les CIL, lors du mesurage de SO_2 ..53
Figure 23 : Incertitude élargie relative des AMS certifiés mesurant SO_2 53
Figure 24 : LQ des AMS certifiés mesurant HCl 55
Figure 25 : Estimation de l'incertitude réelle en utilisant les CIL, lors du mesurage de HCl ..56
Figure 26 : Incertitude élargie relative des AMS certifiés mesurant HCl 57
Figure 27 : LQ des AMS certifiés mesurant HF 59
Figure 28 : Incertitude élargie relative des AMS certifiés mesurant HF 60
Figure 29 : LQ des AMS certifiés mesurant NH_3 61
Figure 30 : Estimation de l'incertitude réelle en utilisant les CIL, lors du mesurage de NH_3 ..62

Figure 31 : Incertitude élargie relative des AMS certifiés mesurant NH_3 63
Figure 32 : Schéma du LGA-4000 Process Laser Gas Analysis System (figure Teledyne)...67
Figure 33 : Dispositif CRDS avec un laser à impulsions. 68
Figure 34 : Schéma expérimental pour l'OF-CEAS (documentation AP2e) 69
Figure 35 : Principe de mesurage de la spectrométrie interférentielle à modulation sélective (SIMS) 69

Résumé

La norme EN 14181 décrit les modalités métrologiques de la mise en œuvre de l'autosurveillance et notamment l'étape dite QAL 2 correspondant à l'étalonnage des systèmes de mesurage automatiques (AMS), et l'étape de l'AST correspondant à un test annuel du maintien de la validité de la fonction d'étalonnage et de la variabilité de l'AMS dans des limites définies.

Dans un contexte d'abaissement des valeurs limites d'émission où il devient difficile de respecter les préconisations fixées dans cette norme, cette étude relative à l'aptitude des systèmes de mesurage automatisés en ligne (AMS) et des méthodes de mesurage de référence (SRM) présents sur le marché à satisfaire de nouvelles exigences de caractérisation, résulte :

- d'un travail mené en 2016 dans le cadre de la révision des BREF, à la demande de plusieurs associations professionnelles, dont CEWEP (Confederation of European Waste-to-Energy Plants), pour ESWET (European Suppliers of Waste-to-Energy Technology et la FEAD (European Federation of Waste Management and Environmental Services) et faisant l'objet d'un rapport en anglais. Le présent rapport en français a été élaboré à partir d'une traduction par ESWET du rapport d'étude, validée par l'INERIS.
- d'un travail réalisé par l'INERIS pour la DREAL Atmo-Rhône Alpes et la direction générale de la prévention des risques (DGPR) du Ministère de la transition écologique (MTE) relatif à la mise en œuvre des QAL 2 à très faibles niveaux d'émissions, et faisant diverses préconisations sur les niveaux d'incertitude à requérir en cas d'abaissement des VLE et suggérant des évolutions de réalisation des QAL2 et AST à ces niveaux bas de concentration. Ces propositions ont conduit le bureau de la qualité de l'air (BQA) de la direction générale environnement climat (DGEC) du MTE à décider quelle orientation générale prendre à l'avenir quant à l'abaissement des VLE et la manière de gérer les QAL2 et AST dans cette situation nouvelle. Ces décisions ont permis d'engager les travaux de rédaction de nouvelles dispositions à l'AFNOR (cf. travaux ci-dessous).
- de travaux menés collégialement à l'AFNOR pour définir de nouvelles dispositions pour les contrôles réglementaires ou contrôles QAL2 et tests AST des installations pour lesquelles des VLE très faibles pourraient être exigées, en dépit du fort niveau d'incertitude des SRM actuelles à ces niveaux de concentration

La qualité des performances des systèmes de mesurage automatiques pour l'autosurveillance (AMS) ou des méthodes de référence (SRM), est caractérisée principalement par l'incertitude de mesure que l'on peut associer aux résultats de mesurage qu'elles fournissent.

Deux modes d'estimation de l'incertitude de mesure sont couramment utilisés dans le domaine des mesurages à l'air à l'émission. Ils sont décrits dans le rapport. Il apparait que la première approche, dite approche GUM, qui se base uniquement sur les caractéristiques métrologiques du système de mesurage, conduit à des résultats sous-estimés par rapport à la seconde approche basée sur les résultats d'essais interlaboratoires où le facteur « mise en œuvre de la méthode » apparait comme un contributeur majeur de l'incertitude de mesure.

Ainsi par exemple, la norme européenne pour la détermination de la concentration en masse de poussières (EN 13284-1), fait apparaître des incertitudes maximales de 30 % avec l'approche GUM à 10 mg/m03, alors que les essais de terrain auxquels ont participé 4 laboratoires, conduisent à une incertitude élargie de l'ordre de 50 %.

De façon assez générale les données issues de l'approche des essais interlaboratoires montre une variation importante de l'incertitude relative en fonction de la concentration. Ces résultats alertent sur le risque qu'il y aurait à maintenir le même niveau d'exigence en termes d'incertitude relative pour les SRM comme pour les AMS avec des Valeurs limites d'Emission plus faibles.

Dans une première partie, le présent rapport analyse, composé par composé, les capacités des AMS certifiés et des SRM. Une bonne part des AMS certifiés ont des limites de quantification faibles et leurs capacités devraient leur permettre de garder leur conformité à la NF EN 15267-3 pour des gammes plus faibles que celles qui sont aujourd'hui certifiées.

Nous voyons en revanche, à travers les résultats des essais interlaboratoires menés sur les SRM, que la performance de celles-ci, lorsqu'elles concernent les méthodes manuelles ou la méthode FID pour les méthodes automatiques, n'est pas meilleure que celle des AMS qu'ils sont sensés étalonner, ce qui nuit à la qualité des étalonnages des AMS (procédures QAL2) réalisés, une part de la variabilité de la SRM étant affectée à l'AMS.

Cette situation peu favorable peut être résolue dans certains cas en améliorant ou en substituant à la SRM une méthode alternative de référence (ARM) :

- Pour SO_2 il est possible d'opter pour une méthode alternative à l'EN 14791 (Détermination de la concentration massique du dioxyde de soufre - Méthode de référence) qui utilise un analyseur automatique : la TS 17021.
- Pour HCl et NH_3 il conviendrait d'opter pour une méthode alternative à celles décrites dans l'EN 1911 (Détermination de la concentration massique en chlorures gazeux, exprimée en HCl - Méthode de référence normalisée) et la norme NF X 43-303 (Détermination de l'ammoniac (NH_3)). L'EN TS 16429 (Prélèvement et détermination du chlorure d'hydrogène dans les conduits et les cheminées - Technique analytique infrarouge est parue. Par ailleurs, l'AFNOR a publié en 2018 la Pr XP X 443-322 sur le mesurage automatique de NH_3.

Cependant :

- Il n'y a guère d'issue pour les COVT où la méthode par FID est une référence utilisée depuis plusieurs dizaines d'années et il n'est pas certain que l'utilisation d'un autre indice, infra-rouge par exemple, limite l'incertitude.
- Pour les composés présents sous forme particulaire : poussières et HF et les autres composés où la SRM est manuelle, les seules voies d'amélioration identifiées sont l'augmentation sensible des volumes prélevés et l'amélioration des performances analytiques.

Notons que l'utilisation de méthodes alternatives automatiques ne peut être effective que si des constructeurs proposent des P-AMS (Systèmes de mesurage automatique portables) certifiés selon la NF EN 15367-4.

Comme l'incertitude associée à une concentration donnée devient plus importante - en valeur relative - lorsque les mesures approchent de zéro, les décideurs doivent être prudents en interprétant des résultats de contrôles réglementaires. La conformité d'une installation ou la précision d'un AMS seront difficiles à établir à des niveaux de VLE réduites, sans adaptation des règles de mise en œuvre des contrôles réglementaires et des procédures d'étalonnage QAL2 et de contrôle AST.

La seconde partie de l'étude, à travers l'examen d'une quarantaine de QAL2 réalisés en Europe, a permis le retour d'expérience suivant :

- Le test de variabilité QAL2, qui a pour objectif de s'assurer que la fidélité de l'AMS (en termes de répétabilité et de justesse) dans les conditions réelles de fonctionnement sur site permet de respecter le seuil d'incertitude réglementaire au niveau de la VLEj, n'est vraiment pertinent que si suffisamment de données au voisinage de la VLEj sont disponibles. Si lors du QAL2 il n'a pas été possible de faire varier les concentrations et que le niveau testé est resté faible, les écarts entre mesures AMS et SRM peuvent être importants en valeur relative (par exemple des écarts du même ordre de grandeur que la concentration mesurée), mais ces écarts resteront faibles en valeur absolue par rapport à la VLEj et le test de variabilité passera toujours. Nous n'avons pas l'assurance que l'incertitude maximale fixée par la réglementation soit respectée si le niveau de concentration en polluant venait à approcher la VLEj. C'est particulièrement le cas de nuages de points à un niveau de concentrations faibles. C'est la raison pour laquelle, dans le cas de concentrations inférieures à 30 % de la VLEj, le fascicule de documentation FD X 43-132 propose, pour déterminer la fonction d'étalonnage, de coupler les mesures obtenues avec celles résultant de la comparaison AMS/SRM lorsqu'un gaz d'étalonnage est injecté dans l'AMS au zéro et un autre à la concentration de la VLEj.

  Ainsi sera-t-on plus sûr de respecter l'incertitude requise au niveau de la VLEj et que l'AMS indique une valeur juste si le site devait émettre à ce niveau de concentration. Une procédure analogue (dite méthode C) est prévue dans la version révisée de la norme EN 14181 (décembre 2014). Notons toutefois que l'utilisation de gaz pour étalonnage ne permet pas d'améliorer l'incertitude à très basses concentrations où l'effet des interférents peut être conséquent.

  On trouvera en Annexe C une sélection de graphes présentant les mesurages [AMS ; SRM] lors d'étalonnages QAL2 et les droites d'étalonnage qui mettent visuellement en évidence la très grande augmentation de la différence de mesure entre AMS et SRM en valeur relative lorsque les concentrations sont très inférieures aux VLEj de l'IED.

- Les laboratoires utilisent déjà souvent des gaz d'étalonnage en combinaison avec des résultats de comparaisons (AMS/SRM), et parfois plus largement qu'il n'est permis par la norme EN 14181, par exemple à des concentrations bien au-delà de la VLEj. L'utilisation de gaz d'étalonnage a ses limites, principalement parce qu'ils peuvent ne pas exister à des concentrations très basses et que diluer le gaz d'étalonnage à un niveau de concentration ajouterait une source additionnelle d'incertitude. De plus, l'utilisation de matériaux de référence n'est pas toujours possible, par exemple pour l'étalonnage des poussières. Lorsque des matériaux de référence existent et que le niveau d'émissions est très bas par rapport à la VLE, une combinaison des résultats d'un nombre limité de mesurages (AMS/SRM) et des résultats d'ajustage de l'AMS par matériau de référence constitue une procédure acceptable pour obtenir une droite d'étalonnage réaliste (voir EN 14181 § 6.4.3 c). Cependant, l'utilisation de matériaux de référence seuls, qui était une pratique courante avant l'adoption de la norme EN 14181, n'est désormais plus acceptée par cette norme.

Enfin, le présent rapport, dans une troisième partie propose, dans la perspective d'un abaissement des valeurs limites d'émission souhaité par les autorités, et dans l'attente de nouvelles méthodes de référence véritablement adaptées en termes de justesse et fidélité, une adaptation des règles de mise en œuvre des contrôles réglementaires et des procédures d'étalonnage QAL2 et de contrôle AST. Ces nouvelles dispositions prennent en compte les retours d'expérience issus de la quarantaine de QAL2 européens étudiés ainsi que les constats de l'étude menée pour la DREAL Auvergne Rhône Alpes.

En accord avec le bureau de la qualité de l'air à la Direction Générale Energie et Climat du Ministère en charge de l'environnement, il a été décidé que la commission AFNOR X 43B dont l'INERIS assure la présidence, définirait, pour les composés faisant l'objet de valeurs limites d'émission à l'atmosphère des seuils :

- Un Seuil 1 à partir duquel les règles dans la durée et le nombre des essais à réaliser pour les contrôles réglementaires, les QAL2 ou AST devaient changer : pour les contrôles réglementaires : réalisation d'un mesurage de durée 3 heures au lieu de 3 fois 30 minutes pour les composés gazeux ou 60 minutes pour les composés particulaires. Pour les QAL2, réalisation d'un QAL2 à partir de 5 mesurages valides. Pour les AST, réalisation de 3 mesurages de 3h. Ces seuils 1 correspondent à des niveaux de concentrations pour lesquels le ratio VLE/LQ ne peut plus être atteint pour un prélèvement d'une heure.

- Un second Seuil 2, correspondant à celui à partir duquel l'exigence de l'IED (incertitude définie en %rel) commence à ne plus être respecté. Le niveau d'incertitude à ne pas dépasser à ce nouveau seuil de concentration et en deçà est exprimé en valeur absolue. Lorsque la Directive IED a défini des valeurs d'incertitude élargie à ne pas dépasser Uc rel, la valeur d'incertitude à ne pas dépasser pour un composé sera égale à : S2 x Uc rel. Pour les autres composés ne faisant pas encore l'objet d'exigence d'incertitude élargie, une valeur par consensus d'expert va être déterminée. Pour les méthodes de référence, un niveau d'incertitude élargie à ne pas dépasser pour des VLE inférieures à ce seuil 2 va être également défini.

Le descriptif des dispositions à prendre pour éviter les litiges sur les conformités de sites ou d'AMS entre laboratoires et exploitants, qui pourraient naître d'une qualité insuffisante des SRM actuelles, a été défini en commission Afnor X 43B et décrit dans le FD X 43-551 qui sera en début d'année 2020 converti en norme d'application obligatoire et remplacera l'actuel GA X 43-551 sur l'harmonisation des procédures normalisées en vue de leur mise en œuvre simultanée dont l'utilisation s'impose à l'ensemble des organismes de contrôle de par l'arrêté du 07 juillet 2009 définissant les méthodes de référence normalisées. La norme NF X 43-551 devrait être publiée en cours d'année 2020.

Pour citer ce document, utilisez le lien ci-après :

Institut national de l'environnement industriel et des risques, Surveillance des rejets à l'atmosphère : proposition de nouvelles dispositions pour les contrôles réglementaires dans la perspective d'une diminution des VLE., Verneuil-en-Halatte : *DRC-19-168319-00008B* -Ineris - 168319 - v2.017/12/2020.

Mots-clés :

Performance des SRM et des AMS
Limite de quantification
Incertitude de mesure
BREF
Abaissement des VLE

Le présent rapport annule et remplace la version précédente DRC-19-168319-00008A. Les modifications portent :

- sur une simplification du titre,

- les références aux auteurs en page 3 du rapport suscité,

- l'intégration, dans le § « Résumé », de la note qui était en page 3 du rapport suscité

- les limites de quantification de la méthode de référence pour le mercure (erreur de rapportage au chapitre 5.10 et en annexe E10).

GLOSSAIRE

AMS : Automated Measuring System ; dans le contexte de cette étude : système de mesurage installé à demeure sur site en vue d'une surveillance en continu des émissions ou d'un mesurage des paramètres périphériques (comme O_2, vapeur d'eau).

AST : Test de Surveillance Annuel ; quatrième niveau d'assurance qualité; procédure d'assurance qualité de l'AMS décrite dans la norme EN 14181.

Le contrôle AST est une procédure mise en œuvre annuellement pour déterminer si l'incertitude des valeurs mesurées à l'aide de l'AMS répond toujours au critère d'incertitude comme démontré lors du précédent étalonnage QAL2 et si la fonction d'étalonnage obtenue lors du précédent étalonnage QAL2 est toujours valide.

BAT : Best Available Techniques ou Meilleures Techniques Disponibles (MTD).

BATAEL : Best Available Techniques Associated Emission Level ; niveaux d'émission associés aux meilleures techniques disponibles.

BREF ou BAT reference document : Best Available Techniques REFerence document.

CIL : Comparaison Inter-Laboratoires.

EIPPCB : European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau (ou European IPPC Bureau) de la Commission Européenne.

GUM : Guide to the expression of Uncertainty in Measurement; voir ISO/IEC Guide 98-3 dans les référentiels normatifs ci-dessous.

mg/m_0^3 : mètres cubes exprimés aux conditions normales de température (273,15 K) et pression (101325 Pa). Selon les Annexes V et VI de l'IED, les concentrations doivent également être corrigées en fonction de la teneur en vapeur d'eau des effluents gazeux et pour une teneur normalisée en O_2 (6 % dans le cas des combustibles solides, 3 % dans le cas des installations de combustion autres que les turbines à gaz et les moteurs à gaz utilisant des combustibles liquides et gazeux et 15 % dans le cas des turbines à gaz et des moteurs à gaz).

IED : Industrial Emissions Directive, directive relative aux émissions industrielles, 2010/75/UE du 24 novembre 2010, fusion de 7 directives dont LCPD, WID et IPPCD, Integrated Pollution Prevention and Control Directive.

LCPD : Large Combustion Plants Directive, directive grandes installations de combustion, fusionnée avec 6 autres directives dont la WID et l'IPPCD dans l'IED en 2010.

LQ : limite de quantification.

P-AMS : Portable AMS ; utilisé pour appliquer une SRM automatique.

QAL1 : premier niveau d'assurance qualité ; procédure d'assurance qualité de l'AMS décrite dans la norme EN 14181.

La procédure consiste à vérifier que l'incertitude totale de l'AMS, calculée en effectuant de façon appropriée, la somme de toutes les composantes de l'incertitude associées aux caractéristiques de performance de l'AMS, n'excède pas 75 % du seuil d'incertitude requis par la réglementation[1].

QAL2 : second niveau d'assurance qualité ; procédure d'assurance qualité de l'AMS décrite dans la norme EN 14181.

L'étalonnage QAL2 est une procédure de détermination de la fonction d'étalonnage de l'AMS avec la SRM et un test de la variabilité des valeurs mesurées comparée à l'incertitude maximale admissible imposée par la législation[1].

---

[1] Selon la norme EN 14181: 2014, § 3.15, note 2 : *Dans certaines Directives UE, l'incertitude des valeurs mesurées par l'AMS est exprimée comme la moitié de la longueur de l'intervalle de confiance à 95 % en pourcentage P de la valeur limite : $\sigma_0 = P\ E\ /\ 1{,}96$.*
C'est le cas de la directive sur les Emissions Industrielles (IED) qui dans son Annexe VI, Partie 6, §. 1.3, donne, pour les mesures en continu requises pour l'incinération, les valeurs maximales de l'intervalle de confiance à 95 % au niveau des Valeurs Limites d'Emission journalières.

ROM : JRC Report Of Monitoring of emissions to air and water from IED installations ; rapport sur la surveillance des émissions atmosphériques et aqueuses des installations IED.

SRM : Standard Reference Method ; méthode de mesurage prescrite par la législation nationale ou européenne, appliquée par les laboratoires.

VLE : Valeur Limite d'Emission.

VLEj : Valeur Limite d'Emission journalière.

WID : Waste Incineration Directive, directive incinération, fusionnée avec 6 autres directives dont LCPD et IPPCD, dans l'IED en 2010.

REFERENTIELS NORMATIFS

EN 14181 : Emission de sources fixes - Assurance qualité des systèmes de mesurage automatiques.

EN 15267 : Qualité de l'air - Certification des systèmes de mesurage automatisés –

Partie 1 : principes généraux

Partie 2 : évaluation initiale du système de gestion de la qualité des fabricants d'AMS et surveillance après certification du procédé de fabrication

Partie 3 : spécifications de performance et procédures d'essai pour les systèmes de mesurage automatisés des émissions de sources fixes.

Cette norme vient en appui des exigences des Directives européennes, parmi lesquelles les Directives relatives à l'incinération et aux grandes installations de combustion, remplacées par la Directive IED (Directive sur les émissions industrielles).

EN ISO 14956 : Qualité de l'air - Evaluation de l'aptitude à l'emploi d'une procédure de mesurage par comparaison avec une incertitude de mesure requise.

ISO 11095 : Etalonnage linéaire utilisant des matériaux de référence.

ISO/IEC Guide 98-3 : Incertitude de mesure - Partie 3 : guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (GUM : 1995).

FD X 43-132 (guide d'application français) : Emission de sources fixes - Emissions de sources fixes - Assurance qualité des systèmes de mesure automatique - Application des normes NF EN 14181, NF EN 13284-2 et NF EN 14884.

NF T 90-210 (norme française) : Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire.

EN 14789 (O_2) : Émissions de sources fixes - Détermination de la concentration volumétrique en oxygène (O_2) - Méthode de référence : paramagnétisme.

EN 15058 (CO) : Émissions de sources fixes - Détermination de la concentration massique en monoxyde de carbone (CO) - Méthode de référence : spectrométrie infra-rouge non dispersive.

EN 14792 (NO_x) : Émissions de sources fixes - Détermination de la concentration massique en oxydes d'azote (NO_x) - Méthode de référence : chimiluminescence.

EN 12619 (COVT) : Émissions de sources fixes - Détermination de la concentration massique en carbone organique total - Méthode du détecteur continu à ionisation de flamme.

EN 13284-1 (Poussières) : Émissions de sources fixes - Détermination de la faible concentration en masse de poussières - Méthode gravimétrique manuelle.

EN 14791 (SO_2) : Émissions de sources fixes - Détermination de la concentration massique du dioxyde de soufre - Méthode de référence.

EN 1911 (HCl) : Émissions de sources fixes - Détermination de la concentration massique en chlorures gazeux, exprimée en HCl - Méthode de référence normalisée.

NF X 43-304 (HF) (norme française) : Émissions de sources fixes - Mesurage de la concentration en composés fluorés, exprimée en HF - Méthode manuelle.

NF X 43-303 (NH_3) (norme française) : Émissions de sources fixes - Détermination de l'ammoniac (NH_3).

EN 13211 (Hg) : Qualité de l'air - Émissions de sources fixes - Méthode manuelle de détermination de la concentration en mercure total.

NF X 43-329 (HAP) (Norme française) : Émissions de sources fixes - Prélèvement et mesurage d'hydrocarbures aromatiques polycycliques à l'émission.

FD X 43-135 : (Fascicule de documentation français) : Émissions de sources fixes — Adéquation et bonnes pratiques de mises en œuvre des méthodes de référence normalisées.

XP X 43-554 (Norme française) : Détermination des COV non méthaniques à partir des COVT et du méthane.

1. Contexte et Objectifs

La norme EN 14181 décrit les modalités métrologiques de la mise en œuvre de l'autosurveillance et notamment l'étape dite QAL 2 correspondant à l'étalonnage des systèmes de mesurage automatiques (AMS), et l'étape de l'AST correspondant à un test annuel du maintien de la validité de la fonction d'étalonnage et de la variabilité de l'AMS dans des limites définies. Dans un contexte d'abaissement des valeurs limites d'émission où il devient difficile de respecter les préconisations fixées dans cette norme, l'INERIS a été mobilisé dans deux études dont les enseignements ont permis d'identifier des évolutions possibles dans sa mise en œuvre.

Ainsi, en 2016, dans le cadre de la révision des BREF, plusieurs associations professionnelles, dont CEWEP (Confederation of European Waste-to-Energy Plants), ESWET (European Suppliers of Waste-to-Energy Technology) et FEAD (European Federation of Waste Management and Environmental Services), se sont interrogées sur l'aptitude des systèmes de mesurage automatisés en ligne (AMS) et des méthodes de mesurage de référence (SRM) présentes sur le marché à satisfaire de nouvelles exigences de caractérisation de niveaux d'émission de plus en plus réduits, notamment dans le domaine de l'incinération et des grandes installations de combustion. L'INERIS a alors examiné les retours d'expérience des organismes de contrôle européens pour les QAL 2 et AST dans le cadre d'une étude menée pour les exploitants européens d'ESWET (European Suppliers of Waste-to-Energy Technology).

Puis en 2018, l'INERIS a étudié les cas de QAL2 où les niveaux de concentrations sont très faibles et que les possibilités de faire varier les concentrations sont limitées, entraînant des difficultés de mise en œuvre. Cette étude a été conduite pour le Ministère de l'Environnement à partir des données du site de la société ADISSEO (Auvergne Rhone-Alpes) afin d'établir des préconisations sur la manière de procéder pour l'ensemble de la filière.

Les enseignements de ces deux études ont mis en évidence la nécessité, de définir des règles de mise en œuvre des contrôles réglementaires et des procédures d'étalonnage QAL2 et de contrôle AST, pour les installations assujetties à des valeurs limites d'émission faibles. Ces préconisations sont données en accord avec le bureau de la qualité de l'air à la Direction Générale Energie et Climat du Ministère en charge de l'environnement et ont été entérinées en commission AFNOR X 43B dans le fascicule de documentation FD X 43-551.

2. Structure du rapport

Après la comparaison de deux approches pour déterminer les incertitudes de mesure et la présentation de quelques critères de bonnes pratiques pour caractériser les capacités des systèmes de mesurage (chapitre 3), le rapport passe en revue (chapitre 4) la méthodologie utilisée pour caractériser les performances des AMS (instruments de mesurage en ligne chargés de l'autosurveillance) et des SRM (méthodes de mesurage de référence).

Une synthèse des caractéristiques de performance des SRM et AMS est proposée au chapitre 5 qui inclut l'analyse d'une quarantaine de contrôles QAL2 (procédure d'assurance qualité de l'AMS décrite dans la norme EN 14181) européens et des recommandations en résultant. Le rapport esquisse quelques perspectives d'évolution des SRM qui permettraient d'abaisser les niveaux d'incertitude actuels. Le chapitre 6 mentionne les principes de quelques méthodes qui devraient être plus performantes. Prenant acte que l'évolution vers de nouvelles méthodes de référence prendra quelques années, le chapitre 7 propose, pour la période à venir les dispositions pour la réalisation des contrôles réglementaires et contrôles QAL2/AST (test de surveillance annuelle) dans le cas de fixation de VLE par les autorités, sensiblement plus faibles que les valeurs limite d'émission (VLE) actuelles.

Une sélection de diagrammes issus de rapports d'étalonnage sur site (QAL2) illustre les incertitudes observées à des concentrations sensiblement inférieures aux valeurs limites d'émission journalière de l'IED (voir Annexe C). L'annexe E propose des fiches de synthèse des caractéristiques de performance des SRM et AMS.

3. Généralités sur les performances des méthodes de mesurage

La qualité des performances de mesurage tant des AMS que des SRM, se caractérise principalement sur la base :

- de l'incertitude de mesure au niveau de la VLEj,
- et du ratio entre VLE et limite de quantification.

L'exigence première pour les SRM est de pouvoir s'assurer que les mesures fournies, qui permettent entre autres de vérifier la conformité des installations aux VLE, sont entachées d'une incertitude « acceptable », et pour les AMS, que les mesures fournies corrigées par l'équation de la droite d'étalonnage sont en accord avec les exigences de valeur maximale d'incertitude fixées au niveau réglementaire. Pour une substance donnée, le niveau acceptable d'incertitude d'une SRM résulte de la nécessité que l'incertitude soit bien inférieure au seuil d'incertitude requis par la Directive pour les AMS. Il s'agit d'un prérequis mathématique pour pouvoir réaliser l'étalonnage des AMS par comparaison avec les SRM. La norme ISO 11095 « Etalonnage linéaire utilisant des matériaux de référence » sur laquelle est basée la norme EN 14181, suppose en effet qu'il n'y ait pas d'erreur dans les valeurs des matériaux de référence (dans le cas des étalonnages QAL2 , ce sont les SRM qui sont utilisées comme « matériaux de référence »), hypothèse jugée valide si l'incertitude du matériau de référence, donc de la SRM, est faible par rapport aux erreurs des valeurs mesurées de ces matériaux (c'est à dire les valeurs de l'AMS).

3.1 Généralités sur les méthodes d'estimation de l'incertitude

L'incertitude de mesure est un paramètre associé au résultat de mesurage qui caractérise la dispersion des valeurs qui pourraient être attribuées à la grandeur soumise au mesurage (quantité à mesurer : concentration, débit, etc.). Ce paramètre caractérise la qualité du système de mesurage utilisé pour déterminer le mesurande. Pour garantir cette qualité :

- la Commission européenne a fixé des incertitudes maximales pour les valeurs d'émissions mesurées par les installations pour contrôler et suivre leurs émissions atmosphériques, et a mandaté le CEN pour définir les différents niveaux d'assurance qualité nécessaires à l'atteinte de cet objectif (QAL1, QAL2, QAL3 et AST de la norme EN 14181) ;
- chaque SRM (Standard Reference Method) utilisée pour les mesures périodiques d'émissions provenant de sources fixes ou l'étalonnage des AMS (Automated Measuring Systems) doit, selon la norme qui la définit, répondre à l'objectif d'incertitude maximum fixé.

L'atteinte de ces objectifs doit être démontrée au niveau de valeur limite d'émission la plus basse s'appliquant à l'installation où la caractérisation a lieu.

3.1.1 Comment déterminer l'incertitude liée à un résultat de mesurage ?

Pour déterminer cette incertitude, une définition précise de la grandeur soumise à mesurage est nécessaire ainsi que la connaissance de tous les paramètres ayant une influence sur le résultat de mesurage.

Nous décrivons ci-après les 2 approches couramment utilisées pour évaluer l'incertitude de mesure dans le domaine du mesurage de sources fixes.

3.1.1.1 Approche fondée sur la loi de propagation de l'incertitude, décrite dans l'EN ISO 14956 ou l'ISO/IEC Guide 98-3 (GUM : Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure)

Cette approche est utilisée pour estimer l'incertitude de mesure de l'AMS.

La procédure d'évaluation de l'adéquation d'un AMS et de son exploitation est décrite dans les référentiels EN 15267-3[2] et EN ISO 14956[3] où une méthodologie est donnée pour calculer l'incertitude élargie (incertitude totale) des concentrations mesurées par l'AMS.

Cette approche de calcul de l'incertitude est mieux connue sous le nom d'approche GUM" (Guide to the expression of uncertainty in measurement), qui donne un calcul d'incertitude pour le système de mesurage spécifique.

Cette incertitude élargie est calculée en identifiant toutes les composantes qui influencent le mesurage (souvent appelé budget d'incertitude), et en quantifiant l'incertitude associée à chaque composante. Cette méthode inclut plusieurs sources d'incertitudes avec une grande plage de variation des facteurs d'influence, excluant toutefois le facteur humain, qui n'est pas pris en considération car elle exigerait des tests de mise en pratique par les utilisateurs (ce qui n'est pas possible, particulièrement en cas de certification).

La variabilité de l'équipement utilisé et du Système d'acquisition et de traitement des données (DAHS, Data Acquisition and Handling System), dans le cas des méthodes automatisées n'est pas non plus prise en compte.

Ainsi :

- l'incertitude est estimée seulement pour l'AMS étudié,
- les données sont enregistrées et traitées, mais la performance des AMS est évaluée seulement pour l'équipement de mesurage et de sa ligne de prélèvement associée lorsque le mesurage est extractif; en revanche, l'influence du système d'acquisition et de traitement n'est pas incluse dans le budget d'incertitude.

Le processus de certification décrit dans la série de normes EN 15267, comporte, dans sa partie 3, les conditions des tests (procédures, nombre de tests, niveaux de concentrations et valeurs des paramètres d'influence) afin de déterminer les caractéristiques de performance des AMS. Ces caractéristiques sont déterminées par un organisme de certification qui est indépendant de l'équipementier fournissant le système de mesurage.

L'approche GUM est mise en place durant la procédure de certification des AMS pour le contrôle QAL1 (Quality Assurance Level 1) afin de vérifier la conformité de l'AMS avec l'exigence réglementaire d'incertitude. Un calcul plus précis peut être effectué par le maître d'ouvrage de l'installation qui souhaite déterminer une estimation correspondant à son installation ou qui veut démontrer que - à la valeur limite d'émission requise – son AMS est apte à contrôler et mesurer les émissions atmosphériques avec le niveau d'incertitude fixé par l'IED.

Cette procédure GUM est également utilisée par les laboratoires de contrôle participant aux mesurages périodiques qui, dans leur processus d'accréditation continue, doivent estimer l'incertitude associée à leurs résultats lorsqu'ils utilisent une SRM, et doivent démontrer la conformité de leur mise en place de la SRM pour les critères d'incertitude définis dans les méthodes de référence (SRM) qu'ils utilisent pour les mesurages périodiques et pour l'étalonnage QAL2.

Le respect des objectifs d'incertitude pour les AMS et les SRM doit être démontré au niveau de la plus basse valeur limite d'émission qui s'applique à l'installation où la caractérisation a lieu.

Équation de modélisation

La première étape consiste à déterminer l'équation de modélisation. L'équation de modélisation décrit la relation mathématique entre le mesurande (la concentration du polluant considéré) et tous les paramètres ayant une influence sur le résultat de mesurage.

---

[2] EN 15267-3 " Qualité de l'air - Certification des systèmes de mesurage automatisés - Partie 3 : spécifications de performance et procédures d'essai pour systèmes de mesurage automatisés des émissions de sources fixes" : définit les critères de performance et les procédures d'essai pour les systèmes de mesurage automatisés des émissions de sources fixes

[3] EN ISO 14956 "Qualité de l'air - Évaluation de l'aptitude à l'emploi d'une procédure de mesurage par comparaison avec une incertitude de mesure requise" définit les procédures pour déterminer l'incertitude de mesurage d'un résultat individuel de mesurage en utilisant les caractéristiques de performance pertinentes de la méthode de mesurage et pour vérifier la conformité avec les exigences de la tâche de mesurage

La fonction de modélisation est utilisée pour calculer le résultat d'un mesurage sur la base des valeurs des grandeurs d'entrée, et pour obtenir l'incertitude-type composée du résultat de mesurage par l'application de la loi de propagation de l'incertitude.

L'équation de modélisation relative à la concentration volumique en polluant C_{polluant} peut généralement être exprimée comme une somme de contributions individuelles C_i, tel que donnée par la Formule (1) :

$$C_{\text{polluant}} = \sum_{i=1}^{N} C_i \tag{1}$$

Les contributions individuelles C_i représentent la concentration volumique indiquée par l'analyseur et les corrections liées aux biais dus aux caractéristiques de performance de l'analyseur et aux grandeurs d'influence.

Le processus de certification décrit par les normes de la série EN 15267 fournit les modalités de détermination des caractéristiques des systèmes de mesurage automatiques. Ces caractéristiques sont déterminées par un organisme accrédité indépendant du fabricant du système de mesurage. Les caractéristiques usuelles déterminées sont indiquées dans le tableau ci-après.

Tableau 1: Contributions Ci à l'incertitude de mesure

Caractéristiques de performance	**Symbole** C_i	**Incertitude-type** u_i
Concentration volumique indiquée par l'analyseur	C_{lue}	u_{lue}
Répétabilité	C_{r}	$u_{\text{r}} = s_{\text{r}}$
Écart de linéarité	C_{lin}	u_{lin}
Dérive au zéro	$C_{\text{d,z}}$	$u_{\text{d,z}}$
Dérive au point d'échelle	$C_{\text{d,s}}$	$u_{\text{d,s}}$
Sensibilité croisée (interférence)	C_{i}	u_{i}
Influence de la température ambiante au point d'échelle	C_{ta}	u_{ta}
Influence de la pression atmosphérique au point d'échelle	C_{pa}	u_{pa}
Influence de la pression de l'échantillon de gaz	C_{p}	u_{p}
Influence du débit de l'échantillon de gaz	C_{d}	u_{d}
Influence de la tension d'alimentation	C_{v}	u_{v}
Ajustage (gaz pour étalonnage)	C_{ajust}	u_{ajust}

<u>Incertitude-type composée</u>

L'incertitude-type composée $u_{\text{c}}\left(C_{\text{polluant}}\right)$ de la concentration en polluant C_{polluant} est obtenue en appliquant la loi de propagation de l'incertitude à la Formule (1), ce qui conduit à une somme quadratique (somme des carrés) des incertitudes-types u_i énumérées dans le Tableau 1.

$$\begin{aligned} u_{\text{c}}\left(C_{\text{polluant}}\right) &= \sqrt{\sum_{i=1}^{N}\left[\left(\frac{\partial C_{\text{polluant}}}{\partial C_i}\right)^2 u^2\left(C_i\right)\right]} \\ &= \sqrt{\sum_{i=1}^{N} u^2\left(C_i\right)} \\ &= \sqrt{\sum_{i=1}^{N} u_i^2} \end{aligned} \tag{2}$$

Les contributions à l'incertitude u_i sont quantifiées sur la base des caractéristiques de performance du système de mesurage, des données issues de la dispersion de mesurages répétés, des données décrivant la gamme des grandeurs d'influence ou des données fournies dans les certificats d'étalonnage.

Incertitude élargie

En général, l'incertitude associée au résultat du mesurage est exprimée sous forme d'une incertitude élargie qui correspond à l'incertitude-type composée multipliée par un facteur d'élargissement k. La valeur du facteur d'élargissement est choisie sur la base du niveau de confiance requis pour l'intervalle $C_{\text{polluant}} - U(C_{\text{polluant}})$ à $C_{\text{polluant}} + U(C_{\text{polluant}})$.

On peut supposer dans la plupart des cas que l'utilisation d'un facteur k = 2,0 fournit un intervalle ayant un niveau de confiance d'environ 95 % (NB : c'est approximativement 2 fois l'écart-type de dispersion correspond à un demi-intervalle de confiance à 95,45 % dans le cas d'une distribution normale des mesures).

L'incertitude élargie $U(C_{\text{polluant}})$ de la concentration volumique en polluant C_{polluant} est alors déterminée à l'aide de la Formule (3) :

$$U(C_{\text{polluant}}) = 2\, u_{\text{c}}(C_{\text{polluant}}) \tag{3}$$

3.1.1.2 Approche fondée sur les comparaisons interlaboratoires décrite dans l'ISO 5725 (performance d'une méthode) et dans la EN 17043 et ISO 13528 (essais d'aptitude des laboratoires)

Une comparaison interlaboratoires consiste en la mise en œuvre simultanée, par les participants, de systèmes de mesurage conformes aux normes des méthodes de référence SRM.

Dans la mesure du possible les comparaisons doivent être réalisées sur des matrices les plus représentatives possibles de celles rencontrées sur site. Des gaz à différents niveaux de concentration sont fournis pour obtenir une estimation de l'incertitude à différentes concentrations.

Les participants doivent généralement mettre en œuvre simultanément deux systèmes de mesurage pour déterminer leur variance intra-laboratoire puis la moyenne de variance de répétabilité des participants. La répétabilité et les variations interlaboratoires sont combinées pour déterminer la variance de reproductibilité à partir de laquelle est estimée l'incertitude véritable des résultats obtenus avec la SRM.

La participation simultanée de plusieurs organismes permet aussi de déterminer la variance de reproductibilité $S_{Rj}{}^2$ de la méthode de mesurage pour un niveau de concentration j, à partir de la variance de répétabilité $S_{rj}{}^2$ et interlaboratoires $S_{Lj}{}^2$. Lors de comparaisons interlaboratoires elles sont déterminées par une estimation robuste en suivant la procédure décrite dans la norme ISO 5725-5.

$$S_{Rj}{}^2 = S_{rj}{}^2 + S_{Lj}{}^2 \tag{4}$$

L'incertitude élargie de mesure U, estimée à partir de la variance de reproductibilité au niveau de concentration j, est donnée par l'équation (5) :

$$U = t_{1-\frac{\alpha}{2}} \times S_{Rj} \tag{5}$$

où $t_{1-\frac{\alpha}{2}}$ est le fractile d'ordre $\left(1-\frac{\alpha}{2}\right)$ de la loi de Student à (p-1) degrés de liberté ; on prend α = 0,05 pour un intervalle de confiance à 95%.

3.1.2 Complémentarité des approches

L'approche CIL est un complément nécessaire à l'approche GUM :

Tableau 2 : Complémentarité des approches d'estimation des incertitudes

	GUM	CIL
S'applique à	Un système de mesurage répondant à la fois, aux exigences d'incertitude des méthodes de référence (SRM) ou à utiliser pour les appareils d'auto-surveillance (AMS). S'applique à toute concentration	Plusieurs systèmes de mesurage répondant aux exigences d'incertitude des méthodes de référence (SRM), mis en œuvre en parallèle par plusieurs laboratoires de contrôle. Pourrait être appliquée aussi aux AMS, même si cela n'a pas été le cas jusqu'à maintenant. S'applique à toute concentration
Méthode	"Somme quadratique" d'une liste d'incertitudes type (ou somme des variances) associées aux performances métrologiques et aux paramètres d'influence, en appliquant des plages de variation standards de différents facteurs (voltage, …). Voir EN 15267-3 et EN ISO14956	Dispersion des valeurs mesurées obtenues par différents systèmes de mesurage et équipes accréditées travaillant sur le même gaz. Voir ISO 5725
Couverture des incertitudes	N'inclut pas certaines incertitudes dues à l'échantillonnage, au DAHS (Data acquisition and Handling System) ou celles dues à des facteurs humains. Pour l'AMS elle n'inclut pas non plus l'incertitude de la SRM utilisée pour l'étalonnage de l'AMS.	Inclut toutes les sources d'incertitude mais ne couvre pas l'ensemble de la plage de variation des facteurs couverts par l'approche GUM.
Avantages	Possibilité de voir l'influence relative des différentes composantes de l'incertitude type combinée.	Fournit une valeur globale d'incertitude. Prend en compte l'influence des facteurs humains, de l'utilisation d'équipements de mesurage différents, et des systèmes d'acquisition et de traitement de l'information (DAHS, Data Acquisition and Handling System).
Limites	Ne prend pas en compte les incertitudes dues au facteur humain, à la variabilité des équipements utilisés et au système d'acquisition et de traitement de l'information et, pour les AMS, à l'incertitude de la SRM utilisée pour l'étalonnage de l'AMS. Il faut modéliser le mesurage pour identifier les paramètres d'influence sur le mesurage et la relation entre ces paramètres et le mesurande. Il est nécessaire de pouvoir quantifier les caractéristiques de performance, y compris l'effet des facteurs d'influence.	La disponibilité des CIL sur des matrices représentatives sur tous les paramètres (une vraie matrice avec des conditions chaudes et humides est fortement recommandée). Il n'est pas possible de quantifier la contribution individuelle de chaque paramètre d'influence ou des caractéristiques métrologiques
Résultats	Fournit souvent des valeurs d'incertitude basses en comparaison de celles obtenues par l'approche des CIL.	Montre des valeurs d'incertitude nettement plus élevées que celles déterminées par la méthode GUM (lorsque les CIL sont effectuées sur de véritables fumées).

Commentaires sur l'approche fondée sur la loi de propagation de l'incertitude (GUM)

L'approche décrite par le GUM, qui consiste à exploiter les résultats de caractérisation d'un système de mesurage unique, ne prend pas en compte la composante « main d'œuvre », c'est-à-dire la variabilité liée à une mise en œuvre par différentes personnes ou différentes équipes de la même méthode. Ceci conduit à minimiser l'incertitude dans le cas d'un processus où plusieurs équipes sont susceptibles d'intervenir et pourrait conduire, dans certains cas limites, à invalider à tort un AMS (exemple d'un AST réalisé par autre organisme que celui ayant réalisé le QAL2).

Cette approche GUM de calcul d'incertitude est systématiquement appliquée pour les AMS lors du QAL1 ainsi que pour les méthodes de référence (SRM). Dans le cas de méthodes de mesurage SRM « automatiques » (appelées P-AMS), c'est-à-dire effectuées avec un analyseur (cas pour O_2, CO, NO_x, COVT), les caractéristiques de performance considérées sont sensiblement les mêmes que pour les AMS, listées dans le Tableau 1 mais les critères de performance précisés dans les normes décrivant la méthode de mesurage ou dans la norme EN 15267-4 sont plus exigeants que ceux applicables aux AMS (EN 15267-3). Dans le cas des méthodes de mesurage SRM « manuelles », c'est-à-dire impliquant un prélèvement sur un support de piégeage spécifique analysé en différé par un laboratoire d'analyse (cas pour les poussières, HCl, HF, NH_3, SO_2, Hg, HAP, dioxines-furanes, PCB), les caractéristiques de performances prises en compte sont celles des équipements permettant de déterminer le volume de gaz prélevé, et celles de l'analyse.

Pour les AMS, le calcul d'incertitude est effectué par les organismes de certification alors qu'ils ne connaissent pas le site sur lequel l'AMS sera installé (QAL1). Les domaines de variation de facteurs d'influence sont donc maximalisés ainsi que l'incertitude qui en résulte et qui apparaît dans les certificats des appareils (cf. tableau de variation par défaut des paramètres d'influence de la norme EN ISO 14956). Sur un site donné les domaines de variation de facteurs d'influence pourraient être plus limités (par exemple concernant les variations de température ambiante, de tension d'alimentation, d'interférents présents), ce qui réduira l'incertitude déterminée.

Dans le cas des méthodes de mesurage de référence, le laboratoire peut éventuellement affiner les plages de variation des paramètres d'influence selon le site d'intervention, lorsqu'ils sont connus.

Approche fondée sur des comparaisons interlaboratoires (CILs)

Cette approche n'est en pratique mise en œuvre que pour les SRM.

L'approche interlaboratoires, par définition, prend en compte la variabilité des équipes intervenant et la variabilité des équipements utilisés. Ces derniers doivent individuellement être conformes aux seuils fixés dans les normes décrivant la méthode de mesurage comme indiqué précédemment. Mais dans la plage de conformité, les performances et les sensibilités aux paramètres d'influence peuvent différer d'un équipement à l'autre, ce qui augmente la variabilité interlaboratoires.

En revanche, lors des comparaisons interlaboratoires, les facteurs d'influence ne varient pas tous ou varient dans une plage plus faible que les domaines de variation par défaut mentionnés dans la norme EN ISO 14956 (approche GUM) et appliqués lors de la certification, ce qui minore l'incertitude par rapport à un calcul avec des plages de variation relativement larges.

Dans la pratique, les composantes d'incertitude liées aux « matériels » différents utilisés par les participants, et à la « main d'œuvre » étant très influentes, les incertitudes estimées à partir de la variance de reproductibilité des comparaisons interlaboratoires sont généralement plus élevées que celles fournies par l'approche GUM, comme le montrent les fiches établies par substance (cf. § 5 et Annexe E).

3.1.3 Pratiques des organismes de contrôle dans la fourniture des incertitudes dans leurs rapports d'essais

La quasi-totalité des organismes de contrôle (laboratoires) font apparaître des incertitudes calculées par budget d'incertitude GUM (c'est-à-dire en combinant les incertitudes associées aux différents paramètres d'influence et aux performances de la méthode) dans leurs rapports d'essais. Ils n'incluent donc pas l'effet lié au DAHS (Data Acquisition and Handling System), aux différences entre les matériels et à la main d'œuvre dans leur estimation, ce qui conduit souvent à une sous-estimation importante de l'incertitude affichée en regard de l'incertitude réelle. Certains organismes de contrôle proposent un calcul réalisé pour chaque résultat de concentration et pour chaque paramètre mesuré. D'autres font apparaître des tableaux d'incertitude pour le domaine de concentration couvert.

Certains rares organismes de contrôle font apparaître des tableaux d'estimation d'incertitude en fonction du niveau de concentration résultant de comparaisons interlaboratoires liées à la validation d'une norme européenne ou de comparaisons interlaboratoires auxquels ils ont pu prendre part, organisés par exemple par l'INERIS (F), le TNO (NL) ou le HLUG (D).

Ces niveaux d'incertitude sont sensiblement plus importants que ceux obtenus par budget d'incertitude (GUM), ce qui explique que ce sont plutôt ces derniers qui sont fournis au client dans les rapports des laboratoires.

Enfin, remarquons que la philosophie de ces différentes comparaisons interlaboratoires diffère d'un pays à l'autre. Le banc d'essai utilisé à l'INERIS génère des effluents réels chauds, humides, dopés des constituants qui font l'objet de la campagne. La dispersion des résultats des laboratoires et donc les incertitudes estimées qui en résultent, sont plus importantes que celles obtenues sur des bancs tels que celui du TNO ou du HLUG où les composés à mesurer sont générés souvent seuls dans de l'air, ce qui occulte notamment l'effet de certains interférents, à une température proche de l'ambiance supprimant par exemple le risque de condensation lors du prélèvement et donc de pertes pour certains composés.

3.1.4 Qualité des données fournies par les exploitants aux autorités

Nous savons aisément déterminer l'incertitude liée à une mesure individuelle fournie par un AMS. L'approche GUM permet de vérifier que celle-ci est inférieure à 75 % du niveau d'incertitude maximal requis par l'IED au niveau des VLEj actuelles. La norme EN 15267-3 requiert en effet qu'une marge d'au moins 25 % de l'incertitude maximale admise soit allouée aux contributions à l'incertitude des systèmes de mesurage périphériques du site (pression, température, détermination de la teneur en vapeur d'eau et d'oxygène, dont les résultats sont utilisés pour passer d'une concentration exprimée aux conditions réelles à des concentrations exprimées dans les conditions de référence) et à la prise en compte des conditions de mise en place de l'AMS sur le site (par exemple, pour les poussières, au fait que le mesurage soit fait en un point ou zone limitée dans la section de mesurage).

L'étalonnage QAL2 vient en principe globalement valider que ce niveau est respecté au niveau de la VLEj dans des conditions de fonctionnement sur site. Mais les essais interlaboratoires menés sur des systèmes de mesurage analogues mis en œuvre par les laboratoires de contrôles (lorsque la SRM est une méthode automatique) montrent que l'incertitude peut croître fortement, en valeur relative, lorsque le niveau de concentration décroit (cf. exemple ci-après pour CO).

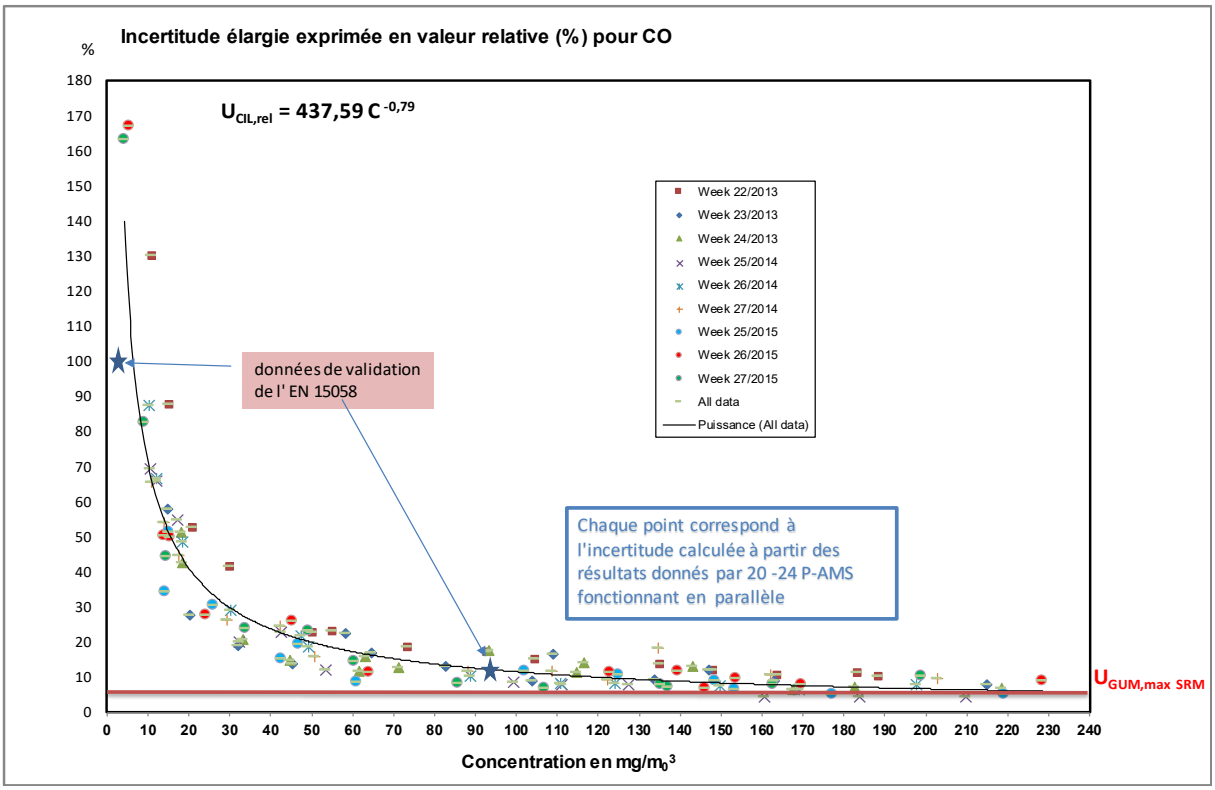


Figure 1 : Evolution de l'incertitude élargie relative en fonction de la concentration. Exemples du CO (9 comparaisons interlaboratoires organisées par l'INERIS entre 2013 et 2015).

Note : Les résultats montrés sur la Figure 1 résultent des comparaisons interlaboratoires de l'INERIS. Lors de chacune des 9 semaines, de 10 à 12 laboratoires différents ont mis en place entre 20 et 24 équipements différents de SRM à diverses concentrations. Chaque point sur la figure correspond à la moyenne des incertitudes élargies relatives obtenues par ces 20 à 24 SRM. Lorsque la concentration diminue, l'incertitude relative augmente. La ligne rouge horizontale rappelle l'incertitude relative maximale requise par la norme pour la SRM pour le CO (EN 15058).

Puisque les niveaux de concentrations fournis par les AMS sur un site sont le plus souvent inférieurs à la VLEj, il en résulte que chaque mesure individuelle peut être entachée d'une incertitude sensiblement plus forte en valeur relative que le niveau requis par l'IED au niveau de la VLEj (l'exemple ci-dessus montre qu'à 10 mg/m_0^3 l'incertitude relative est presque 4 fois plus forte qu'à la VLEj de 50 mg/m_0^3).

Nous savons cependant que l'incertitude liée à une mesure individuelle ne prend pas en compte dans les opérations d'étalonnage QAL2 :

- la variabilité « intralaboratoire » de « l'organisme de contrôle » qui a réalisé l'étalonnage sur site (estimée lors des CIL par la variance intralaboratoire), et la variabilité interlaboratoires, soit la variabilité entre les laboratoires,
- le biais éventuel lié à l'acheminement des données de l'AMS à la centrale d'acquisition,
- l'incertitude liée au traitement des données (corrections éventuelles d'humidité, de température et pression et correction d'oxygène avec des données non toujours étalonnées).

Il convient de signaler aussi que pour certaines substances non suivies en continu par un AMS, les valeurs transmises par l'exploitant aux autorités ne résultent que d'une ou deux mesures ponctuelles obtenues avec la SRM en cours d'année. Dans ces conditions, il est difficile de qualifier leur représentativité temporelle et donc de prendre en compte son impact dans l'incertitude de mesure associée.

En conclusion, à cause de la sous-estimation du nombre de facteurs d'incertitude, il convient de prendre avec une très grande prudence les données très inférieures aux VLE rapportées par les exploitants aux autorités lorsqu'on cherche à établir de nouvelles limites, qu'elles soient issues d'une autosurveillance ou de mesures réalisées par un laboratoire de contrôle. Il convient d'être particulièrement prudent lorsque les données d'exploitation sont très basses, puisque l'incertitude qui leur est associée n'est pas communément connue et rapportée.

3.2 Généralités sur la détermination des limites de quantification

Il existe différentes définitions de la Limite de Quantification (LQ) d'une méthode. Elles ne sont pas toutes absolument identiques, mais on peut retenir que la LQ correspond à la plus petite valeur d'un mesurande pouvant être déterminée quantitativement dans des conditions de mesurage définies, avec une incertitude définie.

3.2.1 Cas des méthodes manuelles (SRM)

Pour les méthodes manuelles, la Limite de Quantification (LQ) de la méthode est calculée à partir de la LQ de la partie analyse (notée $LQ_{analyse}$) divisée par le volume V de gaz prélevé, exprimé dans les conditions de la VLE.

$$LQ = \frac{LQ_{analyse}}{V} \qquad (6)$$

La LQ de mesurage peut donc être abaissée en augmentant le volume de gaz prélevé, ce qui implique souvent d'allonger la durée de prélèvement.

Une valeur présupposée de la limite de quantification analytique peut être déterminée en appliquant la formule :

$$LQ_{analyse} = 10 \times Sr_0 + C_{moy,blanc} \qquad (7)$$

où Sr_0 est l'écart-type de dispersion des valeurs du blanc et $C_{moy,blanc}$ la moyenne des valeurs de blanc.

Dans la majorité des cas, $C_{moy,blanc}$ est négligeable par rapport à $10 \times Sr_0$, ce qui conduit à :

$$LQ_{analyse} = 10 \times Sr_0 \qquad (8)$$

3.2.2 Cas des méthodes automatiques (SRM et AMS)

Pour les méthodes automatiques, les LQ sont déterminées en suivant les prescriptions de la norme EN 15267-3 ou 4, à savoir :

$$LQ = 4 \times Sr_0 \quad (9)$$

où Sr_0 est l'écart-type de répétabilité des mesures à zéro.

3.3 Quelques bonnes pratiques

3.3.1 Incertitude fixée à la LQ

La norme NF T 90-210, préconise après avoir réalisé une estimation de la LQ selon ce qui est décrit au § 3.2.1, de s'assurer qu'à ce niveau de concentration, la LQ estimée ± 2. Sr_0 est comprise dans un intervalle [LQ ± 60 % LQ]. La valeur de 60 % a été définie par convention dans cette norme. Si tel n'est pas le cas, la LQ retenue est le niveau de concentration à partir duquel cette exigence d'avoir une incertitude inférieure ou égale à 60 % est vérifiée.

Certaines normes européennes décrivant des méthodes choisies comme méthode de référence dans le domaine des mesurages d'émissions atmosphériques font référence à une norme d'analyse dans l'eau car en effet beaucoup de substances gazeuses sont piégées dans des solutions aqueuses. Il est donc possible que cette procédure NF T 90-210 soit suivie pour l'étape d'analyse des échantillons par certains laboratoires.

3.3.2 Ratio VLE/LQ minimal

<u>Ratio mini VLE/LQ pour AMS</u>

Il convient que la borne inférieure de la plage des BATAEL fournie dans les BREF soit au moins égale à la LQ, ce qui garantit qu'à ce niveau de concentration, il peut être associé une incertitude de mesure.

Puisque l'incertitude de mesure est en général élevée au niveau de la LQ, les bonnes pratiques veulent qu'on fixe un ratio minimum entre VLE et LQ.

Dans le tableau 1, c'est un facteur minimum de 5 qui est utilisé.

En France, un ratio VLE/LQ minimum de 10 est aussi exigé pour les SRM (cf. paragraphe suivant).

<u>Ratio mini VLE/LQ pour SRM</u>

Comme pour les AMS, il convient que les SRM aient des LQ suffisamment plus faibles que les VLEj des sites où elles sont mises en œuvre.

Aucun ratio mini VLE/LQ n'est prescrit au niveau européen, mais un ratio minimum de 10 entre la VLE et la valeur du blanc de site est couramment utilisé, correspondant souvent au niveau de l'exigence.

Pour les SRM « manuelles », une bonne pratique qui pourrait être introduite lors de la révision des normes européennes serait que la durée de prélèvement ou l'utilisation de la technique analytique permettent de répondre aux exigences réglementaires qui consistent à atteindre une LQ inférieure à 10 % de la VLE (il est considéré qu'un ratio VLE/LQ > 10 permet de disposer d'une incertitude de mesure acceptable au niveau de la VLEj) pour le mesurande visé (qui peut être un composé individuel ou une somme de composés).

Note : Dans le cas d'une méthode manuelle pour laquelle la concentration résulte d'une somme de concentrations issues de différentes phases (par exemple dans le cas de HF avec une phase particulaire et gazeuse), issues de plusieurs compartiments ou supports de piégeage (cas des poussières avec des poussières piégées sur le filtre et dans la solution de rinçage de la sonde), et/ou issues de différents composés (exemple HAP, métaux, dioxines), c'est la somme des LQ exprimées en concentration, dans les mêmes unités que la VLE, et calculées pour chaque phase/support et/ou composé, qui doit être inférieure à 10 % de la VLE.

L'exigence : LQ < 10 % VLEj, imposée dans la réglementation française, si elle se généralise, va conduire à un accroissement de la durée de chaque mesurage, ce qui pourrait avoir un impact sur le coût des contrôles réglementaires si le nombre des mesurages n'est pas réduit.

Comme cela a déjà été vu pour les méthodes « automatiques », la LQ est égale à 4 fois l'écart-type de répétabilité à zéro. Elle est donc liée à la performance de l'équipement mis en œuvre, qui doit être sélectionné en conséquence.

3.3.3 Umax SRM << Umax AMS

Pour s'assurer que le contrôle de conformité est réalisé avec une qualité suffisante, la Directive IED fixe des seuils d'incertitude réglementaires pour les valeurs lues par les AMS, tenant compte de ce que la technologie des AMS disponibles permet. Ils sont rappelés dans le Tableau 3.

A noter que la norme EN 14181 (version 2014) impose que les AMS soient certifiés conformément aux normes EN 15267-1, 2, 3. La partie 3 de la norme recommande que l'incertitude de l'AMS soit même **au moins 25 % inférieure à l'incertitude maximale admissible. Ce 25 % correspond** à l'incertitude due à la correction des données qui doit être exprimée dans les mêmes conditions que celles de la VLE (correction d'O_2 et le cas échéant de vapeur d'eau).

Tableau 3 : Seuils d'incertitude requis par la réglementation pour l'autosurveillance des émissions à l'atmosphère (IED Annexe VI, Partie 6, 1.3)

	Incertitudes relatives élargies ou demi-intervalles de confiance imposés aux AMS par la directive IED $U_{IED,max\ AMS}$
CO – Monoxyde de carbone	10 %
SO_2 – Dioxyde de soufre	20 %
NO_x – Oxydes d'azote	20 %
Poussières	30 %
COVT – Composés organiques volatils totaux	30 %
HF – Acide fluorhydrique	40 %
HCl – Acide chlorhydrique	40 %

Des niveaux maximaux d'incertitude pour d'autres composés ont été fixés dans des textes réglementaires nationaux. C'est le cas dans la réglementation française pour NH_3 : arrêté du 03 Août 2010 sur l'incinération et co-incinération qui impose un seuil d'incertitude de 40 % pour une VLEj de 30 mg/m_0^3.

On constate que **la Directive ne fixe pas de seuil d'incertitude de mesure pour les mesurages périphériques d'O_2 et de vapeur d'eau** (ces composés n'étant pas des composés polluants). Néanmoins, ces mesures sont nécessaires pour exprimer les résultats dans les mêmes conditions que les VLE, c'est-à-dire à une teneur en O_2 de référence, et sur gaz sec dans le cas où le principe de mesurage de l'AMS conduit à une mesure sur gaz humide. Leurs incertitudes respectives contribuent donc à l'incertitude associée à la concentration exprimée dans les conditions de référence du site.

La version 2014 de la norme EN 14181 précise que les AMS mesurant l'O_2 et la vapeur d'eau peuvent être étalonnés à l'aide de mesurages en parallèle AMS/SRM comme les autres composés, mais sans préciser les niveaux d'incertitude et les valeurs à considérer comme « VLE » pour le test de variabilité.

En France, le guide FD X 43-132 d'application de la NF EN 14181 recommande d'utiliser des AMS mesurant l'O_2 dont l'incertitude de mesure à la valeur de référence du site n'excède pas 15 %, et des AMS mesurant la vapeur d'eau dont l'incertitude de mesure ne dépasse pas 30% sur le domaine de concentration couvert. L'Annexe D détermine l'impact sur l'incertitude de la correction d'une mesure d'un gaz humide à un gaz sec et de la correction de la teneur réelle en oxygène à une teneur en oxygène de référence.

<u>Quelle incertitude requérir pour les SRM réalisant des contrôles ponctuels ou servant à étalonner les AMS ?</u>

Il convient de rappeler que la norme EN 14181 a été élaborée à partir de la norme ISO 11095 qui a recours aux SRM pour étalonner les AMS. Pour être pertinent et efficace, il est souligné que les opérations d'étalonnage du QAL2 exigent les prérequis suivants :

- disposer de la possibilité d'obtenir des données sur toute la plage de l'AMS,

- l'incertitude de la SRM doit être sensiblement plus faible que celle de l'AMS[4].

Malheureusement la première condition n'est pas toujours respectée, ce qui a conduit le FD X 43-132 à permettre l'utilisation combinée de données de comparaison AMS/SRM et celles de l'injection de gaz pour étalonnage au zéro, et lorsque le niveau de concentration ne peut pas varier et reste à un niveau faible, également à un point d'échelle (concentration différente de 0), pour obtenir une droite d'étalonnage de l'AMS qui ait du sens.

Pour la seconde condition, prenant en considération que bien souvent le matériel de mesurage pour les AMS et les SRM ne sont pas très différents, il est apparu pertinent en France, de recommander que les SRM aient une incertitude de mesure ne dépassant pas 50 % de celle imposée aux AMS. Cependant ce principe n'est pas toujours respecté : Les normes décrivant les méthodes de référence fixent des limites d'incertitude qui peuvent être supérieures à cet objectif (cf. Tableau 5) y compris pour des VLE correspondant aux niveaux de concentration requis pour les anciennes directives européennes LCP et WI (et repris dans l'IED, Annexes V et VI).

Les comparaisons interlaboratoires organisées par exemple en France à l'adresse des laboratoires de contrôles réalisant l'étalonnage des AMS et le contrôle périodique des rejets à l'atmosphère des installations, ou la mise en œuvre des essais interlaboratoires organisés par le CEN pour la validation des référentiels normatifs, montrent que pour certains composés, **il n'est pas possible avec les méthodes et équipements disponibles aujourd'hui, d'abaisser les incertitudes de mesure au niveau de cet objectif de 50 % de l'incertitude imposée aux AMS quand ils doivent respecter les VLE imposées par les anciennes directives européennes LCP et WI (reprises dans l'IED). Même lorsque les SRM permettent d'atteindre les incertitudes relatives de mesure requises au niveau des VLEj, elles ne les respectent plus à des niveaux de concentration plus faibles (cf. graphes et tableaux des fiches de synthèse fournies en Annexe E et au § 5**).

Tableau 4 : Objectifs d'incertitudes pour les SRM

	Objectifs d'incertitudes pour SRM : 50 % de l'incertitude requise pour la valeur étalonnée au niveau de la VLE, fournie par les AMS	Incertitude requise par les normes européennes à la VLE, ou valeur de référence (O_2) / niveau de concentration pour vapeur d'eau
CO	± 5 %	± 6 % (EN 15058)
SO_2	± 10 %	± 20 % (EN 14791)
NO_x	± 10 %	± 10 % (EN 14792)
Poussières	± 15 %	± 20 % (projet de révision prEN13284-1)
COVT, CH_4	± 15 %	± 15 % (XP X 43-554)
HF	± 20 %	-
HCl	± 20 %	± 30 % (EN 1911)
Vapeur d'eau	-	± 20 % (EN 14790)
O_2	-	± 6 % (EN 14789)

[4] La régression linéaire utilisée lors des QAL2 est l'application de la méthode générale dite des moindres carrés ordinaires dont l'utilisation requiert quelques conditions (cf. http://www.inrp.fr/Tecne/Acexosp/Savoirs/Stathtm1.htm). La méthode ne minimise que les écarts entre la droite et les points expérimentaux (AMS) donc des écarts suivant l'axe des abscisses. Cela sous-entend que l'incertitude sur la variable portée en ordonnée (SRM) doit être nulle ou négligeable par rapport à celle de l'AMS. Cette exigence bien connue des métrologues est évoquée dans la norme EN 14181 notamment dans les notes 2 et 3 du § 8.6 concernant le test de variabilité :
« NOTE 2 La variabilité obtenue comporte des composantes d'incertitude associées aux répétabilités de l'AMS et de la SRM, mais n'inclut pas l'incertitude totale de la SRM (un manque de précision dans la mise en œuvre de la SRM peut par conséquent avoir pour résultat une variabilité apparente plus mauvaise pour l'AMS, celui-ci échouant alors par erreur au test de variabilité). La procédure de détermination de l'incertitude n'est pas conforme au guide GUM (ISO/IEC Guide 98-3).

NOTE 3 La présente méthode implique que la qualité de mise en œuvre de la SRM influe sur le résultat du test. On notera cependant que c'est le résultat qui détermine le succès ou l'échec au test et que dans certains cas une meilleure mise en œuvre de la SRM pourrait transformer un échec en succès. »

4. Méthodologie utilisée pour la caractérisation des performances des SRM et AMS

Des fiches de synthèse présentent les caractéristiques des SRM et des AMS (cf. Annexe E et Chapitre 5).

4.1 Caractéristiques des SRM

4.1.1 Données issues des caractéristiques de la SRM

Les fiches contiennent les caractéristiques suivantes des SRM :

- le niveau d'incertitude requis au niveau de la VLEj,
- une estimation de la LQ de la méthode,
- un calcul de VLE minimale déduit de cette LQ, et permettant de respecter la bonne pratique selon laquelle la LQ doit être inférieure à 10 % de la VLE.

Pour les méthodes manuelles, nous avons supposé une durée de prélèvement de 1 h, un débit de « barbotage » d'environ 2 l/min pour satisfaire aux exigences de rendement de piégeage. Il est aussi donné la LQ analytique à partir de laquelle la LQ de la méthode a été calculée.

Durée et nombre de mesurages lors des contrôles réglementaires périodiques : la pratique dans la plupart des pays européens

Durée : le temps de prélèvement est ajusté en fonction des niveaux de concentrations et de la VLEj du site à contrôler. La durée minimale est de 30 minutes et peut être augmentée pour tâcher d'avoir un résultat supérieur à la LQ de la méthode. Ainsi la durée peut être doublée ou triplée le cas échéant, mais n'excède généralement pas 2 heures (avec une exception pour les dioxines où le niveau très faible de la VLE requiert une durée de 6 à 8 heures).

Nombre de mesurage par composé : le nombre de mesurage demandé va de 1 à 3 selon les pays.

En France, l'arrêté du 11 mars 2010 prescrit d'adapter le volume ou la durée des prélèvements de façon à atteindre une LQ < 10 % VLEj avec un minimum de 30 minutes pour les polluants gazeux et 1 heure pour les prélèvements particulaires. Il demande également de procéder à 3 mesurages par composé, sauf dans le cas où la concentration attendue est inférieure à 20 % de la VLEj ; dans ce cas un prélèvement unique sur une durée plus longue (n'excédant généralement pas 2h) est requis.

En Allemagne tous les prélèvements (hormis PCDD/F) sont limités à 30 minutes.

L'augmentation très sensible de la durée des essais conduira à un renchérissement du coût des prestations de contrôle, si on ne modifie pas l'exigence sur le nombre de mesurages. Pour un quadruplement du temps de présence sur site, le coût de la prestation à cause du temps de présence sur le site sera relevé d'environ 100 % pour une diminution de l'incertitude sur les mesures limitée à 20 %.

Dans le cas des méthodes automatiques, peu d'analyseurs ont été certifiés comme SRM et les valeurs d'écart-type de répétabilité à zéro sont rarement disponibles dans un certificat.

Lorsqu'un laboratoire de contrôle utilise un analyseur non certifié, il peut néanmoins déterminer lui-même la répétabilité à zéro en suivant la procédure décrite dans la norme EN 15267-3 ou la faire déterminer par un laboratoire de métrologie. A noter que cette détermination est rendue obligatoire en France pour les laboratoires de contrôle accrédités. Pour la présente étude, il a été pris en compte par défaut comme LQ pour ces méthodes, la valeur médiane obtenue pour les AMS dont le principe de mesurage correspond à celui de la SRM, afin de calculer la VLEmin égale à 10 fois la LQ.

Pour certains composés il est cependant mentionné les performances de quelques appareils qui pourraient permettre une évolution des VLEj dans l'avenir.

La pratique dans les pays européens est de réaliser des mesurages pour les composés mesurés par des méthodes automatiques durant toute la période de réalisation des mesurages sur le site.

4.1.2 Données issues des comparaisons interlaboratoires (CIL)

Pour chaque essai correspondant à un niveau de concentration j, la reproductibilité S_{rj}^2 et la variance interlaboratoires S_{Lj}^2 sont déterminées par une estimation robuste suivant la procédure décrite dans la norme ISO 5725-5 :

U, l'incertitude élargie de mesurage est estimée à partir de la variance de reproductibilité au niveau de concentration j :

$$U_{CIL,SRM} = t_{1-\frac{\alpha}{2}} \times S_{Rj} \qquad (10)$$

où $t_{1-\frac{\alpha}{2}}$ est le fractile d'ordre $\left(1-\frac{\alpha}{2}\right)$ de la loi de Student à (p-1) degrés de liberté ; on considère α = 0,05 pour un intervalle de confiance de 95 % (p : nombre de laboratoires participants).

et $$S_{Rj}^2 = S_{rj}^2 + S_{Lj}^2 \qquad (11)$$

4.1.2.1 Banc d'essai de l'INERIS

Le banc est conçu pour générer des effluents gazeux de composition identique pour chacun des 12 trappes d'échantillonnage. Avant leur introduction dans la boucle, les gaz issus de la combustion dans l'une des trois chaudières au gaz, fioul léger ou biomasse, peuvent être, si nécessaire, chauffés, humidifiés et enrichis en polluants injectés par un système contenant des contrôleurs de flux de masse (CO, NO, SO_2, HCl, HF, CH_4, C_3H_8, etc.) ou liquides (spécifiques aux COV) pour simuler des matrices de gaz très similaires à celles des installations industrielles brûlant des carburants ou des déchets.

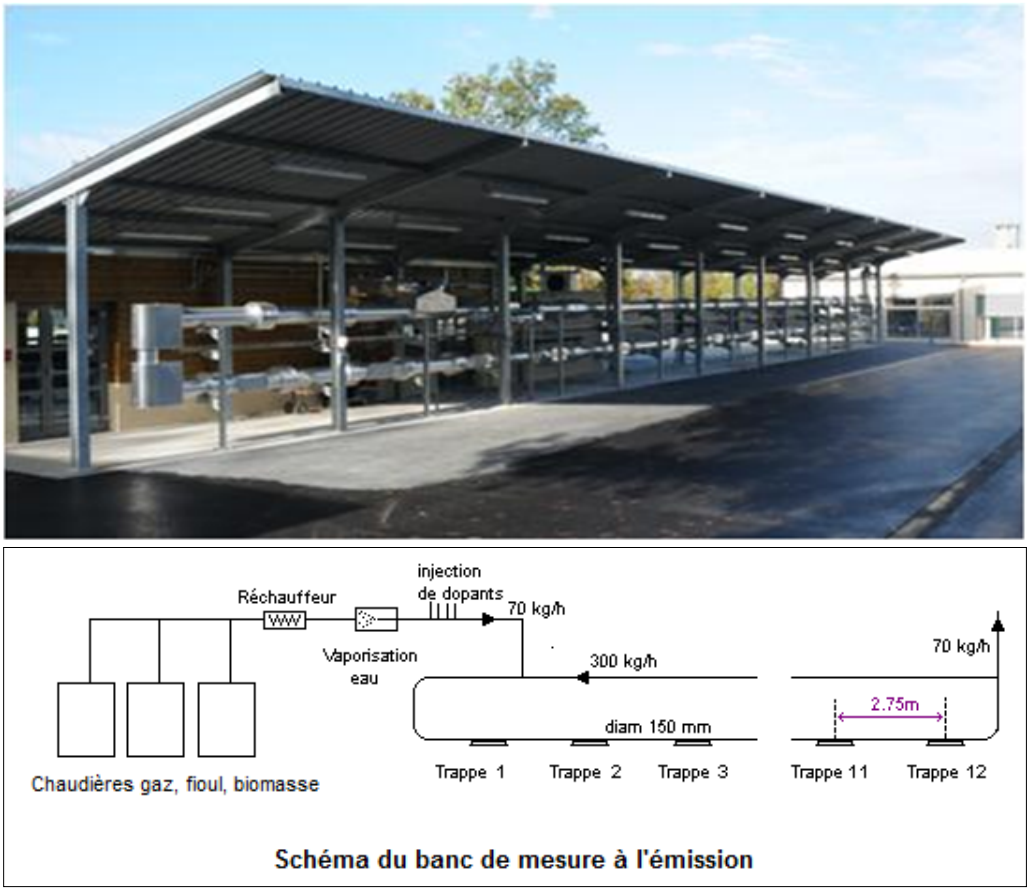


Figure 2 : Banc d'essai de l'INERIS

Les niveaux de concentration générés sont surveillés par un analyseur FTIR (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier) qui permet l'ajustement des niveaux de concentrations. Les gaz générés entrent dans une boucle en acier, protégée à l'intérieur par un revêtement de PFA (remplacée en 2017 par une boucle en titane), où circule un débit de 400 kg/h. Cette boucle est maintenue à température par un traçage électrique. Le diamètre intérieur du conduit est de 150 mm.

4.1.2.2 Programme de CIL de l'INERIS

Le programme de CIL est relatif à la mise en œuvre de méthodes de mesurage de référence pour le mesurage de composés gazeux ou de poussières de sources fixes d'émission. Il est défini de concert avec les membres du comité de pilotage, en accord avec le Ministère chargé de l'Environnement.

Les essais durent 3 jours. Le programme change chaque 3 ans.

L'objectif des CIL est de permettre à **chaque laboratoire participant** de connaître :

- La validité de ses résultats par rapport à la valeur assignée (prise pour valeur « de référence »),
- La répétabilité sur site de ses mesurages grâce à la mise en œuvre simultanée de deux équipements de mesurage conformes à la norme applicable.

Les CIL servent également à :

- Déterminer les intervalles de confiance de répétabilité et de reproductibilité lors de la mise en œuvre de méthodes de mesurage ; les intervalles de confiance de reproductibilité permettent en particulier d'évaluer si l'incertitude associée aux résultats d'un mesurage mis en œuvre par les laboratoires lors de l'étalonnage de méthodes automatisées de mesurage (AMS) est suffisamment basse par rapport aux exigences d'incertitude requises par la législation,
- De suivre l'évolution de la qualité de la mise en œuvre de méthodes de référence par les laboratoires accrédités et « approuvés » travaillant en France, année après année.
- La plupart des laboratoires sont français, avec quelques laboratoires belges et allemands.

La plupart des résultats présentés dans cette étude viennent de campagnes organisées entre 2013 et 2016 tel que cela apparaît dans les figures reprenant les incertitudes relatives élargies pour différentes substances. Les participants français et d'autres pays européens (Belgique et Allemagne) sont accrédités selon la norme EN/ISO/IEC 17025 et possèdent un agrément du Ministère de l'Environnement pour effectuer certains types de prélèvements et d'analyses à l'émission des substances dans l'atmosphère sur le territoire français.

La liste des participants se trouve dans l'arrêté français :

…https://www.legifrance.gouv.fr/eli/arrete/2016/12/15/DEVR1635228A/jo

4.1.2.3 Traitement statistique des essais relatifs au mesurage d'O_2, CO, NO_x, COCT, COVNM, CH_4, CO_2, SO_2, poussières

Le traitement statistique des données permet de déterminer :

- La valeur prise pour « référence » (valeur assignée) de chaque composé pour chaque essai, ainsi que son incertitude associée ;
- Le biais de chaque participant par rapport aux valeurs prises pour « référence » (statistiques de performance) ;
- Les valeurs aberrantes des participants ;
- Les intervalles de confiance de répétabilité et de reproductibilité pour chaque composé.

Les CIL sont effectuées sur des effluents réels provenant d'une chaudière dopée.

La valeur prise pour « référence » ou assignée sur laquelle est basée l'évaluation de la performance des laboratoires en termes d'exactitude et de précision doit donc être calculée à partir de valeurs faisant consensus au sein des laboratoires participants. La valeur prise pour « référence » est déterminée par une analyse robuste de données, tel que décrit dans les normes ISO 13528 et ISO 5725-5. Des analyses robustes consistent à appliquer aux valeurs un algorithme qui permet, par itérations successives, de donner moins de poids aux valeurs extrêmes de la série de données traitée, jusqu'à ce que le processus converge.

4.1.2.4 Interprétation des résultats

L'Annexe E présente les données disponibles des CIL. La plupart viennent des CIL de l'INERIS. Certaines données de validation de SRM par le CEN viennent apporter des informations complémentaires.

Pour chaque campagne de mesurage, plusieurs niveaux de concentrations pour chaque substance étudiée sont générés. Chaque point sur la figure correspond à la moyenne des incertitudes relatives élargies fournies par les 20 à 24 équipements de mesurage mis en œuvre par les 10-12 laboratoires participants.

Sur la Figure 3, les résultats de 9 campagnes sur le CO sont présentés et une courbe de tendance est calculée. C'est généralement une fonction exponentielle qui donne le plus haut coefficient de détermination R^2 et la meilleure estimation de l'incertitude élargie exprimée en valeur absolue ou en unité relative.

Une ligne rouge rappelle le niveau maximum d'incertitude requis par la norme pour la SRM : $\mathbf{U_{GUM,maxSRM}}$, calculé avec l'approche GUM.

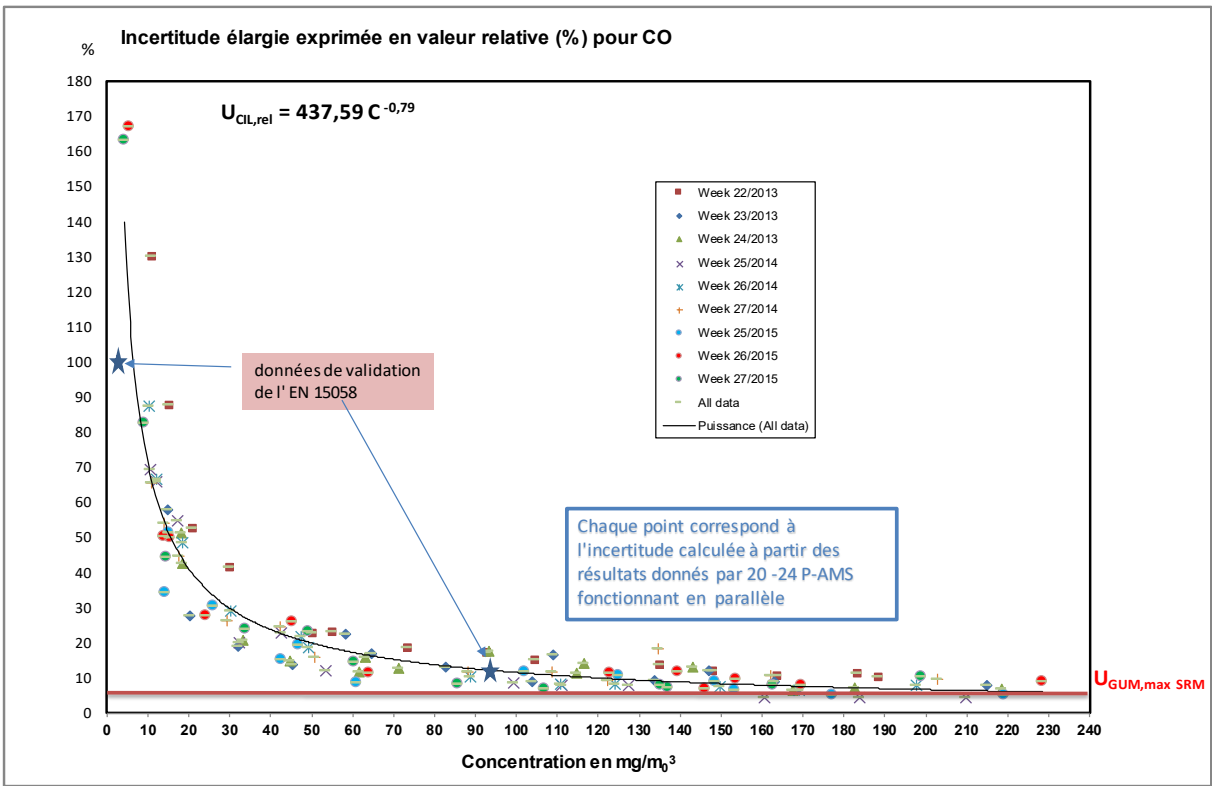


Figure 3 : Exemple de l'estimation de l'incertitude élargie U en fonction de la concentration (tiré des données des CIL)

4.2 Caractéristiques des AMS

4.2.1 Données issues de la certification

En Europe, la certification des AMS (QAL1) est mise en œuvre ou coordonnée, actuellement, par :

- L'Environmental Agency of England and Wales qui a mis en place le Monitoring Certification Scheme (MCERTS) mis en œuvre par CSA group ;
- Et l'*Umweltbundesamt* (UBA), agence allemande fédérale pour l'environnement qui délivre des certifications d'appareils sur la base de caractérisations réalisées par le TÜV Rheinland.

Les certificats des AMS certifiés (QAL1) référencés dans le présent rapport, sont disponibles sur les sites internet aux adresses suivantes :

- http://www.qal1.de/en/
- http://www.csagroupuk.org/wp-content/uploads/2015/12/MCERTSCertifiedProductsCEMS.pdf

Il convient de noter :

- Que le choix de la gamme de certification des AMS est en général fixé en adéquation avec la VLEjour du type d'installation auquel est dédié l'appareil ; par exemple pour le CO, la certification a en général été effectuée pour une gamme jusqu'à 75 mg/m_0^3 (ce qui correspond à 1,5 fois la VLEj de 50 mg/m_0^3, pour le domaine de l'incinération - cf. § 5.2 de EN 15267-3). Certains AMS sont certifiés pour plusieurs gammes.
- Que l'incertitude élargie est calculée au niveau de la VLEjour de la Directive IED (ou plus anciennement, des directives LCP et WID) ou de la VLE la plus basse qui s'impose à l'installation à laquelle est dédié l'appareil, par exemple 50 mg/m_0^3 pour le CO. Pour un niveau de concentration plus bas, l'incertitude élargie relative (en %) sera plus élevée. Mais, comme le montre la Figure 3, elle ne varie pas forcément de façon linéaire avec la concentration, certaines composantes de l'incertitude, pouvant avoir une contribution qui est constante quel que soit le niveau de concentration. En-deçà d'un certain niveau de concentration, la gamme de certification retenue peut aussi ne plus être adaptée. Plus la plage est grande, moins la précision à basse concentration est bonne.

Incertitude de mesurage

Lors de la certification des AMS, l'approche GUM est utilisée (un budget d'incertitude est établi). Le certificat fournit systématiquement l'incertitude élargie relative, et dans la plupart des cas, également l'incertitude absolue (en mg/m_0^3 ou en % volume selon les composés), ce qui permet de connaitre le niveau de concentration pour lequel l'incertitude relative a été déterminée.

Lorsque ce niveau de concentration n'est pas précisé, il a été supposé égal à la concentration qui est indiquée dans la fiche de synthèse (cf. Annexe E et § 5).

Cette incertitude $\mathbf{U_{certif,AMS}}$, peut être comparée à l'incertitude maximale permettant à l'AMS $\mathbf{U_{GUM,maxAMS}}$ de passer le test de variabilité mis en œuvre lors de l' étalonnage QAL2 (cf. § 5).

Limite de quantification

Elle est calculée à partir de l'écart-type de répétabilité à zéro.

Nota : les certificats délivrés par les organismes de certification ne donnent pas toujours la valeur de l'écart-type de répétabilité à zéro avec la précision nécessaire à une détermination précise de la LQ. Certains certificats indiquent par exemple un écart-type égal à 0,0 mg/m_0^3. Dans ce cas nous avons supposé que le nombre de chiffres après la virgule, donnait la précision des mesures et donc que l'écart-type de répétabilité à zéro était < 0,05 mg/m_0^3.

VLE minimales permettant de respecter un ratio VLE/LQ = 5 pour l'AMS

Lors de la certification d'un AMS, il est notamment déterminé l'écart-type de répétabilité à zéro de l'appareil, qui ne doit pas dépasser 0,2 % volume pour l'O_2 et 2 % de l'étendue de mesure certifiée pour les autres composés. La norme EN 15267-3 indique que la LQ est égale à 4 fois l'écart-type de répétabilité à zéro.

Il a donc été calculé pour chaque AMS certifié, sa LQ, et la VLE minimale égale à 5 fois cette LQ.

4.2.2 Caractéristiques des AMS déduites des étalonnages QAL2

4.2.2.1 Principe de l'étalonnage QAL2

L'étalonnage QAL2, imposé par les normes EN 14181 et EN 15267-3 pour toutes les mesures en continu consiste à déterminer la fonction d'étalonnage de l'AMS par rapport à la méthode de référence SRM, à partir de mesurages en parallèle AMS / SRM, puis de vérifier la variabilité de l'AMS.

La fonction d'étalonnage est calculée à partir des couples de mesures [AMS ; SRM], dans les conditions de mesurage de l'AMS : par exemple sur gaz humide si l'AMS mesure sur gaz humide.

Le test de variabilité a pour objectif de valider l'aptitude de l'AMS à fournir des résultats de mesurage avec une incertitude conforme au seuil réglementaire, au niveau de la VLE. Lorsque la réglementation ne fixe pas de seuil, il pourrait être considéré une incertitude égale à deux fois celle de la SRM à ce même niveau de la VLE, VLE pouvant être définie dans la norme décrivant la méthode de mesurage ou issue de CIL

Le test consiste à éprouver la fidélité de l'AMS au regard du seuil d'incertitude réglementaire, en vérifiant que l'écart-type S_D des écarts entre les mesures de l'AMS étalonné (c'est-à-dire auquel on applique la fonction d'étalonnage déterminée) et de la SRM, est inférieur à l'incertitude réglementaire (exprimée en incertitude-type) pondérée par un coefficient k_v tenant compte du nombre de couples de mesures.

Dans le test, les mesures de l'AMS et de la SRM sont exprimées dans les conditions de référence du site, comme la VLE, ce qui signifie que le test prend aussi en compte la variabilité des mesurages périphériques (mesurages d'O_2, et le cas échéant, de vapeur d'eau).

$$S_D \leq \sigma_0 \times k_v \qquad (12)$$

avec $$\sigma_0 = \frac{U_{IED,max\ AMS} \times VLE}{1{,}96} \qquad (13)$$

Où :

S_D : écart-type des écarts entre les mesures AMS et SRM, en mg/m$_0^3$ sec, 11 % O_2

σ_0 : incertitude-type que doit respecter l'AMS, en mg/m$_0^3$ sec, 11 % O_2

k_v : coefficient de pondération ; compris entre 0,8326 pour 3 couples de valeurs et 0,9824 pour 20 couples de valeurs

$U_{IED,maxAMS}$: seuil d'incertitude réglementaire que doit respecter l'AMS, correspondant à une incertitude élargie, et exprimée en % (par exemple 30 % pour les poussières, 10 % pour CO…)

VLE : valeur limite d'émission, en mg/m$_0^3$ sec, 11 % O_2

NOTES :

- La version 2014 de la norme EN 14181 précise que seules les valeurs inférieures à la VLE doivent être prises dans le test de variabilité (dans la version précédente, ce point n'était pas précisé, mais en revanche appliqué en France car mentionné dans le FD X 43-132 de 2007).
- Au niveau français, le FD X 43-132 offre depuis 2007 la possibilité de combiner aux mesures parallèles AMS/SRM des mesures issues d'injection de gaz pour étalonnage pour déterminer la fonction d'étalonnage quand les concentrations mesurées sont faibles ou lorsque la plage des concentrations testées est limitée ; cette possibilité a été ajoutée dans la version 2014 de la norme EN 14181.

  La combinaison de données comparatives SRM/AMS et de mesures au niveau de la VLEj avec des gaz pour étalonnages, permet de sortir d'une impasse pratique lorsque nous ne disposons lors du QAL2 que d'un nuage de points AMS/SRM limité à un domaine réduit de concentration. En effet dans ce cas, à travers le nuage de points peut passer un nombre infini de droites avec des pentes qui n'ont aucun sens physique.

  Donc pour les étalonnages QAL2 antérieurs à 2015, il peut exister une différence de traitement des données selon le lieu de mise en œuvre du QAL2.
- Comme le précise la version 2014 de la norme EN 14181, la variabilité calculée prend en compte les composantes d'incertitude associées aux répétabilités de l'AMS et de la SRM, mais ne prend pas en compte toutes les composantes d'incertitude de la SRM. Ainsi, **une performance insuffisante de la SRM peut conduire à une variabilité apparente plus mauvaise de l'AMS.**

4.2.2.2 Estimation du seuil de VLE en-deçà duquel le test de variabilité ne passe pas

Il a été proposé en première approche, de calculer la VLE minimale en dessous de laquelle le test de variabilité ne passe plus, pour le seuil d'incertitude $U_{IED,max\ AMS}$ imposé par la réglementation.

Ce calcul pourrait à priori être réalisé assez simplement, à partir des rapports d'étalonnage QAL2, en appliquant le calcul suivant, à partir des équations (14) et (15) :

$$S_D \leq \frac{U_{IED,maxAMS} \times VLE}{1,96} \times k_v \quad (14)$$

donc $VLE_{min} \approx \frac{S_D \times 1,96}{U_{IED,max\ AMS}}$ si on néglige le facteur k_v (15)

Néanmoins, à des fins de vérification, il a été effectué un retraitement des données pour quelques exemples issus de rapports QAL2 fournis par les associations professionnelles.

Il apparait que la valeur ainsi obtenue par ce calcul peut être biaisée par rapport à celle issue d'un retraitement des données pour les raisons suivantes :

- La VLE_{min} calculée selon l'équation (4) peut être inférieure aux concentrations mesurées sur le site ; or le test de variabilité est « normalement » effectué avec les concentrations inférieures à la VLE. Le retraitement des données, pourrait conduire dans de tels cas, à une VLE limite non pas parce que le test de variabilité ne passe pas, mais faute de couples de valeurs restants pour effectuer le test.

  Dans ce cas on ne peut en réalité pas vérifier que réellement l'AMS est conforme aux prescriptions à des VLE plus faibles que les concentrations mesurées.

  Il convient donc de vérifier que la VLE calculée n'est pas inférieure aux concentrations les plus basses mesurées sur site pendant l'étalonnage QAL2. Et si tel est le cas, on ne peut conclure quant à la performance de l'AMS en deçà de ces niveaux.

- Dans le cas d'un retraitement des données, lorsqu'on abaisse progressivement la VLE, dans certains cas des couples de données ne sont plus pris en compte car supérieurs à la VLE testée. La valeur de S_D peut donc varier avec la valeur de VLE considérée. Or dans l'approche par calcul, on considère S_D comme constant.

Il est fourni dans les fiches de synthèse (voir Annexe E) :

- La concentration moyenne mesurée par la SRM,
- Le nombre de mesurages SRM/AMS en parallèle effectués,
- La VLE minimale obtenue avec le retraitement des données,
- La VLE minimale issue du calcul selon l'équation (15), et dans le cas où le retraitement des données conduit à éliminer des couples de données dans le test de variabilité, ce qui modifie la valeur de S_D, un calcul supplémentaire avec cette nouvelle valeur de S_D.

Les tableaux détaillés des calculs sont fournis en Annexe A.

4.2.2.3 Estimation du seuil d'incertitude pour la VLE du site, en-deçà duquel le test de variabilité ne passe pas

A partir de l'équation (3), il est possible de calculer aussi le seuil d'incertitude le plus bas pour lequel le test de variabilité est conforme, pour comparer cette incertitude à celle définie dans les certificats des appareils.

Dans le cas des étalonnages QAL2, le seuil d'incertitude est obtenu dans des conditions d'installation de l'appareil et de matrice spécifiques.

4.2.2.4 Analyse des fonctions d'étalonnage déterminées lors de étalonnages QAL2

Il a paru intéressant d'examiner plusieurs rapports d'étalonnages QAL2 fournis par les associations professionnelles, réalisés dans différents pays membres de l'Union Européenne, afin d'évaluer si les mesures fournies par les SRM et par les AMS sont cohérentes, si les fonctions d'étalonnage fournies sont pertinentes, et s'il est constaté des difficultés de mise en œuvre des étalonnages des AMS par les SRM selon les niveaux de concentrations émis et les VLEj aujourd'hui appliquées.

Remarque sur la pertinence du test de variabilité

Le test de variabilité est effectué avec l'ensemble des mesures étalonnées de l'AMS et celles de la SRM, exprimées en mg/m$_0^3$ sec à 11 % O_2. Ensuite est déterminé l'écart-type de dispersion des différences entre ces mesures. Cet écart-type des écarts S_D est ensuite comparé à $\sigma_0 \times k_v$, où σ_0 est le seuil d'incertitude réglementaire exprimé en incertitude-type en valeur absolue ($\sigma_0 = \frac{U_{IED,maxAMS} \times VLE}{1,96}$) et k_v un facteur de pondération fonction du nombre de couples de données pris en compte pour le test de variabilité.

La comparaison étant réalisée entre deux données exprimées en valeur absolue, **ce test de variabilité n'a de sens que si on dispose de suffisamment de données au voisinage de la VLEj, puisque l'incertitude à laquelle est comparée S_D est calculée au niveau de concentration correspondant à la VLEj.** Si lors du QAL2 il n'a pas été possible de faire varier les concentrations et que le niveau testé est resté faible, nous pouvons avoir des écarts importants entre mesures AMS et SRM en valeur relative (par exemple proches de la concentration mesurée), mais ces écarts resteront faibles en valeur absolue par rapport à la VLEj et par conséquent l'écart-type S_D sera très inférieur à σ_0 et le résultat du test restera positif. **Dans ce cas de nuages de points à un niveau de concentrations faibles, le test n'a pas de pertinence car on ne peut pas vraiment dire s'il aurait été concluant avec des mesures se situant à proximité de la VLEj.**

5. Synthèse des caractéristiques de performance des SRM et AMS

Pour faciliter la compréhension de ce chapitre et du résumé, on trouvera à titre d'exemple dans la synthèse pour le CO ci-dessous (cf. § 5.2) des renvois vers la fiche de synthèse en Annexe E et vers le Tableau 1 du résumé.

5.1 O_2

Les commentaires ci-dessous s'appuient sur la fiche de synthèse que l'on trouvera en Annexe E. Pour faciliter la lecture des fiches, celles-ci ont en effet été regroupées à la fin du rapport. On pourra ainsi les imprimer aisément en format A3.

La norme EN 14789 décrit la SRM : méthode paramagnétique.

LQ :

Les LQ calculées pour les AMS paramagnétiques (soit la méthode correspondant à la SRM), sont comprises entre 0,00 et 0,06 % volume, avec une médiane à 0,02 % volume. Même si tous les appareils certifiés ne sont pas adaptés à des mesures P-AMS mises en œuvre par des laboratoires, cela donne une appréciation de la LQ pouvant être atteinte par cette méthode de mesurage. En prenant en compte l'ensemble des AMS certifiés, 50 % des appareils ont une LQ ≤ 0,03 %volume, avec une plage de LQ assez large, compris entre 0,01 et 0,25 % volume.

Pour des installations d'incinération dont le niveau de référence en O_2 est de 11 % volume, et des concentrations en général assez proches de ce niveau, la LQ des appareils est adaptée.

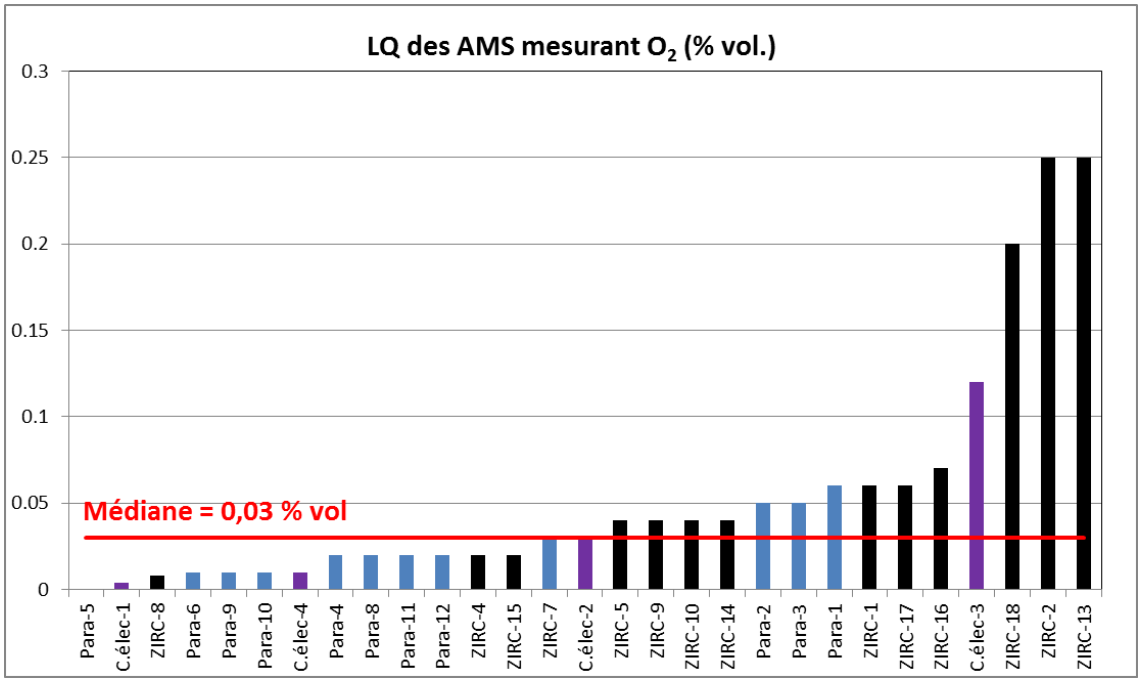


Figure 4 : LQ des AMS certifiés mesurant l'O_2

Incertitude de mesure

Pour la SRM appliquée par les laboratoires de contrôle, l'incertitude élargie requise par l'EN 14789 via un budget d'incertitude est de 6 % rel. au niveau des concentrations mesurées. Elle est aisément atteignable par l'ensemble des analyseurs paramagnétiques certifiés du marché ; l'incertitude élargie relative est comprise entre 0,28 et 4,2 % rel., avec une médiane à 2,3 % rel. et une moyenne à 2,2 % rel.

L'estimation des incertitudes élargies issue de la mise en œuvre de la SRM pendant les CIL conduit à une valeur très voisine : 2,3 % relatifs, ce qui signifie que la mise en œuvre des mesurages sur site et la variabilité entre laboratoires n'impacte que faiblement l'incertitude.

Remarque : La figure 6 montre que l'estimation de l'incertitude peut différer d'une semaine à l'autre, pour le même niveau de concentration. Ceci est lié à la mise en œuvre par les laboratoires. La conséquence est un faible coefficient de détermination.

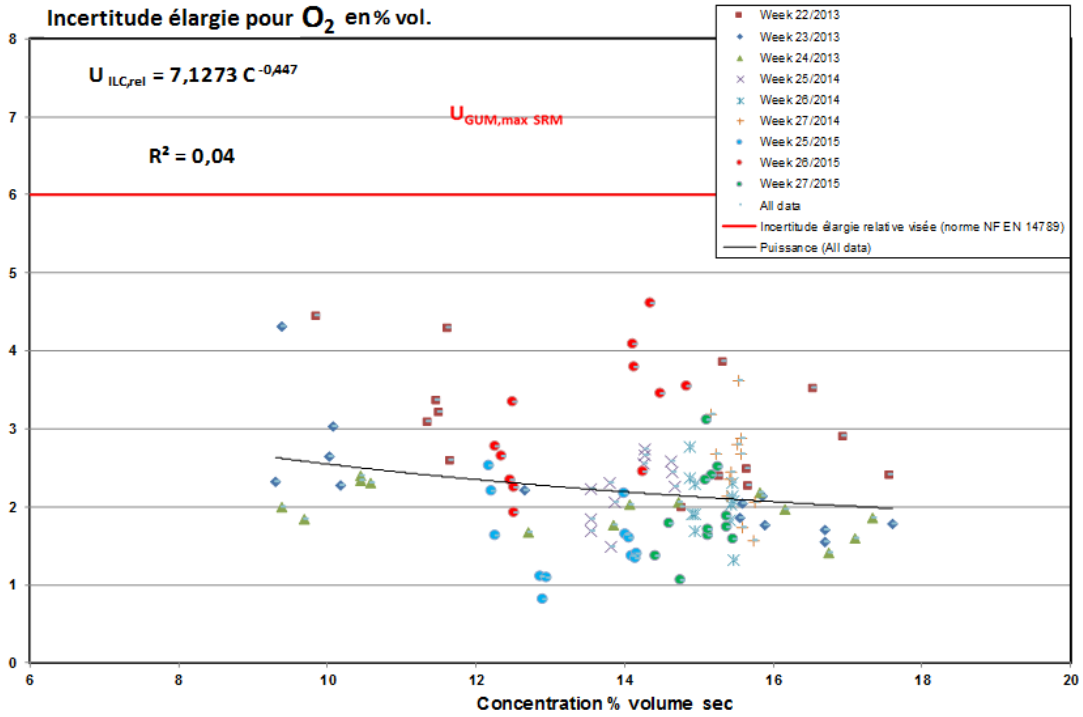


Figure 5 : Estimation de l'incertitude réelle en utilisant les CIL lors du mesurage d'O_2

Pour les AMS, la réglementation n'impose pas de niveau d'incertitude relative maximum. Le guide d'application français FD X 43-132 recommande l'utilisation d'appareils dont l'incertitude élargie relative ne dépasse pas 15 %. Si on considère l'ensemble des méthodes mise en œuvre par les différents AMS certifiés, la médiane de l'incertitude élargie relative, a une valeur très voisine de celle des appareils paramagnétiques seuls, avec une médiane à 2,4 % rel. et une moyenne à 2,3 % rel.

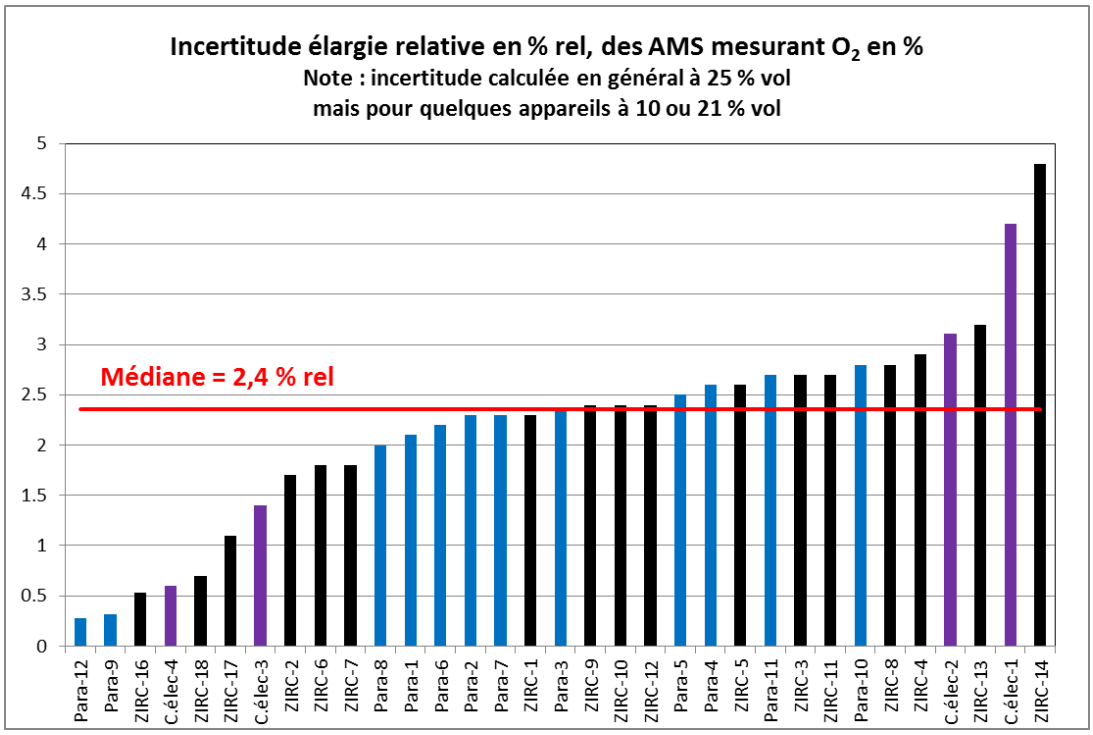


Figure 6 : Incertitude élargie relative des AMS certifiés mesurant l'O_2

Si les performances moyennes de LQ et d'incertitude de mesure de la SRM sont plutôt satisfaisantes, elles sont en moyenne équivalente ou voisine de celles des AMS, ce qui conduit à des conditions de mise en œuvre d'un QAL2 non idéales : la condition $U_{max\ SRM} << U_{max\ AMS}$ n'est donc pas vérifiée.

En outre la condition de variation des concentrations en O_2 lors des QAL2 sera probablement difficile à atteindre pour certaines installations.

Cependant, l'étalonnage QAL2 sur l'oxygène reste nécessaire pour détecter une éventuelle (dysfonctionnement) défaillance de l'AMS sur l'installation (entrée d'air par exemple) ou un positionnement de la sonde inapproprié (point de prélèvement non représentatif par exemple).

Conclusion pour O_2

La méthode de référence paramagnétique a de très bonnes performances. Les matériels utilisés pour la SRM et les AMS sont souvent très robustes et la maintenance est limitée. La situation, pour les teneurs en oxygène rencontrées dans le secteur de l'incinération et des grandes installations de combustion est donc satisfaisante, même si les étalonnages des AMS selon l'étalonnage QAL2 sont effectués avec des méthodes SRM dont la performance en termes d'incertitude de mesure n'est qu'équivalente à celle des AMS.

A noter que les sondes zircones ne sont pas adaptées pour les effluents où la matrice de gaz est riche en gaz réducteurs (CO, H_2S, etc.). Les cellules électrochimiques ne sont pas adaptées à toutes les matrices (déconseillées avec certains gaz comme H_2S, composés halogénés, métaux, etc.) et leur capacité à fonctionner en continu doit être vérifiée.

Enfin, les appareils dont les incertitudes sont les plus faibles doivent quand même dans tous les cas être privilégiés, tant pour les SRM que pour les AMS. En effet l'incertitude de mesure de l'O_2 impacte les valeurs de concentration des polluants à contrôler exprimées aux conditions de référence du site (surtout lorsque la teneur mesurée en O_2 est forte : voir Annexe D), elle impacte donc la déclaration conformité / non-conformité aux VLE, ainsi que la conformité / non-conformité lors du test de variabilité et du test de validité de la fonction d'étalonnage effectués dans le cadre des étalonnages QAL2 et AST.

5.2 CO

Les commentaires ci-dessous s'appuient sur la fiche de synthèse que l'on trouvera en Annexe E.

Pour faciliter la compréhension du processus d'évaluation des performances des AMS et SRM et leur incidence sur la faisabilité d'abaisser les VLE relatives aux rejets gazeux, on a, à titre d'exemple, explicité celui-ci pour le CO étape par étape au moyen de renvois vers la fiche de synthèse du CO en Annexe E, de renvois vers les chapitres précédents et vers le Tableau 1 récapitulatif du résumé.

La norme EN 15058 décrit la SRM : méthode spectrométrique absorption Infra-rouge non dispersive et ses variantes (GFCIR).

<u>LQ :</u>

Les LQ calculées pour les AMS utilisant des techniques infra-rouges (soit la méthode correspondant à la SRM), sont assez variables (0,03 à 2,8 mg/m_0^3) [voir :

- fiche CO en Annexe E : LQ de NDIR-1 et de GFCIR-6
- la plage reportée au Tableau 1, col. 3], avec une médiane à 0,8 mg/m_0^3 [cf. Figure 7)
- et la valeur de la LQmed reportée au Tableau 1, col. 4].

Pour une meilleure représentativité considérons comme LQ minimale la moyenne des 3 LQ les plus basses, soit 0,07 mg/m_0^3 [cf. LQmin en colonne 4 du Tableau 1]. Pour respecter un ratio VLE/LQ de 10 préconisé pour les SRM, cela conduit à une VLE minimale de 8 mg/m_0^3. En prenant en compte l'ensemble des AMS certifiés, la moitié des appareils ont une LQ ≤ 0,6 mg/m_0^3 [17 des 30 valeurs de LQ disponibles ; cf. fiche CO en Annexe E]. La médiane est notamment abaissée du fait de la LQ plus faible des appareils FTIR [représentés par une barre bleue sur la Figure 7]. On constate en revanche que les méthodes DOAS et à cellules électrochimiques [en vert et orange sur la Figure 7] ne semblent pas adaptées.

Ces LQ des AMS à techniques infra-rouge (0,07 à 0,8 mg/m_0^3) conduiraient à des valeurs minimales de VLE, en se basant sur le principe d'un ratio VLE/LQ de 5 pour une utilisation en tant qu'AMS, comprises entre 0,35 et 4 mg/m_0^3 [valeurs reportées au Tableau 1, col. 5].

L'examen de dix étalonnages QAL2 [cf. fiche CO en Annexe E, colonne « VLE min par retraitement des données »] conduit en revanche à des VLE minimales permettant au test de variabilité de passer, beaucoup plus élevées que cette valeur médiane de 4 mg/m_0^3 : 6 à 29,2 mg/m_0^3.

Pour cinq de ces contrôles, la VLE minimale obtenue par retraitement des données est maximalisée, du fait du niveau de concentration sur site de l'ordre de 15-20 mg/m_0^3 qui limite l'abaissement de la VLE, faute d'un nombre suffisant de données pour réaliser le test. Si on considère plutôt les VLE minimales estimées par calcul, elles sont abaissées pour un des appareils [GFCIR 1 et 2], soit pour deux étalonnages QAL2, mais du même ordre de grandeur pour les autres.

La valeur minimale de 4 mg/m_0^3, basée sur 5 fois la médiane des LQ, semble donc faible pour des appareils aujourd'hui utilisés sur site, au regard des résultats d'étalonnage QAL2. Cela est aussi sans doute lié au fait que l'étalonnage QAL2 et donc le test de variabilité, est aussi impacté par les performances de la SRM et pas seulement par celles de l'AMS.

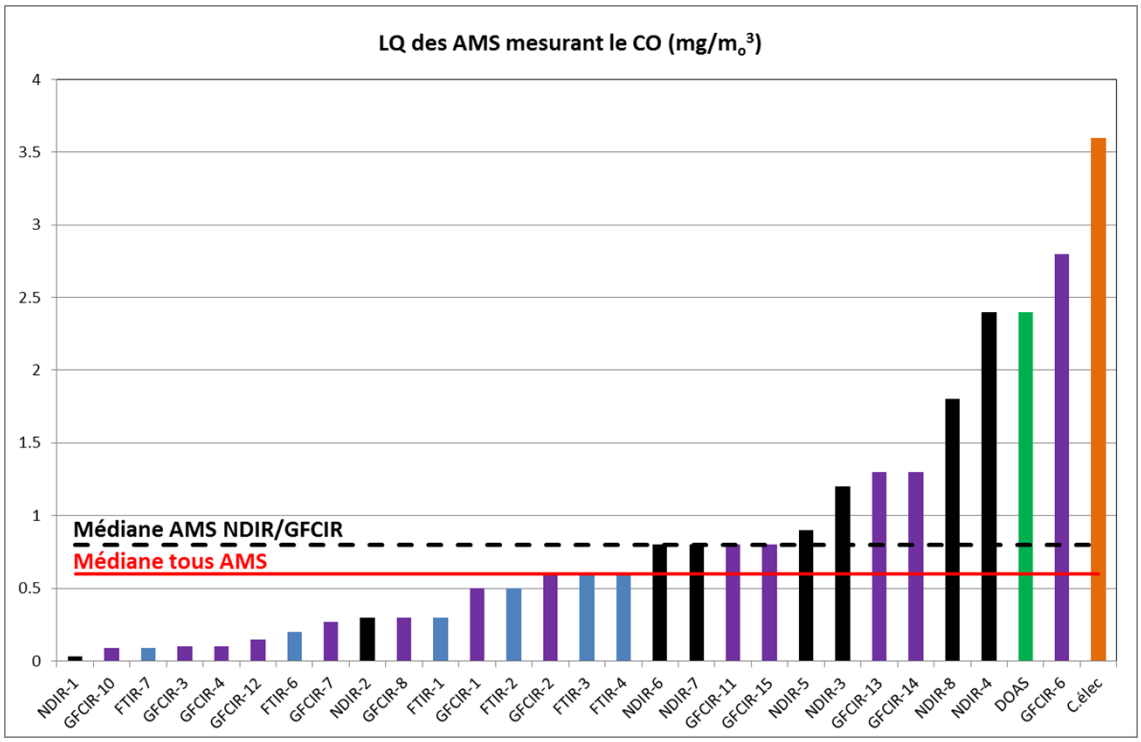


Figure 7 : LQ des AMS certifiés mesurant le CO

Il est souhaitable de disposer d'analyseurs utilisables comme SRM dont la LQ est suffisamment faible, par exemple inférieure à 0,5 mg/m$_0^3$, de façon à pouvoir déterminer avec précision les concentrations moyennes sur site, qui en fonctionnement stabilisé sont très faibles.

<u>Incertitude de mesure :</u>

En ce qui concerne l'incertitude, la valeur requise par la norme européenne EN 15058 décrivant la SRM, via un budget d'incertitude, est de 6 % au niveau de la VLE journalière (VLEj) [cf. Tableau 5 // valeur reportée au Tableau 1, col. 6]. La Directive IED imposant un seuil d'incertitude pour les valeurs rapportées par les AMS de 10 % [cf. Tableau 4], il convient que le budget d'incertitude ne dépasse pas 7,5 %. [cf. valeur reportée au Tableau 1, col. 7].

L'incertitude obtenue pour les AMS, à 50 mg/m$_0^3$, diffère selon le principe d'analyse [cf. Fiche CO en Annexe E] :

- NDIR : 7,3 à 8,5 % ; moyenne : 7,6 %
- GFCIR : 3,5 à 12,5 % ; moyenne : 7,1 %
- FTIR : 2,8 à 9,8 % ; moyenne : 7,1 %
- DOAS : 6,9 %
- Cellules électrochimiques : 20,6 %.

Comme il apparaît sur la Figure 8, la valeur médiane de l'ensemble des AMS est la même que celle des seuls NDIR et GFCIR : 7,4% [valeur reportée au Tableau 1, col. 8 // La valeur min dans le tableau 1 col. 8 (3,8 %) est la valeur moyenne des incertitudes élargies des 3 AMS présentant les incertitudes les plus basses].

Les deux tiers des 31 appareils certifiés respectent le critère d'incertitude de 7,5 % pour un niveau de VLEj actuel de 50 mg/m^3. Mais l'incertitude relative augmentera si la VLE est abaissée ; en faisant une hypothèse optimiste d'incertitude variant linéairement avec la concentration, l'appareil certifié le plus performant (FTIR-6) ne pourrait pas respecter le seuil de 7,5 % en deçà de 19 mg/m^3. Comme pour la LQ, l'appareil à cellule électrochimique montre une performance non adéquate en termes d'incertitude.

L'exploitation de quelques rapports d'étalonnage QAL2 montre que les niveaux d'incertitude les plus bas permettant d'obtenir un test de variabilité conforme, sont en accord avec ceux déterminés par budget d'incertitude.

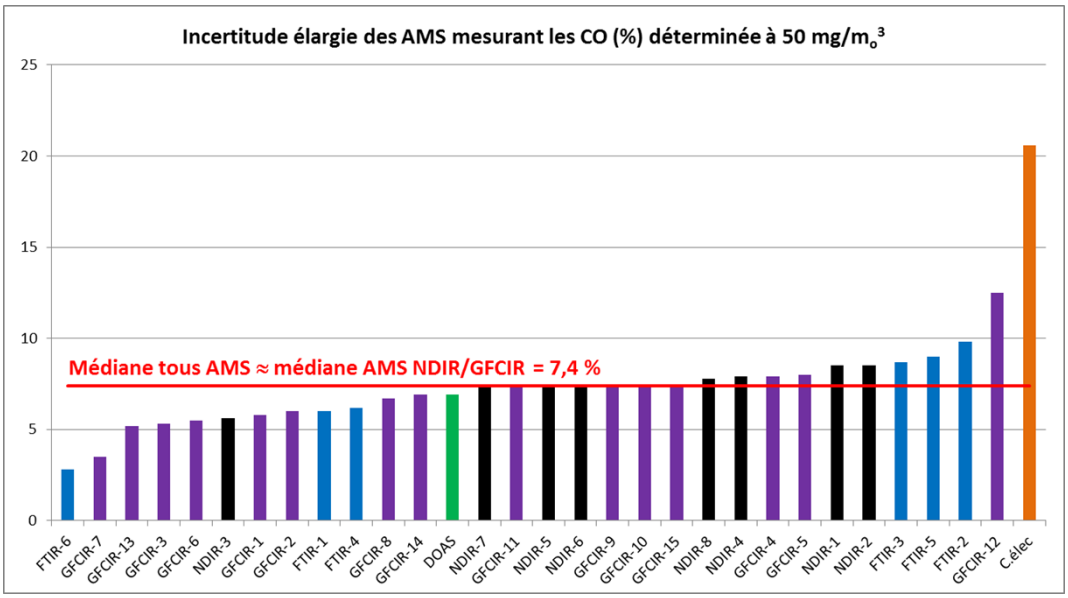


Figure 8 : Incertitude élargie relative des AMS certifiés mesurant le CO

L'examen de certificats (QAL1) montre que pour des AMS NDIR et GFCIR, c'est à dire utilisant la méthode correspondant à la SRM, une incertitude de 6 % n'est atteignable que par un petit nombre d'AMS: Servomex 4900, Horiba 250 (si on se réfère au certificat du MCERTS ; le TUV obtenant une incertitude beaucoup moins favorable), SICK SIDOR ou MCS 100E HW ou 100E PD, Environnement SA MIR-IS. Certains de ces appareils ne sont pas portables et donc difficilement utilisables comme P-AMS (SRM).

En outre les CIL montrent que cette valeur de 6 % d'incertitude n'est pas atteinte en pratique sur site en dessous de 120 mg/m$_0^3$ [cf. Figure 9 ou Fiche CO en Annexe E, graphe en haut à gauche // valeur « non » indiquée au Tableau 1, colonne 10] et que la technologie NDIR, même dans sa variante GFCIR a une spécificité insuffisante. L'incertitude relative croît fortement lorsque la concentration diminue (39 % à 20 mg/m$_0^3$ et 70 % à 10 mg/m$_0^3$) [voir Figure 9]. Les CIL visant à évaluer la performance de mise en œuvre de la SRM, montrent que l'incertitude souhaitée de 6 % requise par la norme européenne ne sera atteinte en pratique sur site que pour des concentrations supérieures à environ 120 mg CO/m$_0^3$ [voir Figure 9 // valeur reportée au Tableau 1 col. 11].

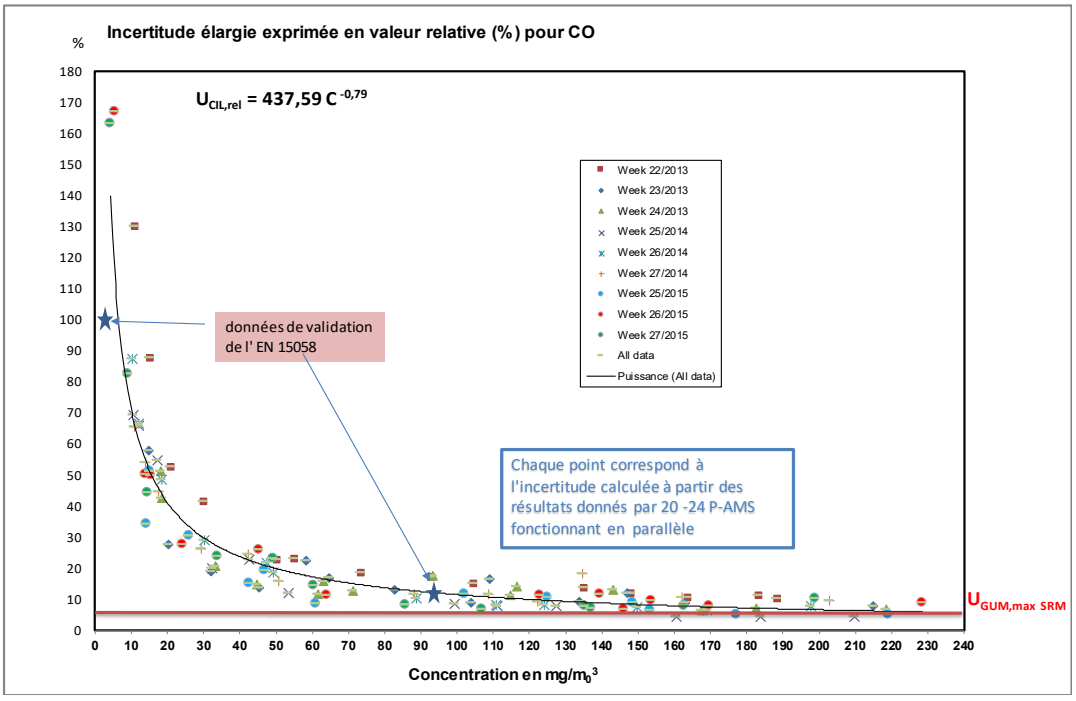


Figure 9 : Estimation de l'incertitude réelle en utilisant les CIL lors du mesurage de CO

On peut supposer que si plusieurs AMS étaient testés en parallèle et pour des niveaux de concentration inférieurs à 120 mg/m_0^3, l'incertitude élargie relative serait aussi plus élevée que celle fournie dans les certificats de chaque modèle d'AMS.

La condition $U_{max\ SRM} << U_{max\ AMS}$ qu'il conviendrait de respecter pour l'étalonnage des AMS par les SRM, n'est donc pas vérifiée, ce qui peut avoir un effet sur la fonction d'étalonnage et donc sur la justesse des résultats fournis par l'AMS.

Comparaison des mesures AMS / SRM lors d'étalonnages QAL2 :

Enfin, l'examen de 28 rapports QAL2, correspondant à l'étalonnage de 42 AMS (cf. Annexes B : synthèse résultats sous forme de tableaux, et C : Exemple de graphes présentant les mesurages [AMS ; SRM] et les droites d'étalonnage), montre que les niveaux de concentration moyens durant les essais sont inférieurs à 10 mg/m_0^3. **Lorsque les concentrations sont supérieures à cette valeur, les concentrations mesurées par AMS et SRM sont en général cohérentes et les fonctions d'étalonnage ont une pente proche de 1. En revanche pour les sites où les concentrations sont plus faibles, on constate souvent des écarts significatifs entre mesures AMS et SRM, et des équations d'étalonnage moins « bonnes » (pente significativement différente de 1 et/ou ordonnée à l'origine élevée par rapport au niveau de concentration du site, $R^2 << 1$). Lorsque la fonction d'étalonnage est quand même de « bonne qualité », ceci est en général lié à l'ajout de mesures issues d'injection de gaz pour étalonnage. Mais cela n'améliore pas la justesse des points à basse concentration**.

Conclusion pour CO

Certains appareils utilisables comme AMS ou SRM peuvent atteindre, d'après les certificats, des performances qui seraient acceptables en termes de LQ, et en termes d'incertitude au niveau la VLEj actuelle de 50 mg/m_0^3. Il n'en serait pas de même si la VLE était abaissée.

Les CIL organisées pour évaluer les SRM montrent de plus que l'incertitude requise n'est en fait pas toujours respectée dans des conditions réelles de mesurage ; **même pour une VLEj de 50 mg/m_0^3 l'incertitude de mesure est trop élevée : 18 % relatifs pour un objectif de 6 %. Une VLEj de 120 mg/m_0^3 permettrait de minimiser le risque lors de la déclaration d'un AMS comme conforme ou non-conforme.**

La condition $U_{SRM} << U_{AMS}$ qu'il conviendrait de respecter pour l'étalonnage des AMS par les SRM, n'est donc pas vérifiée, ce qui peut avoir un effet sur la fonction d'étalonnage de l'AMS et donc sur la justesse des résultats qu'il fournit.

Par ailleurs, l'examen de étalonnages QAL2, montre que les moyennes des concentrations mesurées par les AMS et les SRM ne sont pas toujours comparables (sans pouvoir identifier si le biais est lié à l'une ou l'autre des mesures), avec un écart relatif qui croit lorsque la concentration diminue. Ceci a également un impact sur la fonction d'étalonnage de l'AMS.

Une VLEj en deçà de la valeur actuelle de 50 mg/m_0^3 risquerait donc de conduire à des déclarations de conformité/non-conformité à la VLE biaisées, du fait de mesures assorties d'une incertitude supérieure au seuil de 10 % de la Directive IED, lorsque différents laboratoires sont impliqués dans les contrôles QAL2 et AST.

Les techniques TDLAS-CRDS sont prometteuses et permettraient peut-être d'obtenir une meilleure spécificité que les techniques aujourd'hui appliquées. Cependant, aucun appareil utilisant cette technique n'est certifié actuellement pour le CO pour être utilisé comme SRM.

5.3 NO_x

Les commentaires ci-dessous s'appuient sur la fiche de synthèse que l'on trouvera en Annexe E.

Les concentrations exprimées en mg/m_0^3 correspondent à l'équivalent en NO_2 par m_0^3.

La norme EN 14792 décrit la SRM : méthode chimiluminescence.

<u>LQ :</u>

Les LQ calculées pour les AMS certifiés à chimiluminescence, soit mesurant selon la méthode correspondant à la SRM, sont comprises entre 0,08 et 7,2 mg/m_0^3, soit des LQ très variables. La LQ la plus élevée correspond à un appareil qui a été évalué sur une gamme supérieure à celles des autres AMS, ce qui peut expliquer en partie cette valeur, mais la LQ reste toutefois très élevée au regard des performances que peuvent avoir les autres appareils. A noter que tous ces appareils ne sont pas forcément portables et utilisables pour une mise en œuvre SRM (P-AMS), mais que cela donne une estimation de la performance atteignable pas des analyseurs à chimiluminescence. La médiane de la LQ est de 0,8 mg/m_0^3 si on considère tous les analyseurs.

Les LQ de l'ensemble des AMS certifiés, toutes méthodes de mesurage confondues, varient entre 0,02 (GFCIR-7) et 8 mg/m_0^3, soit sur une plage très étendue. Cela étant lié en partie au fait que les appareils ont été évalués sur des gammes différentes, les appareils ont été reclassés en deux catégories selon la gamme de certification (cf. Figure 11 et Figure 12). On constate que la gamme de certification impacte la LQ, la médiane augmentant de façon significative pour les AMS certifiés sur les gammes les plus élevées. Il faut donc, pour choisir un appareil dédié à un site, et pour comparer les performances d'appareils, connaitre les niveaux de concentration du site et tenir compte de la gamme de certification.

La valeur médiane des LQ est égale à 0,4 mg/m_0^3 sur une gamme de 20 et 90 mg/m_0^3, et à 1,6 mg/m_0^3 sur une gamme de 100 et 250 mg/m_0^3

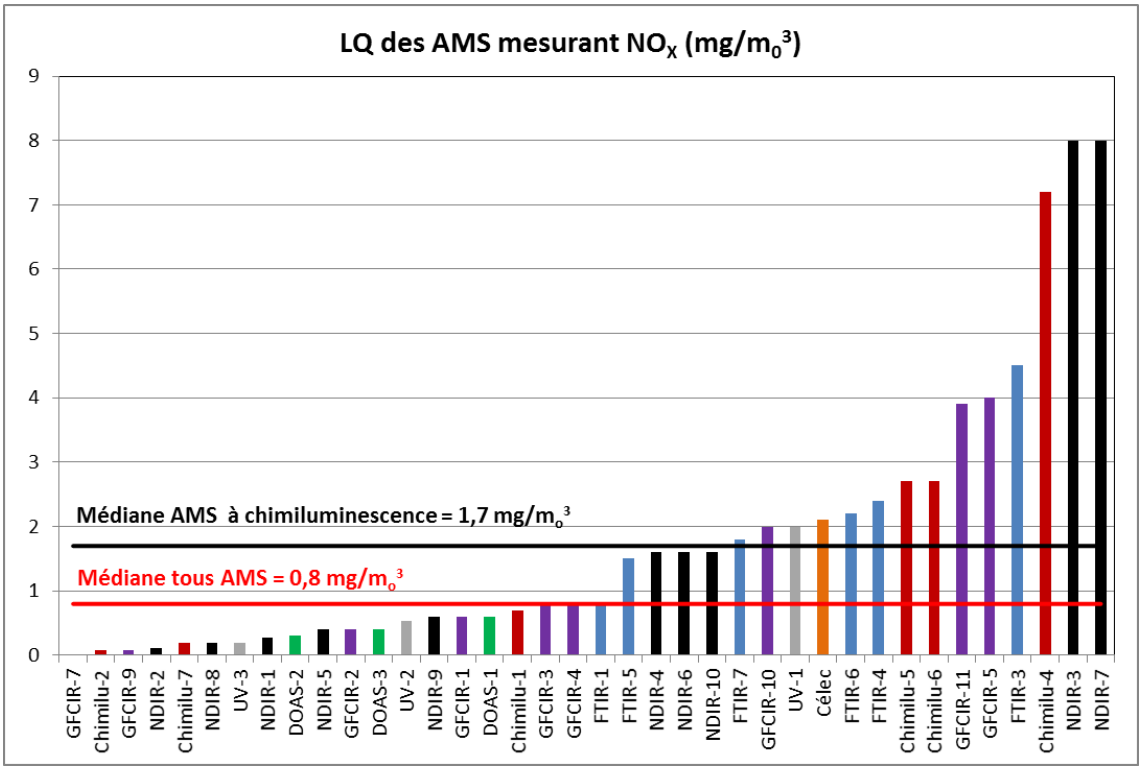


Figure 10 : LQ des AMS certifiés mesurant les NO_x

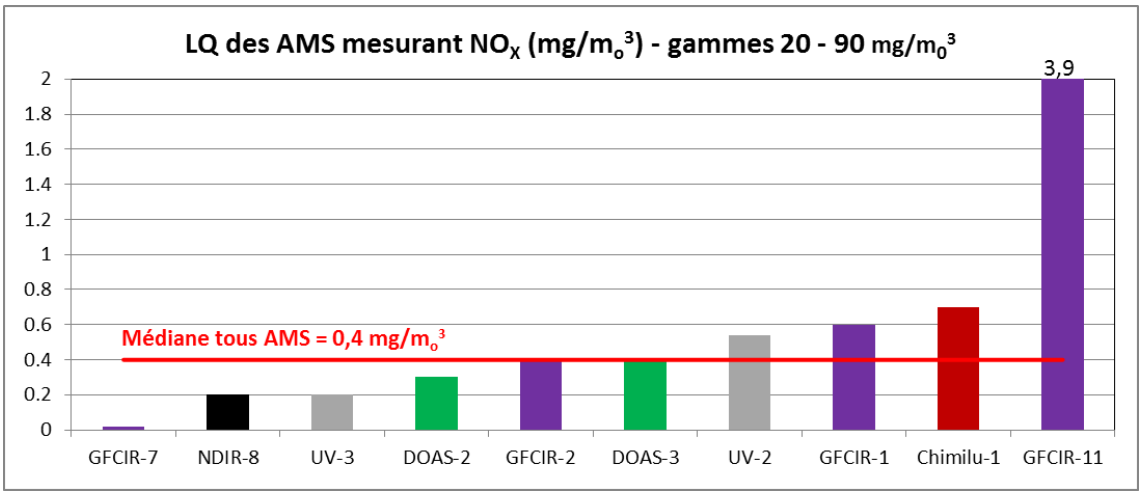


Figure 11 : LQ des AMS certifiés mesurant les NO_x, sur une gamme comprise entre 20 et 90 mg/m_0^3

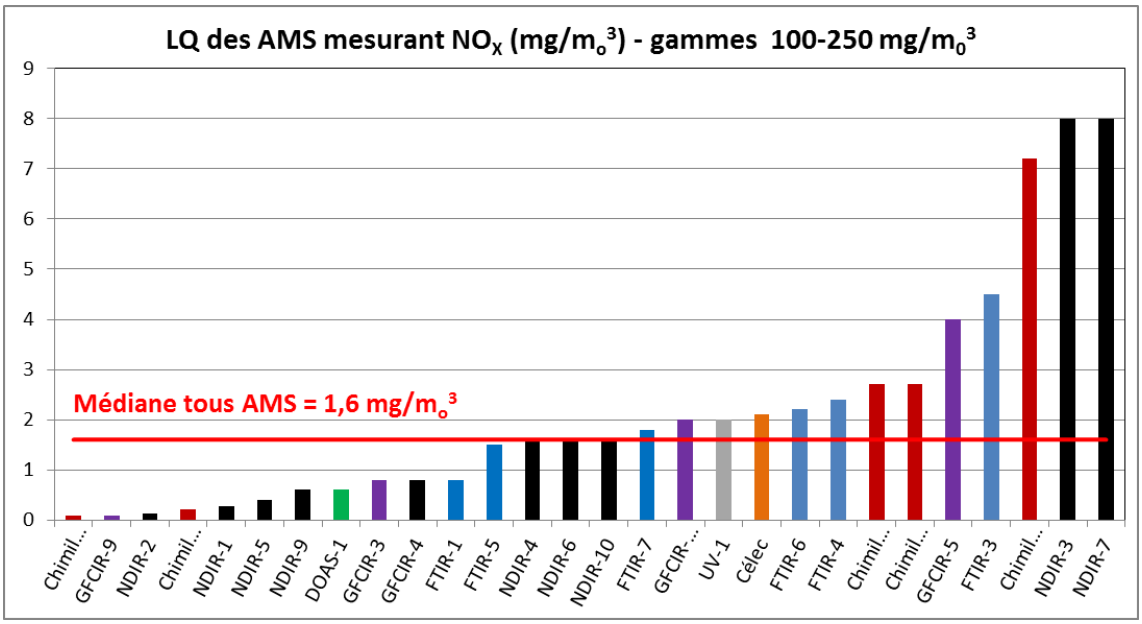


Figure 12 : LQ des AMS certifiés mesurant les NO_x, sur une gamme comprise entre 100 et 250 mg/m_0^3

En se basant sur le principe d'un ratio VLE/LQ de 5 pour une utilisation en tant qu'AMS, la médiane des LQ des AMS (0,8 mg/m_0^3 toutes gammes confondues), conduirait à une valeur minimale de VLE, de 4 mg/m_0^3. Et lorsqu'on considère les AMS classés par gamme certifiée, VLE/LQ = 5 donnerait respectivement 2 et 8 mg/m_0^3.

L'examen de dix rapports d'étalonnage QAL2 conduit en revanche à des VLE minimales permettant au test de variabilité de passer, beaucoup plus élevées que ces valeurs de 2 et même 8 mg/m_0^3 : elles varient entre 43 et 185 mg/m_0^3. Mais pour huit contrôles, la VLE minimale obtenue par retraitement des données est très maximalisée, du fait des niveaux de concentration sur site supérieurs à 68 mg/m_0^3, qui limitent l'abaissement de la VLE faute d'un nombre suffisant de données pour réaliser le test. Et, si on considère plutôt les VLE minimales estimées par calcul, elles sont pour certaines abaissées, mais pour d'autres encore très élevées, avec une seule valeur inférieure à 10 mg/m_0^3 et une moyenne à 64 mg/m_0^3.

Les valeurs minimales de 2 à 8 mg/m_0^3 basées sur 5 fois la médiane des LQ semblent donc faibles pour des appareils aujourd'hui utilisés sur site au regard des résultats d'étalonnage QAL2. Cela est aussi sans doute lié comme vu pour le CO, au fait que le test de variabilité est impacté aussi par les performances de la SRM et pas seulement par celle de l'AMS.

Incertitude de mesure :

L'incertitude requise pour la mise en œuvre de la SRM via un budget d'incertitude est de 10 % au niveau de la VLEj. La Directive IED imposant un seuil d'incertitude pour les AMS de 20 %, il est attendu un budget d'incertitude ne dépassant pas 15 % à la VLEj fixée à 200 mg/m_0^3 dans la Directive.

Les plages d'incertitude obtenues pour les AMS certifiés, selon les différents principes de mesurage sont les suivants :

- Chimiluminescence : 6,1 à 19 % ; moyenne : 9,9 %
- NDIR simple : 5,1 à 14,7 % ; moyenne : 10,2 %
- GFCIR : 4,8 à 11,4 % ; moyenne : 7,5 %
- FTIR : 6,5 à 9,8 % ; moyenne : 8,3 %
- Absorption UV : 4,6 à 12,1 % ; moyenne : 9,3 %
- DOAS : 4,5 à 11,8 % ; moyenne : 9,3 %
- Cellules électrochimiques : 12,7 %

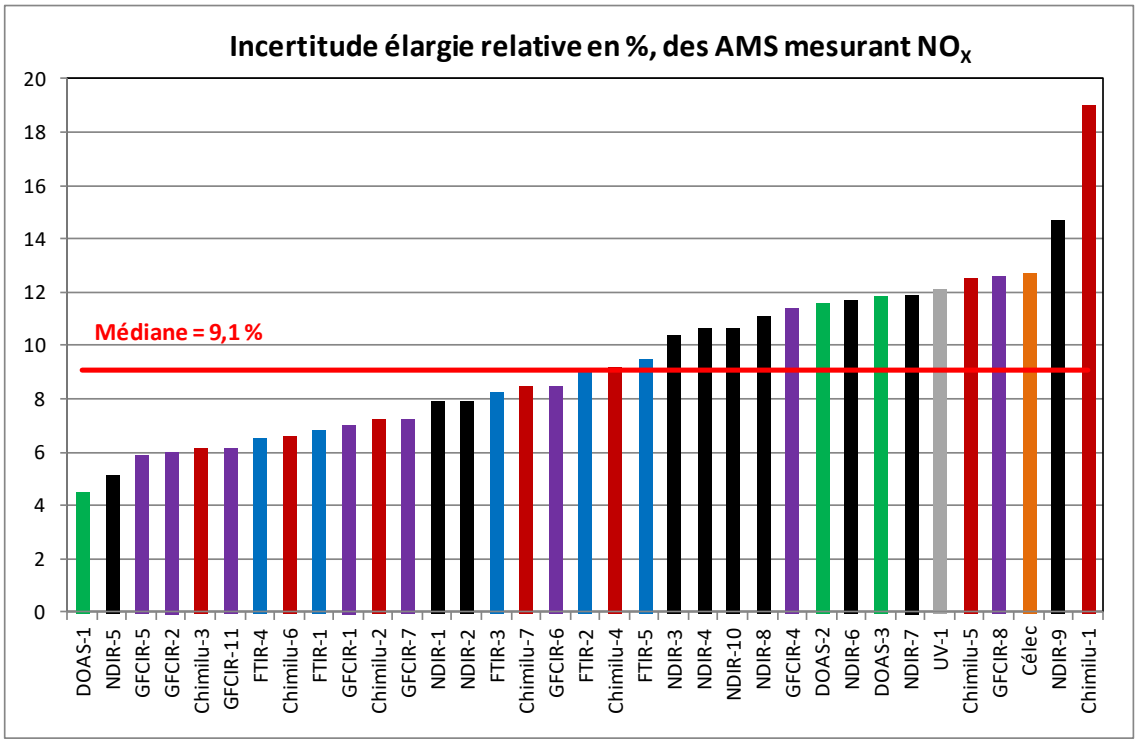


Figure 13 : Incertitude élargie relative des AMS certifiés mesurant les NO_x

Un seul appareil a une incertitude élargie relative supérieure à 15 % et tous les appareils ont une incertitude élargie relative inférieure à 20 %. Mais il convient de prendre en compte le niveau de concentration auquel l'incertitude relative a été calculée : il varie de 20 à 268 mg/m_0^3, ce qui explique pour partie, les écarts d'incertitude élargie entre appareils. Par exemple, pour l'appareil dont l'incertitude est la plus élevée, c'est à un niveau de 33 mg/m_0^3 que l'incertitude relative a été calculée ; à une concentration plus élevée, l'incertitude serait plus faible. A l'inverse, pour les analyseurs pour lesquels l'incertitude a été calculée à 200 mg/m_0^3 ou plus, le seuil de 15 % peut rapidement ne plus être respecté si la VLE est abaissée.

En faisant une hypothèse optimiste d'incertitude variant linéairement avec la concentration, la VLE la plus basse pour laquelle l'appareil certifié le plus performant ne pourrait pas respecter le seuil de 15 % en deçà de 8 mg/m_0^3, et 50 % des AMS ne pourraient plus respecter le critère en deçà de 57 mg/m_0^3.

Pour la technique par chimiluminescence retenue pour la SRM, le seuil d'incertitude élargie relative de 10 % est atteignable par 5 analyseurs par chimiluminescence certifiés sur 7. Le choix de l'analyseur peut se faire en choisissant un analyseur dont la LQ est faible. Avec la même hypothèse que ci-dessus, la VLE la plus basse pour laquelle ces appareils pourraient respecter le seuil de 10 %, est comprise entre 12 et 120 mg/m_0^3.

Les CIL visant à évaluer la performance de mise en œuvre de la SRM, montrent que l'incertitude souhaitée de 10 % requise par la norme européenne n'est atteinte en pratique sur site que pour des concentrations supérieures à 75 mgNO_2/m_0^3 et si le ratio NO_2/NO_x reste sous 10 %. L'incertitude relative croît lorsque la concentration diminue (13 % à 55 mg/m_0^3 et 60 % à 10 mg/m_0^3), et les CIL semblent également montrer que les écarts entre les mesures croissent lorsque le ratio NO_2/NO_x augmente.

Il a effectivement été observé durant les CIL que la propension des systèmes d'échantillonnage/conditionnement à perdre le NO_2 avait une plus grande influence sur l'incertitude lorsque le ratio NO_2/NO_x augmentait au-dessus de 10 %. Le traitement de toutes les données des CIL de l'INERIS, y compris des essais sur des ratio NO_2/NO_x supérieurs à 10 %, démontre que l'objectif d'incertitude de 10 % requis par la norme européenne est seulement atteint sur site pour des concentrations au-delà de 420 mg/m_0^3 (voir la Figure 14). Le calcul « théorique » d'une mesure avec une incertitude ne dépassant pas 10 % à 12 mg/m_0^3 sous-estime la contribution de la variabilité entre laboratoires et d'effets de matrice.

La condition $U_{max\ SRM}$ << $U_{max\ AMS}$ qu'il conviendrait de respecter pour l'étalonnage des AMS par les SRM, ne peut pas être vérifiée à des niveaux de concentration inférieurs à 75 mg/m_0^3 et ceci seulement si le ratio NO_2/NO_x demeure sous 10 % (ce qui est généralement le cas pour les usines d'incinération). Lorsque les données des CIL correspondent à des ratios NO_2/NO_x > 10%, alors la condition **$U_{max\ SRM}$ << $U_{max\ AMS}$** est respectée pour des concentrations supérieures à 420 mg/m_0^3.

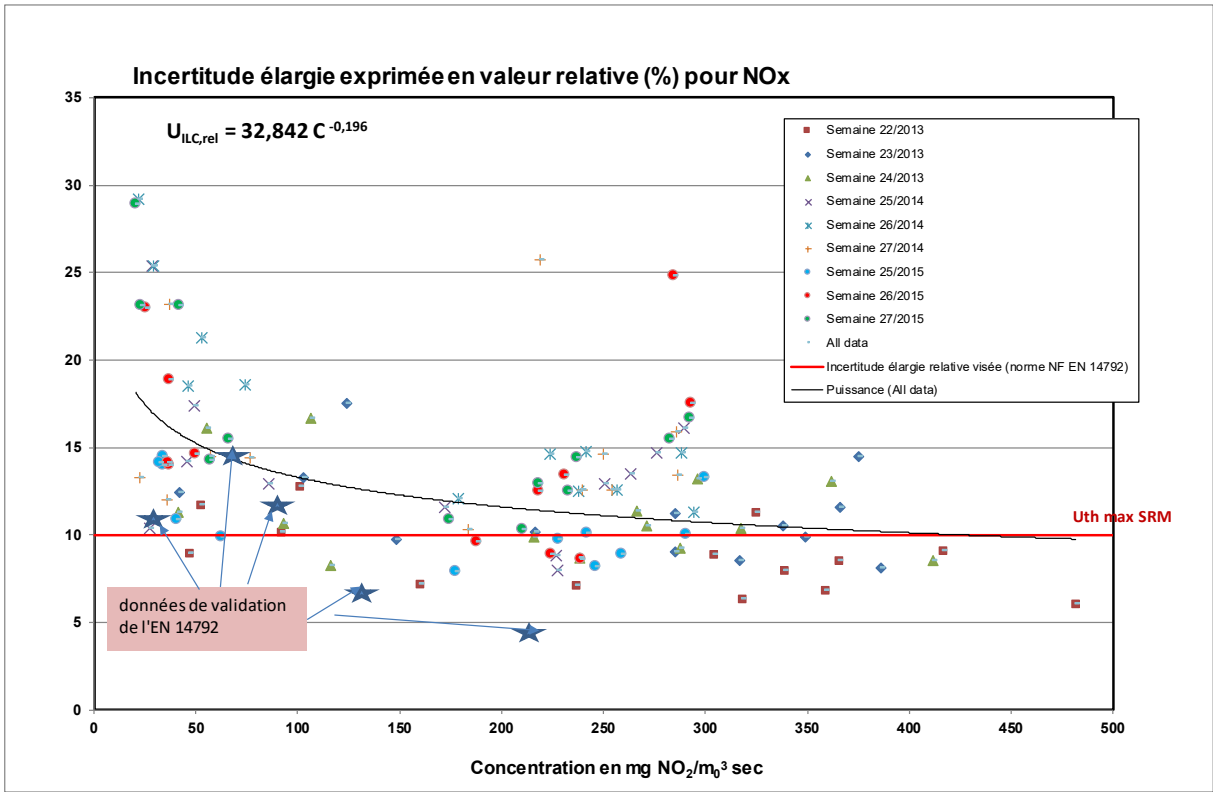


Figure 14 : Estimation de l'incertitude réelle en utilisant les CIL, lors du mesurage de NO_x avec un ratio NO_2/NO_x > 10 %

<u>Comparaison des mesures AMS / SRM lors d'étalonnages QAL2 :</u>

Enfin l'examen de 28 rapports QAL2, correspondant au contrôle de 44 AMS (cf. Annexes B et C), montre des niveaux de concentration compris entre 30 et 380 mg/m_0^3, avec une moyenne de l'ordre de 130 mg/m_0^3. Pour 16 sites le niveau de concentration était inférieur ou égal à 75 mg/m_0^3 (niveau de concentration en deçà duquel les CIL montrent une incertitude de SRM > 10 %).

Les concentrations mesurées par AMS et SRM sont cohérentes et les fonctions d'étalonnage ont une pente proche de 1 pour la majorité des essais. On observe quelques écarts significatifs entre mesures AMS et SRM : pour 7 contrôles, sans pouvoir établir si un biais est attribuable à l'AMS ou à la SRM, et quelques fonctions d'étalonnage avec des pentes significativement différentes de 1 et/ou des ordonnées à l'origine élevées.

Ces valeurs « aberrantes » ne sont pas toutes liées à des niveaux de concentration inférieurs à 75 mg/$m_0^{3.}$

Il est difficile de savoir jusqu'à quels niveaux de concentration les étalonnages d'AMS par comparaison à des mesures SRM resteraient pertinents, les niveaux de concentrations rencontrés jusque-là étant rarement inférieurs à 50 mg/m_0^3.

Conclusion pour les NO_x

La méthode de référence par chimiluminescence a une bonne spécificité et une faible limite de quantification. Toutes méthodes de mesurage confondues, les AMS certifiés montrent également de bonnes performances.

La comparaison des appareils est cependant difficile du fait de gammes de certification variables, et de calculs de l'incertitude de mesure élargie relative réalisés à des niveaux de concentration qui peuvent être très différents.

Le respect du ratio VLE/LQ > 10, imposé aux SRM en France, conduit à une VLE minimale de 17 mg/m_0^3, en tenant compte de la LQ médiane des AMS par chimiluminescence.

Et remplir le critère du ratio VLE/LQ > 5 pris en compte pour les AMS conduit à des VLE minimum de 2 à 8 mg/m_0^3 en considérant les valeurs médianes des LQ respectivement sur une gamme de 20 à 90 mg/m_0^3 et de 100 à 250 mg/m_0^3.

Mais à ces niveaux de concentration, aucun AMS ne respecterait le critère d'incertitude de 15 % pour les AMS et de 10 % pour les SRM. En outre, les CIL montrent qu'actuellement (pour un ratio NO_2/NO_x < 10%), l'exigence d'incertitude requise par la SRM n'est seulement atteinte que pour des concentrations supérieures à 75 mg/m_0^3.

La variabilité des résultats est notamment liée aux pertes de NO_2 dans la ligne de prélèvement et le convertisseur, qui ne sont pas prises en compte lors de la certification d'appareil. Même si la proportion de NO_2 dans les process de combustion ne dépasse généralement pas 5 %, le mesurage spécifique de NO et de NO_2 serait souhaitable à l'avenir pour abaisser le niveau d'incertitude de la SRM. Les techniques TDLAS-CRDS sont prometteuses mais aucun appareil n'est cependant certifié aujourd'hui pour NO et NO_2.

L'examen d'étalonnages QAL2 montre des résultats satisfaisants en termes de comparabilité des résultats de mesurages d'AMS et de SRM, jusqu'à des niveaux de concentration de 50 mg/m_0^3. Mais comme nous l'avons vu ci-dessus, la condition $U_{max\ SRM} << U_{max\ AMS}$ qu'il conviendrait de respecter pour l'étalonnage des AMS par les SRM, n'est déjà plus vérifiée. A des niveaux de concentration plus bas, la mesure SRM sera associée à une incertitude de mesure qui va vraisemblablement conduire à des déclarations de conformité/non-conformité à la VLE biaisées, et à des étalonnages d'AMS par comparaison avec des mesures SRM non pertinents.

Une VLEj en deçà de la valeur de 75 mg/m_0^3 sur les NO_x ne permettrait pas de se prononcer avec un risque acceptable sur la conformité / non-conformité de l'AMS pour le niveau d'incertitude requis actuellement de 20%, lorsque différents laboratoires sont impliqués dans les contrôles QAL2 et AST.

5.4 COVT

Les commentaires ci-dessous s'appuient sur la fiche de synthèse que l'on trouvera en Annexe E.

La norme EN 12619 décrit la SRM : détection par Ionisation de flamme (FID) pour le mesurage des COVT.

Peu d'AMS font l'objet d'une certification. D'ailleurs, pour les quatre rapports pour lesquels un retraitement des données QAL2 a été effectué, on constate que sur deux sites, les appareils ne disposent pas de données de certification. Les appareils certifiés sont essentiellement des analyseurs FID, soit la technique de mesurage à appliquer pour la SRM.

<u>LQ :</u>

La moitié des appareils certifiés ont une LQ inférieure ou égale à 0,04 mgC/m_0^3. Que l'on prenne en compte l'analyseur FTIR ou pas, la valeur de la médiane varie peu, et la valeur maximale est de 0,06 mgC/m_0^3 ce qui est faible. Tous ces FID certifiés ne sont pas forcément portables et utilisables pour une mise en œuvre comme SRM, mais cela donne une estimation de la performance atteignable par des analyseurs FID. Pour respecter un ratio VLE/LQ de 10 préconisé en bonne pratique pour les SRM, cette médiane conduirait à une VLE minimale de 0,4 mgC/m_0^3, et pour une utilisation en tant que AMS, cela conduirait à une VLE minimale de 0,2 mgC/m_0^3, en supposant un ratio VLE/LQ de 5. Ces deux valeurs sont très basses au regard de l'incertitude de mesure à de tels niveaux de concentration.

L'examen de dix étalonnages QAL2 conduit à des VLE minimales, permettant au test de variabilité de passer, déjà plus élevées : comprises entre 0,8 et 4,6 mgC/m_0^3, avec une moyenne à 2,4 ou 2,2 mgC/m_0^3, selon que cette VLE est estimée par retraitement des données ou calculée à partir de la dispersion des écarts entres AMS et SRM, soit une valeur plus élevée que les VLE minimales qu'on pourrait se fixer à partir des LQ. Cela est aussi sans doute lié comme vu pour le CO et les NOx, au fait que le test de variabilité est impacté aussi par les performances de la SRM et pas seulement celle de l'AMS.

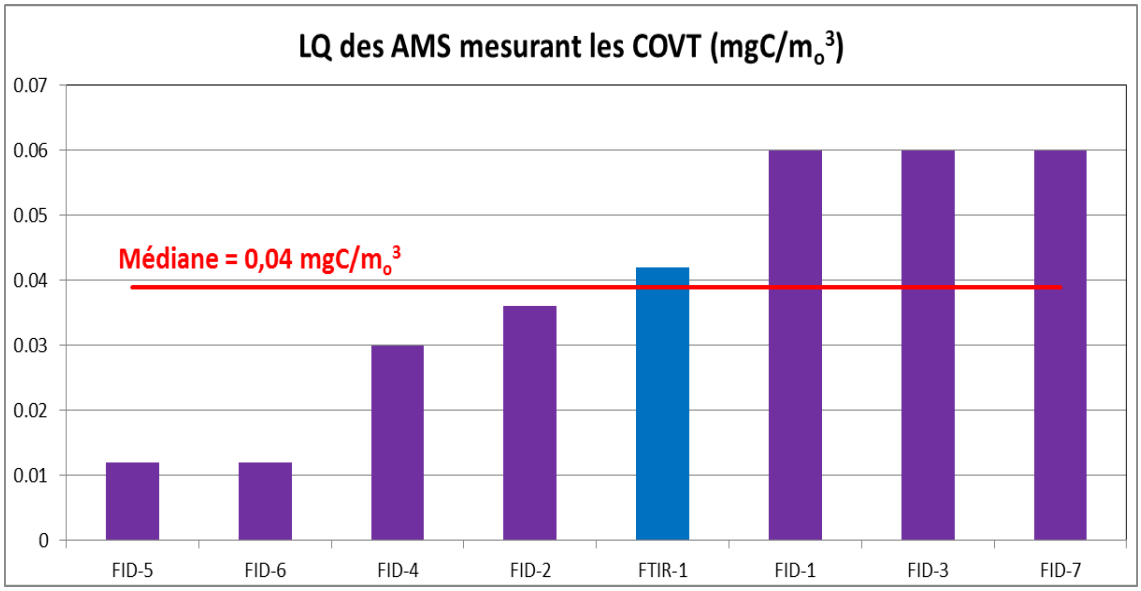


Figure 15 : LQ des AMS certifiés mesurant les COVT

<u>Incertitude de mesure :</u>

Pour le mesurage des COVNM (composés organiques volatils non méthaniques – pour certains types installations, ce sont les COVNM et non pas les COVT qui sont soumis à une VLE, un référentiel français spécifique a été rédigé : XP X 43-554. Seul ce dernier référentiel définit un niveau d'incertitude pour la méthode de référence au niveau de la VLEj : 15 %, soit la moitié du seuil d'incertitude de mesure imposé aux AMS.

L'incertitude requise via un budget d'incertitude de 15 % au niveau d'une VLEj égale à 10 mgC/m_0^3, est atteignable par 5 analyseurs FID certifiés sur 7. Les 7 appareils certifiés ainsi que l'analyseur FTIR sont conformes au seuil d'incertitude élargie relative de 23 % (75 % du critère fixé à 30 %) pour une utilisation en tant qu'AMS.

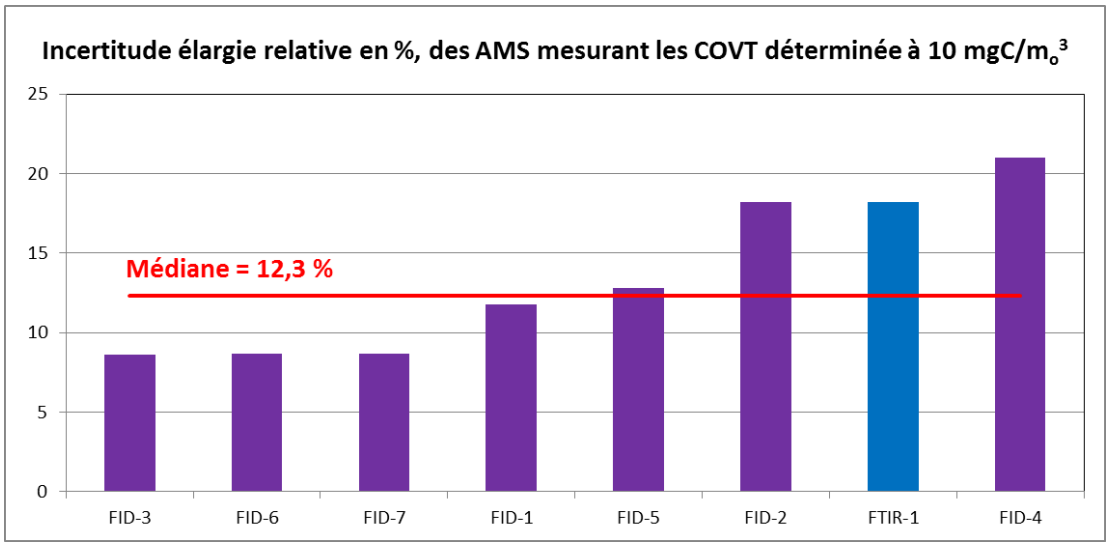


Figure 16 : Incertitude élargie relative des AMS certifiés mesurant les COVT

Les CIL organisées pour évaluer la mise en œuvre de la SRM montrent que l'incertitude croît lorsque la concentration diminue, et que l'objectif de 15 % fixé dans la norme française, n'est atteint en pratique sur site que pour des concentrations supérieures à 50 mgC/m$_0^3$

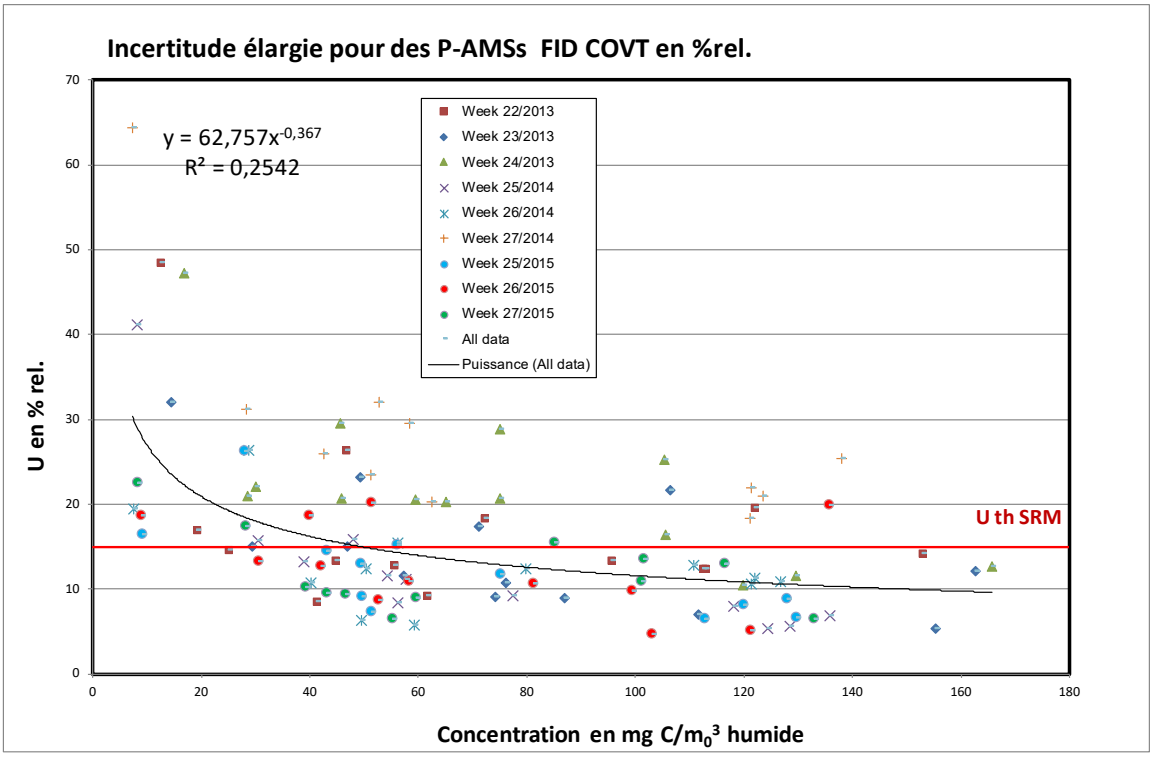


Figure 17 : Estimation de l'incertitude réelle en utilisant les CIL, lors du mesurage de COVT

La particularité du mesurage des COVT, est que l'analyse par ionisation de flamme détermine un indice COVT sans pouvoir quantifier séparément chacun des composés organiques non volatils présents dans la matrice.

Or les différents modèles d'appareils n'ont pas des facteurs de réponses identiques. Les facteurs de réponse pour différentes familles de composés doivent rester dans des plages définies dans les normes EN 12619 pour la SRM et EN 15267-3 pour les AMS, mais ceci induit quand même une variabilité de résultats liée à l'utilisation de différents appareils pendant les CIL, à laquelle s'ajoute la variabilité de mise en œuvre. Tout point de condensation dans la ligne de mesurage peut aussi créer un biais de mesurage. Ces éléments contribuent à des niveaux d'incertitude lors des CIL, plus élevés que l'incertitude estimée sur la base des caractéristiques de performance de chaque appareil.

Pour des niveaux de concentrations 10-20 mgC/m_0^3, l'incertitude de mesure est de 23 % en moyenne lors des CIL organisées par l'INERIS, et de 20 % pour les comparaisons organisées pour valider la norme. Ces résultats sont supérieurs à l'objectif de 15 %. Et lorsqu'on passe en-dessous de 10 mg C/m_0^3, c'est-à-dire en dessous de la VLEj actuelle, l'incertitude croît rapidement.

A niveau de la VLEj actuelle, la condition $U_{max\ SRM} << U_{max\ AMS}$ requise pour l'étalonnage des AMS selon la procédure QAL2, n'est donc déjà pas vérifiée.

Fixer des VLE en ne considérant que le ratio VLE/LQ supérieur à 10 voire à 5, soit inférieures à 1 mgC/m_0^3, conduirait à des mesures au niveau de la VLE assorties d'une incertitude très élevée. Ceci affecterait les comparaisons à la VLE tant pour les contrôles périodiques que pour l'autosurveillance, et la justesse de la fonction d'étalonnage des AMS.

Comparaison des mesures AMS / SRM lors d'étalonnages QAL2 :

Il a été examiné 40 étalonnages QAL2. Les concentrations moyennes mesurées sont comprises entre 0,1 et 3 mgC/m_0^3. Pour 80 % des contrôles, les écarts entre AMS et SRM sont supérieurs à 50 % de la concentration moyenne AMS/SRM. On peut penser que cela est lié au fait qu'à ces niveaux de concentration, les mesures sont entachées d'une incertitude importante comme constaté lors des CIL pour les SRM, et ce qui est aussi probablement le cas pour les AMS.

En outre, comme noté précédemment, les facteurs de réponse ne sont pas tout à fait les mêmes d'un modèle d'analyseur FID à un autre, et ils ne sont pas non plus identiques entre un analyseur FID et un analyseur infra-rouge. Si la concentration augmente, cela peut être lié à une augmentation de l'ensemble des composés organiques présents dans la matrice, mais cela peut aussi être lié à une variation de la répartition des COVT spécifiques conduisant à une évolution différente de l'indice FID de celui d'un indice Infra-Rouge.

Conclusion pour les COVT

La méthode de référence FID présente de bons atouts : bonne sensibilité et bonne linéarité, grande dynamique de la réponse, mais également de nombreuses limites : la méthode ne donne qu'un indice, la géométrie du brûleur et ses réglages influant sur la mesure, il convient de vérifier la stabilité des débits et pressions d'air et d'hydrogène, l'appareil doit fonctionner avec une bouteille d'H_2 ou H_2/He de qualité suffisante (sans hydrocarbures). Toute autre méthode aura l'inconvénient de donner un indice avec des facteurs d'émission qui diffèrent avec les familles chimiques. Il est donc difficile d'étalonner un AMS ayant un principe de mesurage différent de celui de la SRM si l'indice FID évolue différemment de celui d'un indice Infra-Rouge. Pour cette raison la Grande Bretagne impose l'utilisation de FID pour l'autosurveillance.

Actuellement l'exigence d'incertitude pour la SRM n'est atteinte que pour des concentrations supérieures à 50 mgC/m_0^3, et l'incertitude de mesure dépasse 20 % au niveau de la VLEj actuelle de 10 mgC/m_0^3. L'examen d'étalonnages QAL2 montre que pour des concentrations inférieures à la VLEj actuelle, les moyennes des concentrations mesurées par AMS et SRM sont rarement comparables (sans pouvoir imputer l'écart à l'une ou l'autre méthode de mesurage).

Une VLEj de 50 mgC/m_0^3 serait nécessaire pour se prononcer avec un risque minime sur la conformité / non-conformité de l'AMS. Une VLEj en deçà de la valeur de 50 mg/m_0^3 ne permettrait pas d'atteindre le niveau d'incertitude de 20% actuellement requis, lorsque différents laboratoires sont impliqués dans les contrôles QAL2 et AST.

5.5 Poussières

Les commentaires ci-dessous s'appuient sur la fiche de synthèse que l'on trouvera en Annexe E.

La norme EN 13284-1 décrit la SRM : méthode manuelle avec prélèvement sur filtre et détermination gravimétrique.

<u>LQ :</u>

La méthode manuelle a une limite de quantification d'environ 3 mg/m_0^3 résultant d'une limite de quantification de pesée d'environ 1 mg pour le filtre et 2 mg pour l'extrait sec (issu du rinçage de la sonde de prélèvement en amont du filtre), en supposant un prélèvement d'une durée de 1 heure à un débit d'environ 1 m^3/h. Un calcul de VLE minimale déduit de cette LQ, et permettant de respecter la bonne pratique selon laquelle la LQ doit être inférieure à 10 % de la VLE conduit à une VLEj minimale de 30 mg/m_0^3. Pour réaliser un prélèvement réglementaire sur une installation dont la VLEj est de 10 mg/m_0^3 une durée de 3h20 serait nécessaire si on garde le même débit de prélèvement d'environ 1 m^3/h. Un prélèvement de 1h40 est également possible en doublant le débit de prélèvement, soit 2 m^3/h. Il est difficile d'aller au-delà de ce débit, en raison de limites techniques liées aux conditions de prélèvement sur site et aux pompes d'échantillonnage utilisées.

Les LQ calculées pour les AMS utilisant des techniques d'opacimétrie à transmission ou (rétro)-diffusion ou encore de triboélectricité sont variables (0,00018 à 0,9 mg/m_0^3), avec une médiane à 0,06 mg/m_0^3. Respecter un ratio VLE/LQ de 5, conduit à des VLEj très faibles : 0,3 mg/m_0^3 pour la valeur médiane, voire 0,07 mg/m_0^3 pour les sondes triboélectriques qui en la matière semblent plus performantes que l'opacimétrie.

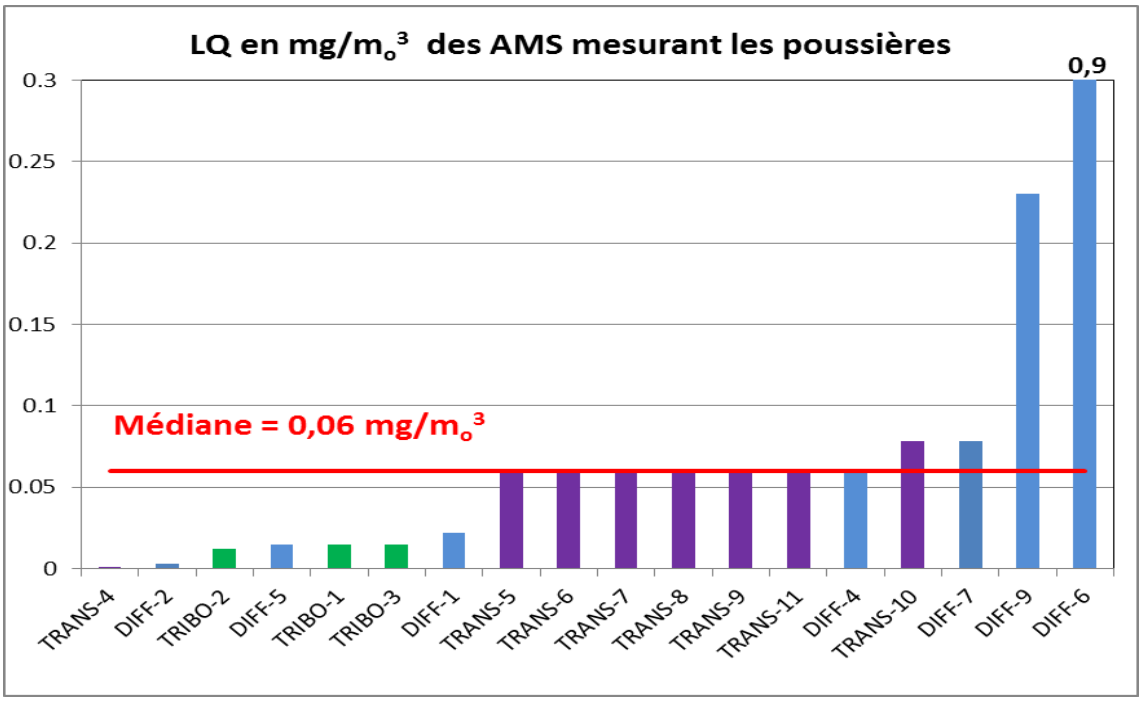


Figure 18 : LQ des AMS certifiés mesurant les poussières

L'examen de douze étalonnages QAL2 conduit en revanche à des VLE minimales permettant une conclusion positive au test de variabilité, beaucoup plus élevées que ces valeurs de 0,07 à 0,3 mg/m_0^3 : 1,5 à 5,1 mg/m_0^3.

Les valeurs minimales de valeur limite basées sur 5 fois la médiane des LQ semblent donc faibles pour des appareils aujourd'hui utilisés sur site, au regard des résultats d'étalonnage QAL2. Cela est aussi sans doute lié au fait que l'étalonnage QAL2 et donc le test de variabilité, est impacté aussi par les performances de la SRM et pas seulement celle de l'AMS.

Incertitude de mesure :

La norme EN 13284-1 dans sa version publiée en novembre 2017 exige d'atteindre un niveau de 20 % à la VLEj, valeur très proche du niveau requis pour les AMS, soit 23 %, ce qui ne répond pas à la condition nécessaire $U_{max\ SRM} << U_{max\ AMS}$ pour réaliser un étalonnage QAL2 robuste.

Les CIL menées sur sites industriels lors de la validation de la norme montrent que l'incertitude est d'environ 60 % pour des concentrations moyennes voisines de 10 mg/m^3 et plus fortes en deçà. L'incertitude souhaitée de 20 % requise par la norme européenne SRM n'est atteinte en pratique sur site que pour des concentrations supérieures à 50 mg/m$_0^3$ pour un prélèvement d'une demi-heure. L'atteinte d'un niveau d'environ 20 % aux alentours de 10 mg/m^3 supposerait des prélèvements d'une durée voisine de 4h. Quand bien même de tels essais pourraient être menés pour un QAL2 cela induirait une augmentation de leur coût pour l'exploitant sauf à réduire le nombre d'essais à réaliser (la norme EN 13284-2 permet déjà de faire des étalonnages avec un nombre limité de 5 mesurages parallèles de longue durée).

L'incertitude requise pour les AMS est de 23 %. L'incertitude élargie relative de mesure diffère selon le principe d'analyse :

- Opacimétrie / transmission : 5,2 à 13,4 % ; moyenne : 7,2 %
- Rétrodiffusion : 0,9 à 12,3 % ; moyenne : 6,7 %
- Sonde triboélectrique : 8,2 % à 9,5 % ; moyenne : 8,9 %

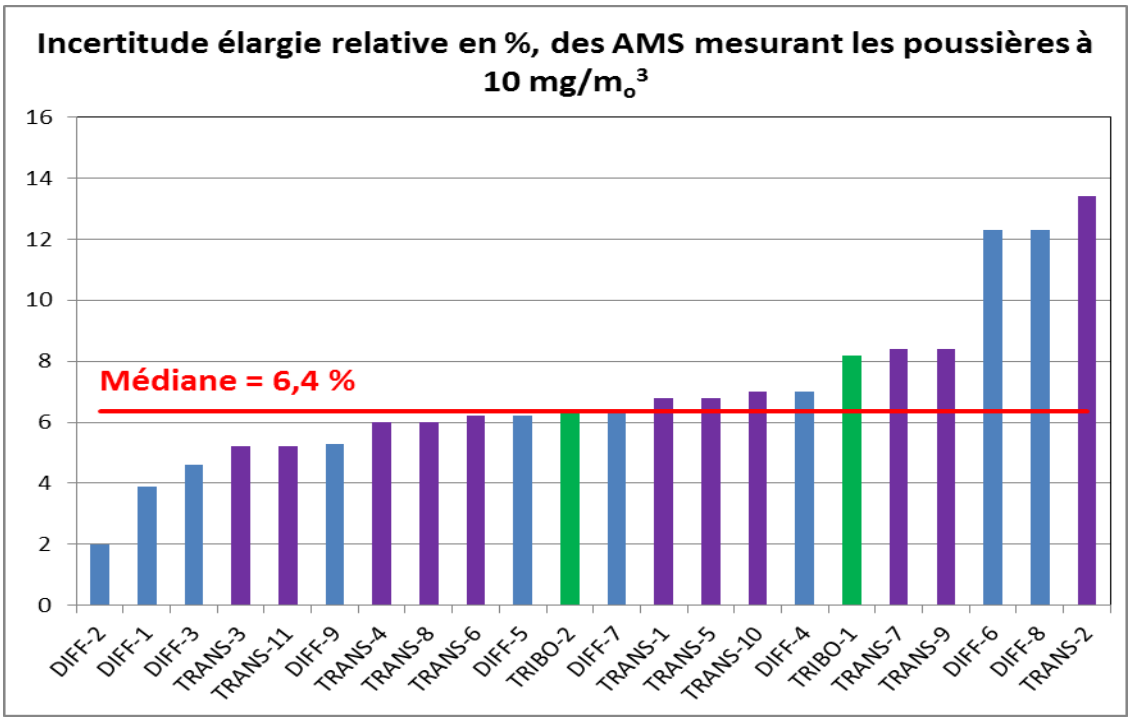


Figure 19 : Incertitude élargie relative des AMS certifiés mesurant les poussières

L'ensemble des appareils certifiés respecte le critère d'incertitude de 23 % pour un niveau de VLEj actuel de 10 mg/m$_0^3$. Mais l'incertitude relative augmentera si la VLEj est abaissée ; en faisant une hypothèse optimiste d'incertitude variant linéairement avec la concentration, la VLE la plus basse pour laquelle l'appareil certifié le plus performant (DIFF-2) pourrait respecter le seuil de 23 % serait de 0,015 mg/m$_0^3$. Si on considère un AMS proche de la médiane, la VLEj la plus basse pour laquelle l'appareil certifié pourrait respecter le seuil de 23 % serait de 2,8 mg/m$_0^3$.

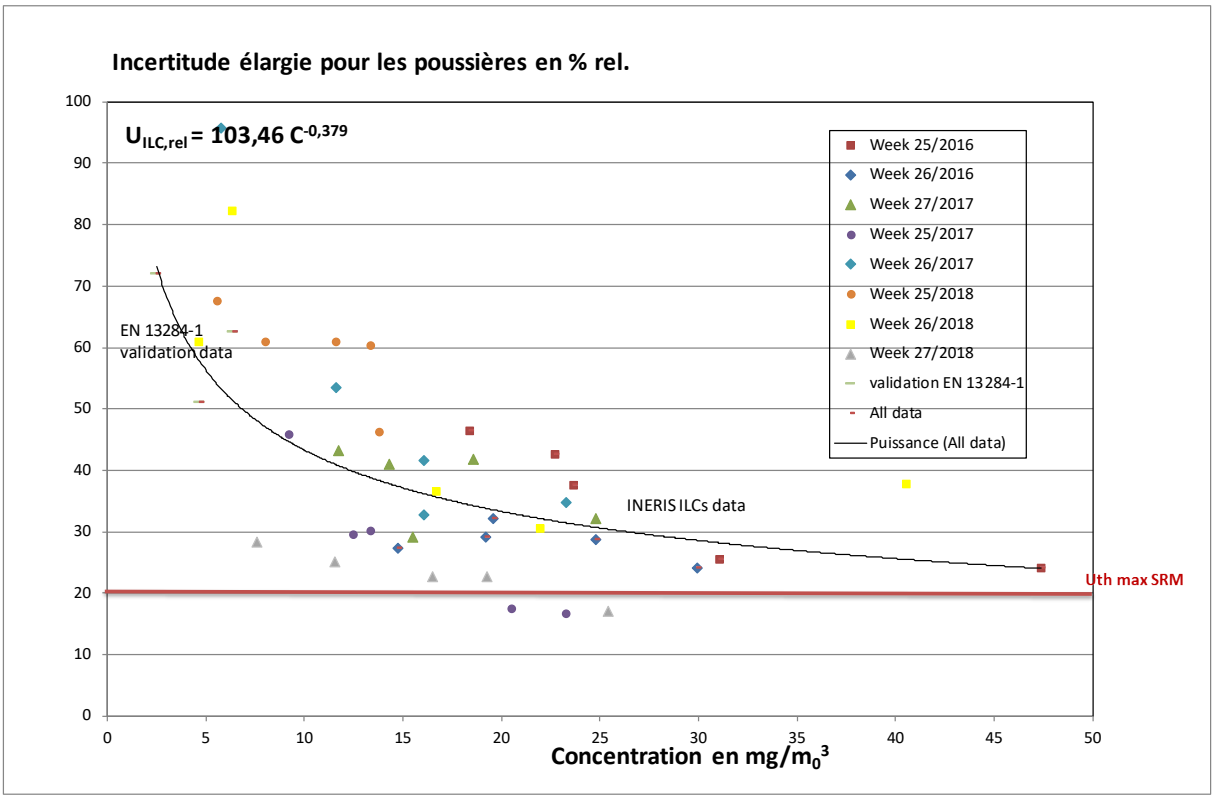


Figure 20 : Estimation de l'incertitude réelle en utilisant les CIL, lors du mesurage des poussières

L'exploitation de quelques rapports d'étalonnage QAL2 montre que les niveaux d'incertitude les plus bas permettant d'obtenir un test de variabilité conforme sont 1 à 1,5 fois ceux déterminés par budget d'incertitude. Les valeurs les plus faibles sont obtenues sur deux installations où la moyenne des valeurs mesurées est très basse (0,12 mg/m$_0^3$), mais ces valeurs sont suspectes car elles sont situées très en deçà de la LQ de la SRM.

On peut supposer que si plusieurs AMS étaient testés en parallèle et pour des niveaux de concentration inférieurs à 10 mg/m$_0^3$, l'incertitude élargie relative serait aussi plus élevée que celle fournie dans les certificats. Cependant, l**a condition $U_{max\ SRM}$ << $U_{max\ AMS}$ qu'il conviendrait de respecter pour l'étalonnage des AMS par les SRM, n'est pas vérifiée, ce qui peut avoir un effet sur la fonction d'étalonnage et donc sur la justesse des résultats fournis par l'AMS**.

<u>Comparaison des mesures AMS / SRM lors d'étalonnages QAL2 :</u>

L'examen de rapports QAL2, correspondant au contrôle de 39 AMS (cf. Annexes B et C), montre que les niveaux de concentration moyens durant les essais varient de 0,12 à 9,2 mg/m$_0^3$. La qualité des équations (valeur du R²) croît avec le niveau de concentration. De très médiocre (0,15) à 0,25 mg/m$_0^3$ il atteint 0,6 pour une concentration de 9 mg/m$_0^3$. En moyenne, la fonction d'étalonnage n'est plus pertinente (R^2 < 0,5) en deçà de 5 mg/m$_0^3$.

Les seuls artifices qui peuvent être développés pour disposer d'une équation d'étalonnage réaliste pour ces faibles niveaux de concentration sont :

- L'utilisation de substituts aux matériaux de référence (exemple : filtres optiques) ; rares sont les substituts proposés par les fabricants d'AMS. Et, leur pertinence doit être vérifiée lors des essais de certification.
- L'injection de poussières dans le conduit. Rappelons que cette technique n'est valable que si des poussières injectées sont de mêmes caractéristiques (dimension, couleur) que celles présentes à l'intérieur du conduit dans le cas des AMS optiques. Si cela n'est pas le cas cela peut induire un biais dans l'établissement de la droite d'étalonnage.

Conclusion pour les poussières

La méthode de référence manuelle a une limite de quantification élevée qui peut être abaissée à 1 mg/m_0^3 au prix de durées de prélèvement longues (2 à 4 h) pour respecter les bonnes pratiques (VLE/LQ > 10).

Les AMS ont des limites de quantification souvent faibles (0,3 mg/m_0^3 pour la valeur médiane) qui pourraient permettre de faire des mesures de qualité pour des VLEj de 1,5 mg/m_0^3. Pour autant, l'examen des étalonnages QAL2 montre que les tests de variabilité ne conduisent à des résultats positifs que pour des VLEj supérieures à 1,5 à 5,1 mg/m_0^3 selon les cas. Ceci semble imputable principalement à la SRM.

La méthode de référence manuelle, pour respecter un niveau d'incertitude inférieur à 20 % exige d'avoir des VLEj égales ou supérieures à 50 mg/m_0^3. A ce niveau de concentration, les AMS ont une incertitude d'environ 7 %. Cette incertitude de mesurage pourrait être un peu plus élevée si, comme pour les CIL, plusieurs appareils mesuraient simultanément sur la même matrice. La condition nécessaire **$U_{max\ SRM}$ << $U_{max\ AMS}$ pour réaliser un étalonnage QAL2 robuste n'est donc pas remplie, ce qui peut avoir un effet sur la fonction d'étalonnage et donc sur la justesse des résultats fournis par l'AMS**.

L'examen d'étalonnages QAL2, confirme l'incapacité d'établir une droite d'étalonnage pour des concentrations inférieures à 5 mg/m_0^3. Pour les concentrations supérieures les droites d'étalonnage obtenues semblent plus solides sans pour autant que nous soyons sûr de leur justesse du fait de l'incertitude élevée de la SRM.

L'utilisation de la méthode de référence est nécessaire pour étalonner les AMS si le fabricant ne propose pas de substituts aux matériaux de référence, validés lors de la certification de l'appareil. **Cependant, les performances relativement médiocres de celle-ci peuvent conduire à des droites d'étalonnage peu solides et au risque de se prononcer à tort sur la conformité / non-conformité de l'installation. Une VLEj de 50 mg/m_0^3 serait nécessaire pour se prononcer avec un risque minime sur la conformité / non-conformité de l'AMS.**

Une VLEj en deçà de la valeur de 10 mg/m_0^3 ne permettrait pas d'atteindre le niveau d'incertitude de 20% actuellement requis pour les AMS, lorsque différents laboratoires sont impliqués dans les contrôles QAL2 et AST.

5.6 SO_2

Les commentaires ci-dessous s'appuient sur la fiche de synthèse que l'on trouvera en Annexe E.

La norme EN 14791 décrit la SRM : méthode manuelle par barbotage et analyse par chromatographie ionique.

<u>LQ :</u>

La méthode manuelle a une limite de quantification d'environ 0,16 mg/m_0^3, en supposant un prélèvement d'une durée de 1 heure. Un calcul de VLE minimale déduit de cette LQ, et permettant de respecter la bonne pratique selon laquelle la LQ doit être inférieure à 10 % de la VLE conduit à une VLEj minimale de 1,7 mg/m_0^3.

Les LQ calculées pour les AMS utilisant des techniques NDIR/GFCIR, FTIR, NDUV, GFCUV et DOAS sont variables (0,06 à 3,7 mg/m_0^3), avec une médiane à 0,6 mg/m_0^3 pour une gamme de 75 mg/m_0^3. Respecter un ratio VLE/LQ de 5, conduit à des VLEj très faibles : 0,3 à 17,5 mg/m_0^3 (3 mg/m_0^3 pour la valeur médiane). Remarquons qu'aucune technique ne présente des performances supérieures aux autres.

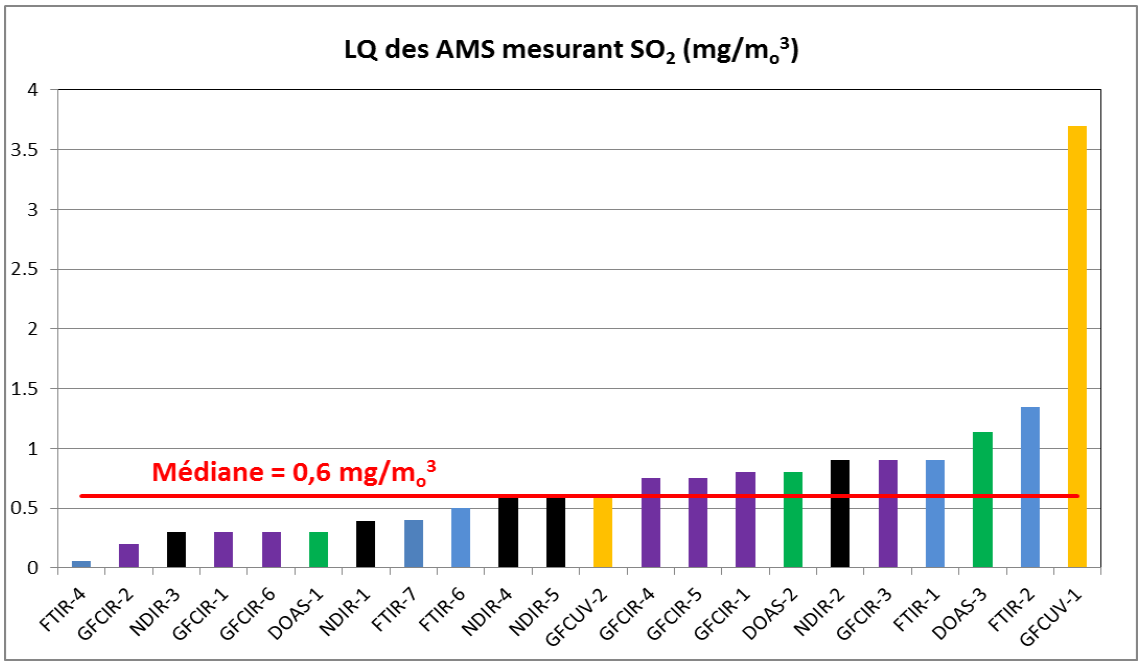


Figure 21 : LQ des AMS certifiés mesurant SO_2

L'examen de dix étalonnages QAL2 conduit en revanche à des VLE minimales (7,1 à 27,6 mg/m_0^3), permettant au test de variabilité de passer, beaucoup plus élevées que ces valeurs de 0,3 à 17,5 mg/m_0^3 (et 3 mg/m_0^3 comme valeur médiane). Les valeurs d'incertitude minimales calculées sont voisines de ce qu'annoncent les certificats.

Les VLEj minimales basées sur 5 fois la médiane des LQ semblent donc faibles pour des appareils aujourd'hui utilisés sur site, au regard des résultats d'étalonnage QAL2. Cela est aussi sans doute lié au fait que l'étalonnage QAL2, et donc le test de variabilité, est impacté aussi par les performances de la SRM et pas seulement par celle de l'AMS.

<u>Incertitude de mesure :</u>

La norme EN 14791 en vigueur exige d'atteindre un niveau de 20 % à la VLEj, valeur supérieure au niveau requis pour les AMS, soit 15 % si on considère un seuil à 75 % du seuil réglementaire, ce qui constitue un inconvénient important et conduit à réfléchir dans un proche avenir sur l'utilisation d'une méthode alternative automatique (une Spécification Technique CEN TS 17021, décrivant une méthode automatique est parue en 2018).

Les CIL menées à l'INERIS pour évaluer la performance de mise en œuvre de la SRM montrent que l'incertitude de 20 % est respectée pour des concentrations supérieures à 150 mg/m_0^3.

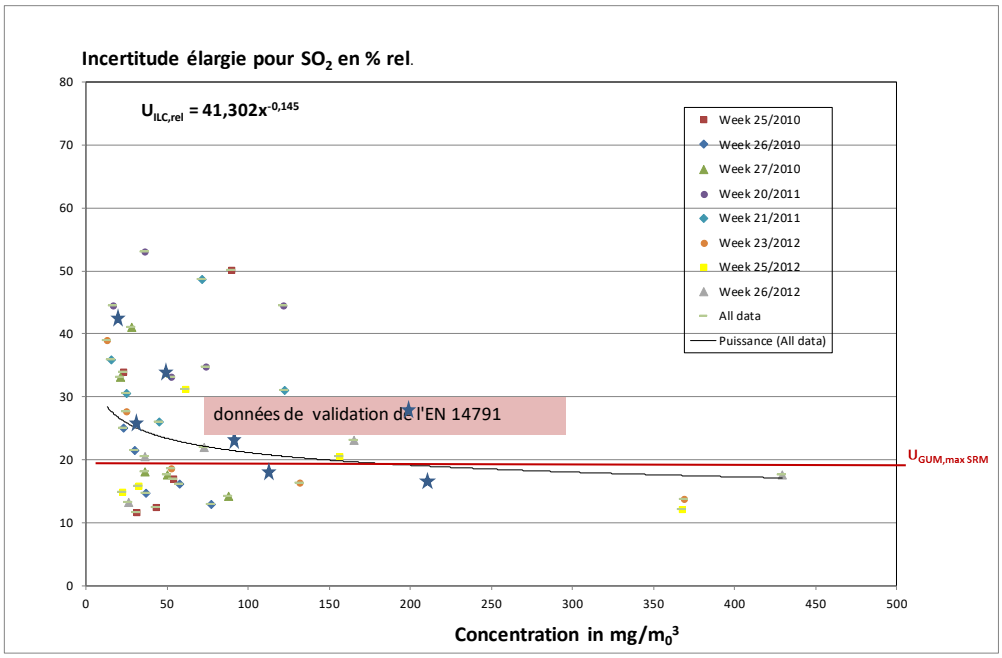


Figure 22 : Estimation de l'incertitude réelle en utilisant les CIL, lors du mesurage de SO_2

L'incertitude requise pour les AMS, de 15 %, diffère selon le principe d'analyse :

- NDIR simple : 7,6 à 15,3 % ; moyenne : 10,4 %
- GFCIR : 6,9 à 16,7 % ; moyenne : 10,2 %
- FTIR : 4,4 à 11,5 % ; moyenne : 8,8 %
- NDUV : 14 %
- GFCUV : moyenne : 11,2 %
- DOAS : 5,2 % à 13,6 % ; moyenne : 10,7 %

L'ensemble des appareils certifiés, à l'exception de deux AMS respecte le critère d'incertitude de 15 % pour un niveau de VLEj actuel de 50 mg/m$_0^3$. Mais l'incertitude relative augmentera si la VLEj est abaissée ; en faisant une hypothèse optimiste d'incertitude variant linéairement avec la concentration, la VLEj la plus basse pour laquelle l'appareil certifié le plus performant (GFCIR-6) pourrait respecter le seuil de 15 % serait de 13,7 mg/m^3. Si on considère un AMS proche de la médiane, la VLEj la plus basse pour laquelle l'appareil certifié pourrait respecter le seuil de 15 % serait de 33 mg/m$_0^3$.

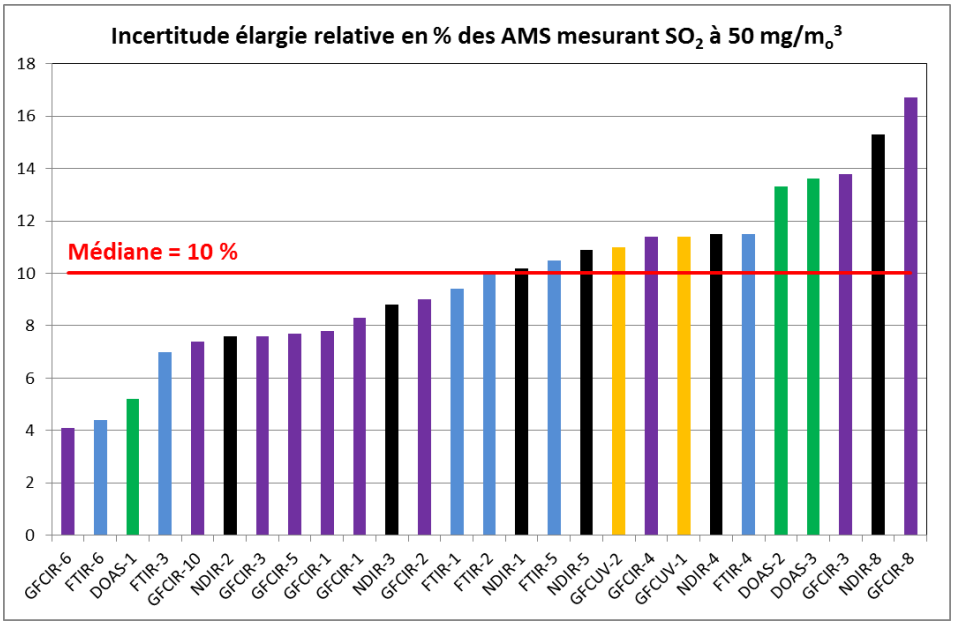


Figure 23 : Incertitude élargie relative des AMS certifiés mesurant SO_2

L'exploitation de quelques rapports d'étalonnage QAL2 montre que les niveaux d'incertitude les plus bas permettant d'obtenir un test de variabilité conforme sont voisins de ceux déterminés par budget d'incertitude.

On peut supposer que si plusieurs AMS étaient testés en parallèle et pour des niveaux de concentration inférieurs à 50 mg/m_0^3, l'incertitude élargie relative serait aussi plus élevée que celle fournie dans les certificats.

Comparaison des mesures AMS / SRM lors d'étalonnages QAL2 :

Enfin l'examen de rapports QAL2, correspondant à l'étalonnage de 41 AMS (cf. Annexes B et C), montre que les niveaux de concentration moyens durant les essais varient de 0,12 à 20 mg/m_0^3. Beaucoup de droites d'étalonnage résultent des résultats comparés AMS/SRM auxquels sont adjoints des mesures à zéro, voire de gaz pour étalonnages (pour 14 équations sur 41). Cinq autres utilisent le dopage d'effluent pour artificiellement modifier les niveaux de concentrations mesurés. L'ajout de ces mesures pour déterminer la fonction d'étalonnage améliore la qualité des équations, qui est alors souvent satisfaisante si on se réfère à la valeur du R^2.

Pour autant 16 équations sur 41 présentent des pentes éloignées de 1 ou des ordonnées à l'origine éloignées du zéro, ce qui montre que, dès lors que l'on ne dispose plus que de couples de points à basses concentrations, la qualité de l'étalonnage est précaire. Dans ce cas le calibrage préalable des AMS par un gaz pour étalonnage est nécessaire. Ces résultats montrent qu'il n'est pas partout pratiqué en Europe et rend difficile l'interprétation des résultats des QAL2 et l'appréhension de la qualité des résultats fournis par les AMS étalonnés. Cela peut également être imputable à des mesures SRM biaisées, ce qui expliquerait que même si l'AMS a été calibré, la pente peut être très différente de 1. Le non-respect de l**a condition $U_{max\ SRM} << U_{max\ AMS}$ qu'il conviendrait de respecter pour l'étalonnage des AMS par les SRM, ne conduit pas à avoir une pleine confiance sur la justesse des résultats fournis par l'AMS**.

Conclusion pour SO_2

Les méthodes de référence et AMS disposent de Limites de Quantification satisfaisantes.

La SRM manuelle donne en revanche des résultats dont l'incertitude est supérieure à celle des mesures fournies par les AMS.

La SRM respecte un niveau d'incertitude inférieur à 20 % pour des VLEj égales ou supérieures à 150 mg/m_0^3, l'incertitude des AMS se situant aux alentours de 10 % à 50 mg/m_0^3. La condition nécessaire **$U_{max\ SRM} << U_{max\ AMS}$ pour réaliser un étalonnage QAL2 robuste n'est donc pas remplie au niveau de la VLEj actuelle de 50 mg/m_0^3 pour l'incinération, ce qui affaiblit la robustesse de cet étalonnage et remet en cause la justesse des résultats fournis par l'AMS**.

L'examen d'étalonnages QAL2 en incinération, montre que les laboratoires de contrôle usent souvent de dopages ou combinent les données de comparaison AMS/SRM avec celles de l'injection de gaz de zéro ou de gaz au point d'échelle pour améliorer artificiellement l'équation de la droite d'étalonnage.

Dans la configuration actuelle, une VLEj en deçà de la valeur actuelle de 50 mg/m_0^3 ne permettrait pas de se prononcer avec un risque minime sur la conformité / non-conformité de l'AMS, lorsque différents laboratoires sont impliqués dans les contrôles QAL2 et AST.

Les voies de progrès sont les suivantes :

- Avec la SRM actuelle, réduire le nombre d'essais en parallèle pour les opérations QAL2 en rallongeant sensiblement la durée des essais.
- Une alternative consisterait à utiliser certains analyseurs GFCIR certifiés comme méthode alternative à la SRM, ce qui permettrait d'atteindre des niveaux d'incertitude inférieurs à 8 % à 50 mg/m_0^3 et approcheraient environ 13 % à 30 mg/m_0^3. Les techniques TDLAS-CRDS sont également prometteuses mais aucun appareil n'est cependant certifié aujourd'hui pour SO_2 selon l'EN TS 17021.

5.7 HCl

Les commentaires ci-dessous s'appuient sur la fiche de synthèse que l'on trouvera en Annexe E.

La norme EN 1911 décrit la SRM : méthode manuelle par barbotage et analyse par chromatographie ionique. Cette méthode détermine la concentration en chlorure. Une spécification technique EN TS 16429 a été élaborée pour mesurer par une méthode automatique plus spécifique mesurant HCl seul. Validée, elle sera disponible en 2019.

LQ :

La méthode manuelle (SRM) a une limite de quantification qui varie de 0,08 à 0,33 mg/m_0^3 selon les laboratoires d'analyse, en supposant un prélèvement d'une durée d'1 heure. Un calcul de VLE minimale déduite de cette LQ, et permettant de respecter la bonne pratique selon laquelle la LQ doit être inférieure à 10 % de la VLE conduit à une VLEj minimale de 0,8 à 3,3 mg/m_0^3, ce qui est bien inférieur à la VLEj actuelle de 10 mg/ m_0^3.

Les LQ calculées pour les AMS utilisant des techniques GFCIR, FTIR, TDLAS et DOAS sont variables (0,008 à 1,08 mg/m_0^3), avec une médiane à 0,18 mg/m_0^3 pour une gamme certifiée de 0 - 15 mg/m_0^3. Respecter un ratio VLE/LQ de 5, conduit à des VLEj très faibles : 0,04 à 5,4 mg/m_0^3 et 0,9 mg/m_0^3 pour la valeur médiane. Remarquons que la technique par diode laser présente des performances supérieures aux autres techniques (LQ=0,06 mg/m_0^3 – VLEjmin = 0,3 mg/m_0^3).

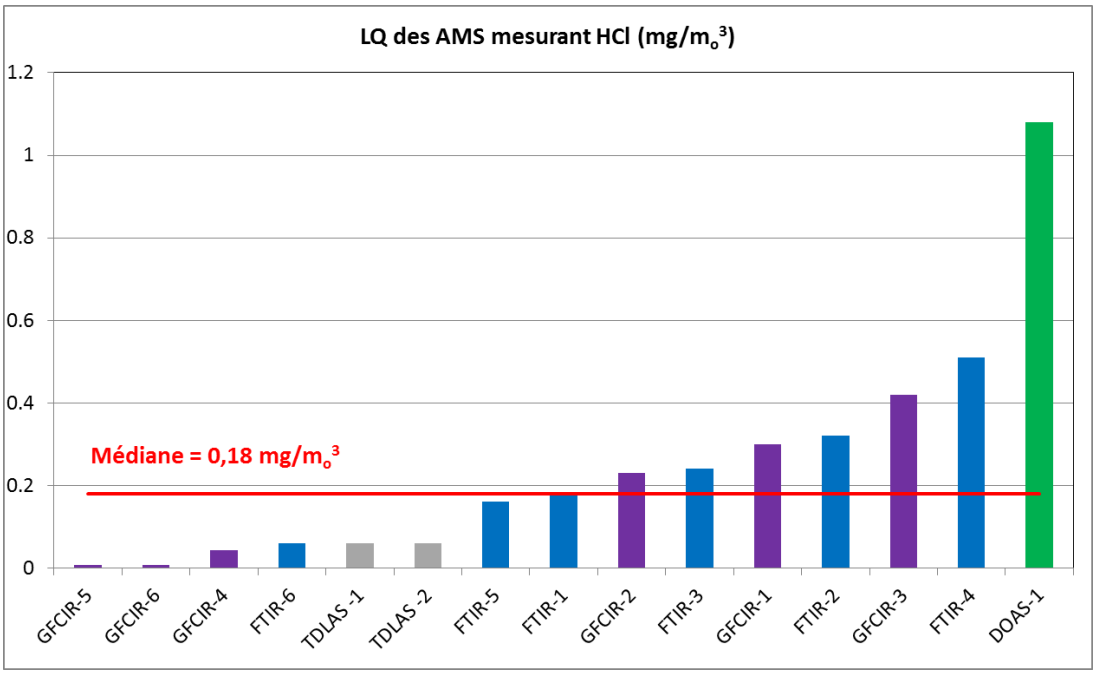


Figure 24 : LQ des AMS certifiés mesurant HCl

L'examen de dix étalonnages QAL2 conduit en revanche à des VLE minimales (2,2 à 9,6 mg/m_0^3) permettant au test de variabilité de passer, plus élevées que ces valeurs de 0,04 à 5,4 mg/m_0^3. Les valeurs d'incertitude minimales calculées sont sensiblement plus basses que celles annoncées par les certificats.

Les VLEj minimales basées sur 5 fois la médiane des LQ semblent donc faibles pour des appareils aujourd'hui utilisés sur site, au regard des résultats d'étalonnage QAL2. Cela est aussi sans doute lié au fait que l'étalonnage QAL2, et donc le test de variabilité, est impacté aussi par les performances de la SRM et pas seulement celle de l'AMS. Nous ne disposons pas d'étalonnage QAL2 avec des appareils utilisant la technique TDLAS qui permettrait de voir si les VLEj minimales peuvent être sensiblement abaissées.

Incertitude de mesure :

La norme EN 1911 exige d'atteindre un niveau de 20% au niveau de la VLEj. Ce niveau ne peut être amélioré compte tenu de la méthode choisie.

Les CIL menées à l'INERIS pour évaluer la performance de mise en œuvre de la SRM, montrent qu'à une concentration de 10 mg/m$_0^3$, l'incertitude est très élevée (~ 70%). L'incertitude souhaitée de 20 % requise par la norme européenne n'est atteinte en pratique sur site que pour des concentrations supérieures à 50 mg/m$_0^3$. Les résultats peuvent encore plus se dégrader lorsque l'installation de traitement à caractériser utilise de l'ammoniac ou de l'urée pour abattre les concentrations de NO$_x$. Dans ces conditions il se forme un aérosol de chlorure d'ammonium qui est gazeux au-delà de 180°C mais qui peut condenser dans la ligne de prélèvement s'il y a des points plus froids ou être piégé sur le filtre si celui-ci est à une température plus faible que 180°C. Dans de tels cas, il a été montré que vers 10 mg/m$_0^3$ l'incertitude n'est plus égale à 70% mais dépasse 120 %.

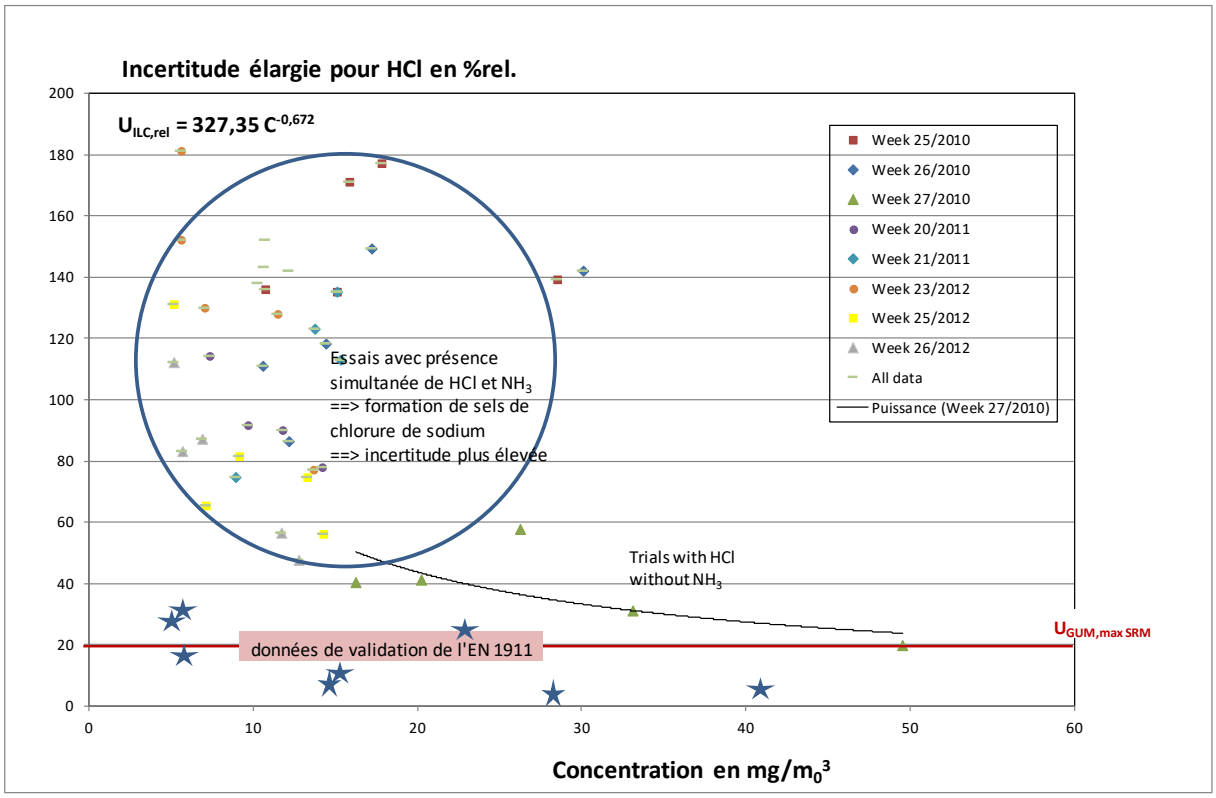


Figure 25 : Estimation de l'incertitude réelle en utilisant les CIL, lors du mesurage de HCl

L'incertitude requise pour les AMS est de 30 % (75% de 40%). L'incertitude élargie diffère selon le principe d'analyse :

- GFCIR : 7,9 à 12,8 % ; moyenne : 10,6 %
- FTIR : 8,1 à 12,2 % ; moyenne : 10,6 %
- TDLAS : 7,7 à 13,4 % ; moyenne : 10,6 %
- DOAS : 12,5 %

L'ensemble des appareils certifiés, respecte le seuil d'incertitude de 30 % pour un niveau de VLEj actuel de 10 mg/m$_0^3$. Mais l'incertitude relative augmentera si la VLEj est abaissée ; en faisant une hypothèse optimiste d'incertitude variant linéairement avec la concentration, la VLEj la plus basse pour laquelle l'appareil certifié le plus performant (TDLAS-1) pourrait respecter le seuil de 30 % serait de 2,6 mg/m$_0^3$. Si on considère un AMS proche de la médiane, la VLEj la plus basse pour laquelle l'appareil certifié pourrait respecter le seuil de 30 % serait de 4 mg/m$_0^3$.

Remarquons que l'un des deux TDLAS les plus performants en termes de LQ a aussi l'incertitude la plus faible. Le résultat inverse est obtenu avec le TDLAS-2.

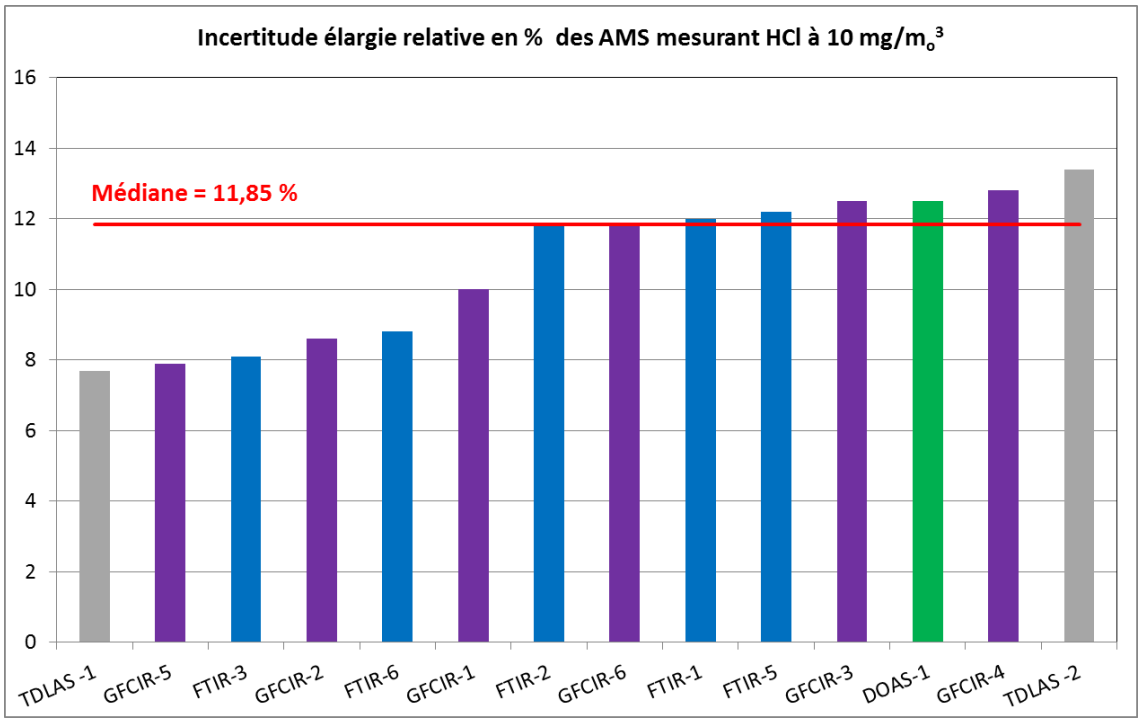


Figure 26 : Incertitude élargie relative des AMS certifiés mesurant HCl

L'exploitation de quelques rapports d'étalonnage QAL2 montre que les niveaux d'incertitude les plus bas permettant d'obtenir un test de variabilité conforme sont 2 à 3 fois plus faibles que ceux déterminés par budget d'incertitude.

On peut supposer que si plusieurs AMS étaient testés en parallèle et pour des niveaux de concentration inférieurs à 10 mg/m$_0^3$, l'incertitude élargie relative serait aussi plus élevée que celle fournie dans les certificats.

<u>Comparaison des mesures AMS / SRM lors d'étalonnages QAL2 :</u>

Enfin, l'examen de rapports QAL2, correspondant au contrôle de 39 AMS (cf. Annexes B et C), montre que les niveaux de concentration moyens durant les essais varient de 0,1 à 25,4 mg/m$_0^3$. Beaucoup de droites d'étalonnage résultent des résultats comparés AMS/SRM auxquels sont adjoints des mesures à zéro (19 d'entre elles), voire des mesures avec des gaz pour étalonnages (pour 11 équations). Quatre autres utilisent le dopage d'effluent pour artificiellement modifier les niveaux de concentrations mesurés. La qualité des équations, malgré les artifices pratiqués décrits ci-dessus, si on se réfère à la valeur du R^2 n'est satisfaisante que pour 12 d'entre elles ($R^2 > 0,9$) qui se situent majoritairement pour des concentrations supérieures à 5 mg/m$_0^3$. En deçà de 5 mg/m$_0^3$ seules 2 valeurs de R^2 sont supérieures à 0,9.

Le non-respect de l**a condition $U_{max\ SRM} << U_{max\ AMS}$ qu'il conviendrait de respecter pour l'étalonnage des AMS par les SRM, ne conduit pas à avoir une pleine confiance sur la justesse des résultats fournis par l'AMS**.

Ajouté au fait que la SRM et l'AMS ne mesurent pas le même mesurande et que la Directive européenne s'attache plutôt au seul composé HCl, le seul intérêt d'un QAL2 sur HCl est donc l'éventuelle détection d'un dysfonctionnement de l'AMS sur l'installation ou d'un problème de positionnement de la sonde en un point de prélèvement (point non représentatif).

Conclusion pour HCl

Les méthodes de référence et AMS disposent de LQ satisfaisantes.

La SRM manuelle donne en revanche des résultats dont l'incertitude est 5 à 10 fois supérieure à celle des mesures fournies par les AMS au niveau de la VLEj actuelle pour l'incinération (10 mg/m_0^3) si on se réfère aux certificats des appareils. S'il était pris en compte pour les AMS, la variabilité entre appareils comme lors de la mise en œuvre des CIL qui prend en compte la variabilité de mise en œuvre et celle liée aux équipements, l'écart de performance en termes d'incertitude serait sans doute moins important mais encore présent.

La méthode de référence manuelle, respecte un niveau d'incertitude inférieur à 20 % pour des VLEj égales ou supérieures à 50 mg/m_0^3 c'est-à-dire pour une VLEj égale à 5 fois la VLEj actuelle pour l'incinération, l'incertitude des AMS se situant aux alentours de 10 % à 50 mg/m_0^3. La condition nécessaire **$U_{max\ SRM} << U_{max\ AMS}$ pour réaliser un étalonnage QAL2 robuste n'est donc pas remplie au niveau de la VLEj actuelle de 10 mg/m_0^3 pour l'incinération, ce qui affaiblit la robustesse de cet étalonnage et remet en cause la justesse des résultats fournis par l'AMS**.

L'examen d'étalonnages QAL2 en incinération, montre que les laboratoires de contrôle usent souvent de dopages ou combinent les données de comparaison avec celles de l'injection de gaz de zéro ou de gaz au point d'échelle pour améliorer artificiellement l'équation de la droite d'étalonnage.

Dans la configuration actuelle de mise en œuvre de la SRM, une VLEj de 50 mg/m_0^3 est nécessaire pour se prononcer avec un risque minime sur la conformité / non-conformité de l'AMS, lorsque différents laboratoires sont impliqués dans les contrôles QAL2 et AST. Une VLEj inférieure à la valeur actuelle de 50 mg/m_0^3 ne permettrait pas de conserver l'exigence actuelle d'incertitude de 40% pour les AMS.

Les voies de progrès sont les suivantes :

- Avec la SRM actuelle, réduire le nombre d'essais en parallèle pour les opérations QAL2 en rallongeant sensiblement la durée des essais.
- Utiliser comme méthode alternative à la SRM, certains analyseurs FTIR, TDLAS ou GFCIR certifiés et conformes à la prEN 16429 « Émissions de sources fixes - Prélèvement et détermination du chlorure d'hydrogène dans les conduits et les cheminées - Technique analytique infrarouge », qui permettent d'atteindre des niveaux d'incertitude inférieurs à 8 % à 10 mg/m_0^3.

  Si de telles méthodes automatiques devraient permettre d'abaisser l'incertitude de mesure, une des difficultés de ces méthodes est leur étalonnage qui demande un dispositif d'injection spécifique sur gaz humide afin de réduire les périodes de passivation des lignes et une consommation de gaz pour étalonnage importante. La capacité à maitriser ces aspects a été testée lors des essais de validation de la prEN 16429.

5.8 HF

Les commentaires ci-dessous s'appuient sur la fiche de synthèse que l'on trouvera en Annexe E.

La norme NF X 43-304 décrit la SRM (pas de norme européenne disponible) : méthode manuelle par filtration et barbotage dans de la soude et analyse par ionométrie, spectrophotométrie ou chromatographie d'échange d'ions, après traitement des filtres.

Cette méthode détermine la concentration en ions fluorure.

<u>LQ :</u>

La méthode manuelle a une limite de quantification qui varie de 0,08 à 0,17 mg/m_0^3 selon le laboratoire d'analyses, en supposant un prélèvement d'une durée de 1 heure. Un calcul de VLE minimale déduite de cette LQ, et permettant de respecter la bonne pratique selon laquelle la LQ doit être inférieure à 10 % de la VLE conduit à une VLEj minimale de 0,8 à 1,7 mg/m_0^3. Pour respecter le ratio, VLE/LQ > 10, il peut être nécessaire d'allonger la durée de prélèvement au-delà de 1 heure.

Les LQ calculées pour les AMS utilisant des techniques GFCIR, FTIR, TDLAS et DOAS sont variables (0,006 à 0,2 mg/m_0^3), avec une médiane à 0,1 mg/m_0^3 pour une gamme de certification de 3 ou 5 mg/m^3. Respecter un ratio VLE/LQ de 5, conduit aux VLEj suivantes : 0,03 à 1 mg/m_0^3 (0,5 mg/m_0^3 pour la valeur médiane soit une valeur de seulement la moitié de la VLEj actuelle fixée à 1 mg/m_0^3).

Remarquons que le FTIR-3 et le TDLAS-3 présentent des performances supérieures aux autres techniques (LQ=0,006 ou 0,008 mg/m_0^3 – $VLEj_{min}$=0,03 ou 0,04 mg/m_0^3).

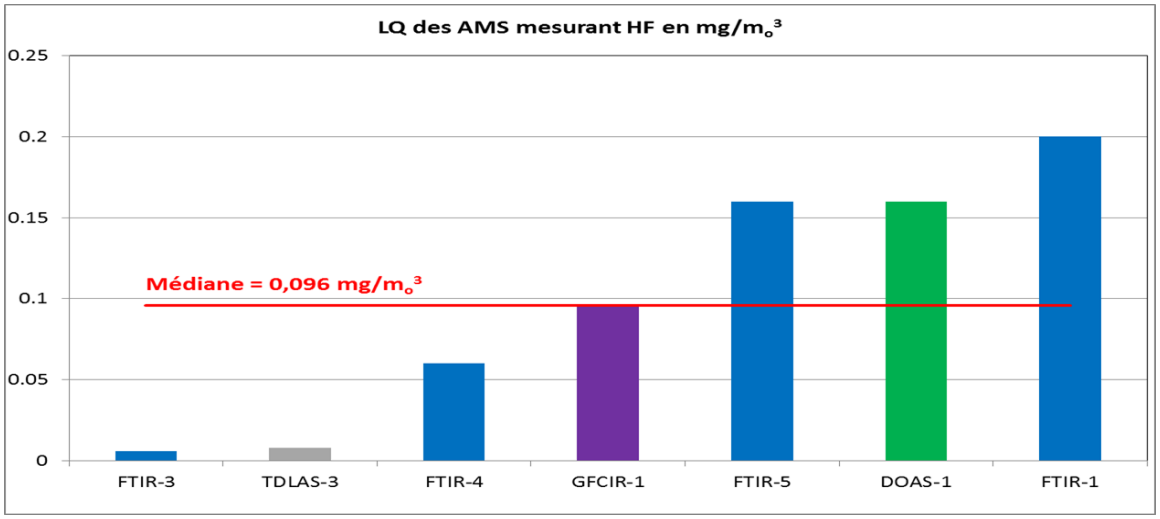


Figure 27 : LQ des AMS certifiés mesurant HF

L'examen de deux étalonnages QAL2 sur un AMS non certifié conduit en revanche à des VLE minimales (0,1 et 0,2 mg/m_0^3) permettant au test de variabilité de conduire à un résultat favorable, moins élevées que ces valeurs de 0,03 à 1 mg/m_0^3. Les valeurs d'incertitude minimales calculées sont sensiblement plus basses que celles annoncées par les certificats.

Les VLEj minimales basées sur 5 fois la médiane des LQ semblent donc appropriées pour des appareils aujourd'hui utilisés sur site, au regard des résultats d'étalonnage QAL2.

Incertitude de mesure :

La norme NF X 43-304 ne fixe pas de seuil d'incertitude de mesure, mais il est souhaitable de ne pas dépasser une incertitude élargie relative de 20 % correspondant à 50 % du seuil fixé pour les AMS. Ce niveau de 20 % ne peut être amélioré compte tenu de la méthode choisie.

Les CIL ont fourni trop peu de résultats pour fournir des données fiables pour estimer l'incertitude élargie réelle de mesurage du HF sur le terrain.

L'incertitude requise à 1 mg/m_0^3 pour les AMS est de 30 % (75 % du critère fixé à 40 %). L'incertitude déterminée par budget d'incertitude diffère selon le principe d'analyse :

- GFCIR : 10,6 %
- FTIR : moyenne : 22 %
- TDLAS : 10,8 à 37,9 % ; moyenne : 21,7 %
- DOAS : 18,4 %

4 des 10 appareils certifiés ne respectent pas le critère d'incertitude de 30 % pour un niveau de VLEj actuel de 1 mg/m_0^3. L'incertitude relative augmentera si la VLE est abaissée ; en faisant une hypothèse optimiste d'incertitude variant linéairement avec la concentration, la VLE la plus basse pour laquelle l'appareil certifié le plus performant TDLAS-3) pourrait encore respecter le seuil de 30 % serait de 0,36 mg/m_0^3. Si on considère un AMS proche de la médiane, la VLE la plus basse pour laquelle l'appareil certifié pourrait respecter le seuil de 30 % serait de 0,82 mg/m_0^3.

Remarquons que le TDLAS-3, l'un des 2 plus performants en termes de LQ a aussi l'une des deux incertitudes les plus faibles (10,8 %).

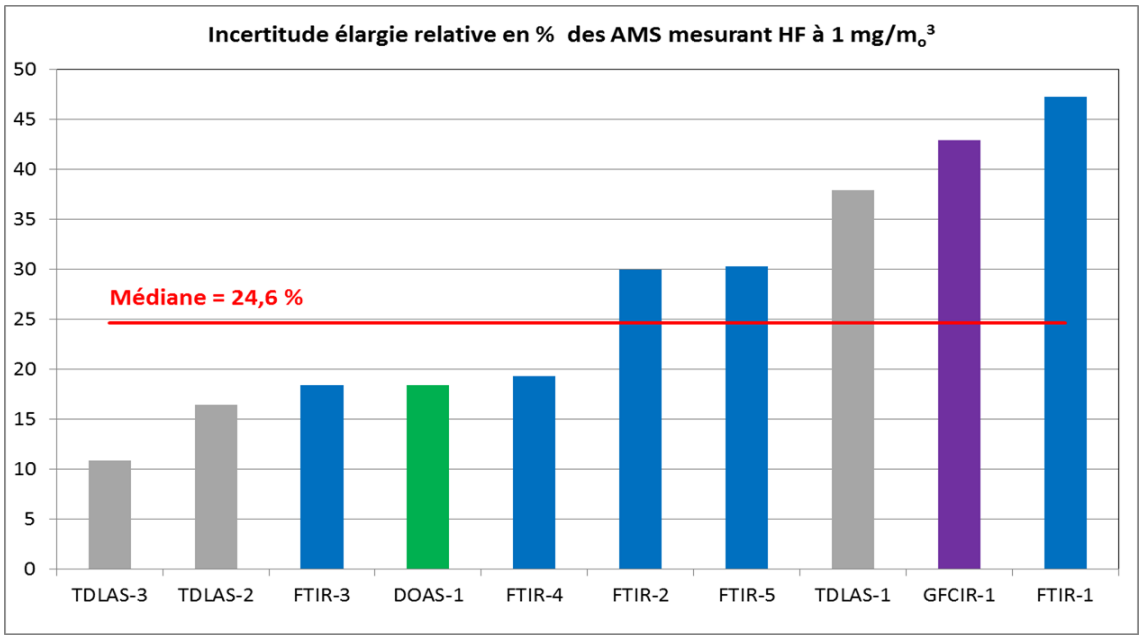


Figure 28 : Incertitude élargie relative des AMS certifiés mesurant HF

Notons que les techniques proposées ci-dessus pour les AMS ne mesurent que le HF gazeux. Le fluor particulaire n'est pas pris en compte alors qu'il est mesuré par la SRM. En outre, il n'est pas exclu qu'une partie du fluor gazeux soit absorbé sur les particules et les matériaux du système de prélèvement, ce qui biaise les mesures des AMS et augmente l'écart entre AMS et SRM.

L'exploitation de quelques rapports d'étalonnage QAL2 montre que les niveaux d'incertitude les plus bas permettant d'obtenir un test de variabilité conforme sont très inférieurs à ceux déterminés par budget d'incertitude.

On peut supposer que si plusieurs AMS étaient testés en parallèle et pour des niveaux de concentration inférieurs à 1 mg/m$_0^3$, l'incertitude élargie relative serait aussi plus élevée que celle fournie dans les certificats.

<u>Comparaison des mesures AMS / SRM lors d'étalonnages QAL2 :</u>

Enfin l'examen de rapports QAL2, correspondant au contrôle de 11 AMS (cf. Annexes B et C), montre que les niveaux de concentration moyens durant les essais varient de 0,0 à 0,09 mg/m$_0^3$. Neuf droites d'étalonnage résultent des résultats obtenus par injection de gaz de zéro et en sensibilité car les résultats de la SRM sont souvent au-dessous de la limite de quantification et ne peuvent être exploités. En pratique, **du fait de la forte LQ de la SRM et du non-respect de la condition $U_{max\ SRM} << U_{max\ AMS}$ à respecter pour l'étalonnage des AMS par les SRM, l'étalonnage QAL2 est inopérant au niveau actuel de la VLEj incinération.**

Conclusion pour HF

La durée de prélèvement de la méthode de référence doit être adaptée pour répondre à la bonne pratique LQ < 10 % VLEj pour la VLEj incinération (actuellement : 1 mg/m$_0^3$). Les LQ des AMS sont satisfaisantes.

La méthode de référence manuelle, respecte un niveau d'incertitude inférieur à 20 % pour des VLEj égales ou supérieures à 150 mg/m$_0^3$ c'est-à-dire pour une VLEj 150 fois la VLEj actuelle pour l'incinération, l'incertitude des AMS se situant aux alentours de 25 % à 1 mg/m$_0^3$. **Du fait du non-respect de la condition $U_{max\ SRM} << U_{max\ AMS}$ à respecter pour l'étalonnage des AMS par les SRM, l'étalonnage QAL2 est inopérant au niveau actuel de la VLEj incinération sur le HF. La VLEj actuelle est trop faible pour se prononcer sur la conformité / non-conformité de l'AMS, pour le niveau d'incertitude de 40% actuellement requis, lorsque différents laboratoires sont impliqués dans les contrôles QAL2 et AST.**

La technique TDLAS est prometteuse mais ne réalise pas le mesurage du fluor particulaire et gazeux et ne pourra donc servir de méthode alternative à la SRM manuelle actuelle.

5.9 NH_3

Les commentaires ci-dessous s'appuient sur la fiche de synthèse que l'on trouvera en Annexe E.

La norme NF X 43-303 décrit la SRM (pas de norme européenne disponible) : méthode manuelle par barbotage dans une solution de H_2SO_4 et analyse par chromatographie ionique ou spectrophotométrie d'absorption moléculaire. Cette méthode détermine la concentration en ammoniac.

LQ :

La méthode manuelle a une limite de quantification d'environ 0,08 mg/m_0^3, en supposant un prélèvement d'une durée de 1 heure. Un calcul de VLE minimale déduite de cette LQ, et permettant de respecter la bonne pratique selon laquelle la LQ doit être inférieure à 10 % de la VLE conduit à une VLEj minimale de 0,8 mg/m_0^3.

Les LQ calculées pour les AMS utilisant des techniques NDIR, GFCIR, FTIR, TDLAS et DOAS sont variables (0,012 à 0,88 mg/m_0^3), avec une médiane à 0,21 mg/m_0^3 pour une gamme de 10, 15, 20 ou 30 mg/m_0^3. Respecter un ratio VLE/LQ de 5, conduit aux VLEj suivantes : 0,06 à 4,4 mg/m_0^3 (1,05 mg/m_0^3 pour la valeur médiane). Remarquons que les GFCIR et le TDLAS-3 présentent des performances supérieures par rapport aux autres techniques (LQ ≤ 0,06 mg/m_0^3 – $VLEj_{min}$ ≤ 0,3 mg/m_0^3).

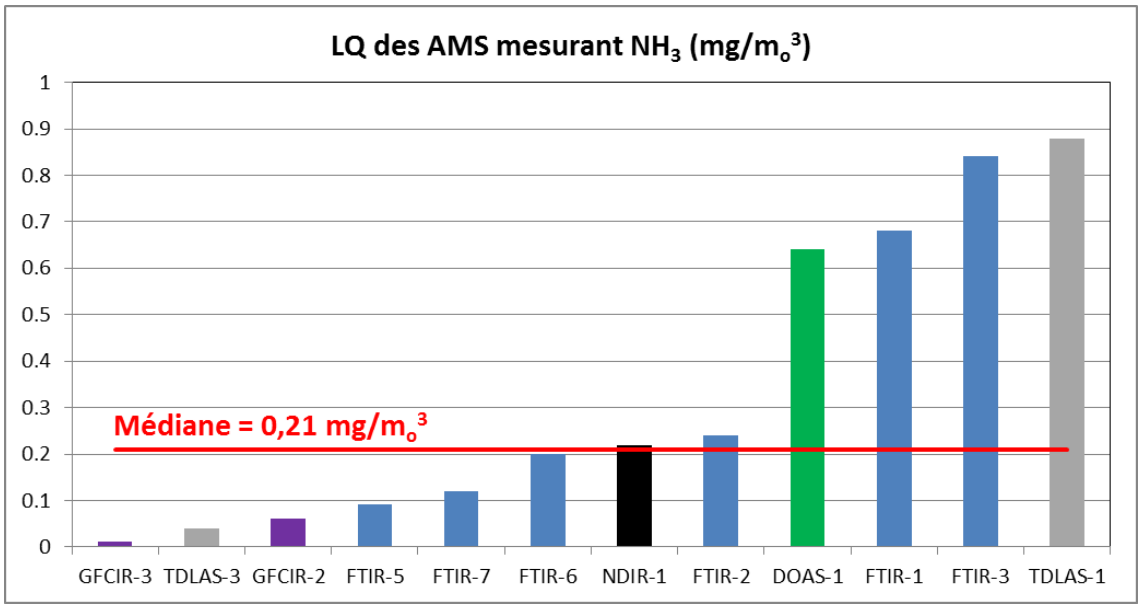


Figure 29 : LQ des AMS certifiés mesurant NH_3

L'examen de quatre étalonnages QAL2 relatifs à deux types d'AMS conduit en revanche à des VLE minimales permettant au test de variabilité de conduire à un résultat positif, plus élevées que ces valeurs de 0,06 à 4,4 mg/m_0^3 : 0,9 et 8,2 mg/m_0^3. Les valeurs d'incertitude minimales calculées sont sensiblement plus basses que celles annoncées par les certificats pour le NDIR-1 et du même ordre de grandeur pour le FTIR.

Les VLEj minimales basées sur 5 fois la médiane des LQ devrait être majorée pour des appareils aujourd'hui utilisés sur site, au regard des résultats d'étalonnage QAL2. Ceci s'explique en partie par l'influence de la SRM sur le processus d'étalonnage QAL2.

Incertitude de mesure :

La norme NF X 43-303 ne précise pas de niveau d'incertitude requis via un budget d'incertitude.

Nous n'avons pas de données d'incertitude issues des CIL pour des concentrations sous 5 mg/m_0^3. Si nous faisons une extrapolation à partir des données disponibles, l'incertitude à ce niveau de concentration sera sans doute près de 100 %. D'autres résultats sont disponibles mais ont été obtenus en présence d'HCl dans la matrice. De ce fait il se forme alors un aérosol de chlorure d'ammonium qui est gazeux au-delà de 180°C mais qui peut condenser dans la ligne de prélèvement s'il y a des points plus froids ou s'arrêter sur le filtre si celui-ci est à une température plus faible que 180°C.

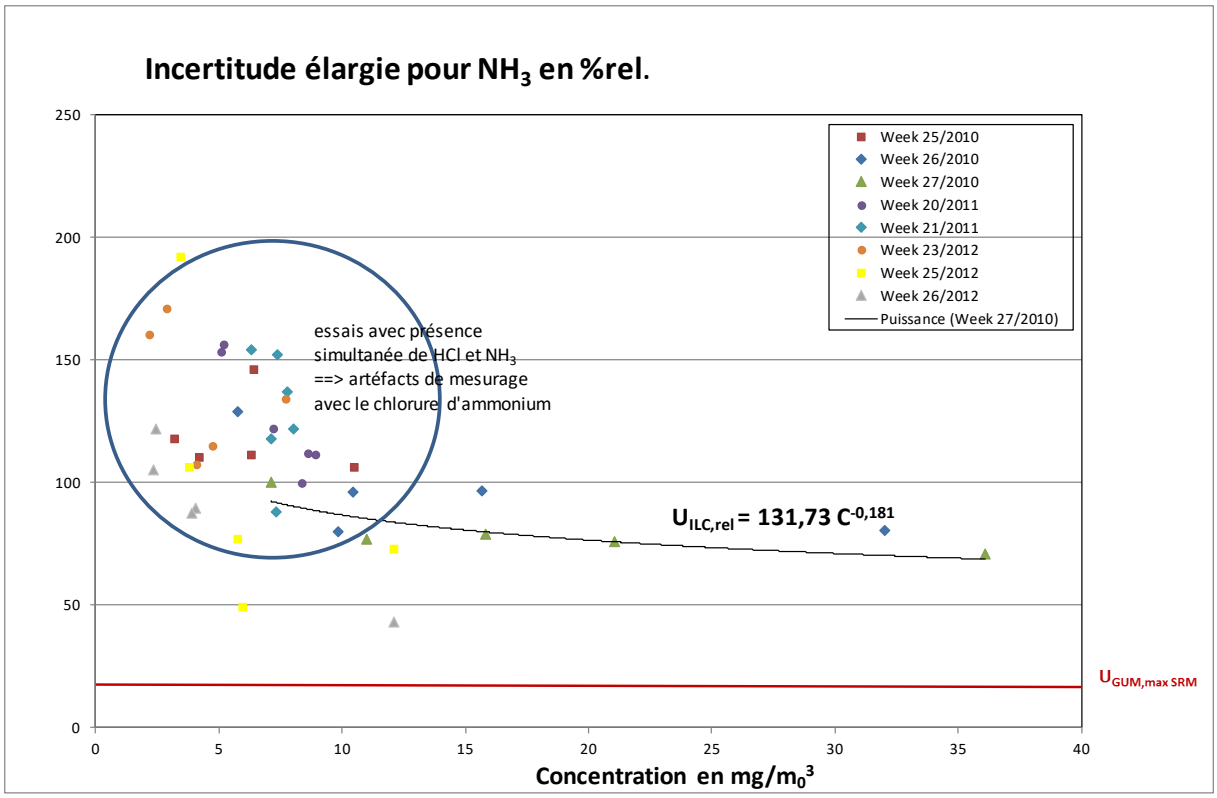


Figure 30 : Estimation de l'incertitude réelle en utilisant les CIL, lors du mesurage de NH_3

A 10 mg/m_0^3 l'incertitude de la SRM est d'environ 90 %, alors que des niveaux de l'ordre de 20 % seraient souhaitables si on se fixe un objectif de 50 % du seuil imposé pour l'autosurveillance du NH_3 à certaines installations d'incinération et de co-incinération. (En France, au niveau national, la VLEj applicable depuis le 1er juillet 2014 est de 30 mg/m_0^3).

L'incertitude de mesure des AMS calculée à 10 mg/m_0^3 diffère selon le principe d'analyse :

- NDIR : 12,4 %
- GFCIR : 6,9 à 22,4 % ; moyenne : 12,9 %
- FTIR : 6,2 à 12,5 % ; moyenne : 8,6 %
- TDLAS : 5,4 à 19,7 % ; moyenne : 10,2 %
- DOAS : 5,5 à 24,5 % ; moyenne : 15,0 %

L'ensemble des 16 appareils certifiés, respectent le critère d'incertitude de 30 % (75 % du seuil d'incertitude imposé en France) pour un niveau de concentration de 10 mg/m³. Mais l'incertitude relative augmentera si la VLE est abaissée ; en faisant une hypothèse optimiste, considérant que l'incertitude varie linéairement avec la concentration, la VLE la plus basse pour laquelle l'appareil certifié les plus performants (TDLAS-2 et 3) pourrait encore respecter le seuil de 30 % serait de 1,8 mg/m_0^3. Si on considère un AMS proche de la médiane, la VLE la plus basse pour laquelle l'appareil certifié pourrait respecter le seuil de 30 % serait de 3,13 mg/m_0^3.

Remarquons que le TDLAS-3 qui est l'un des plus performants en termes de LQ a aussi l'incertitude la plus faible (5,4%).

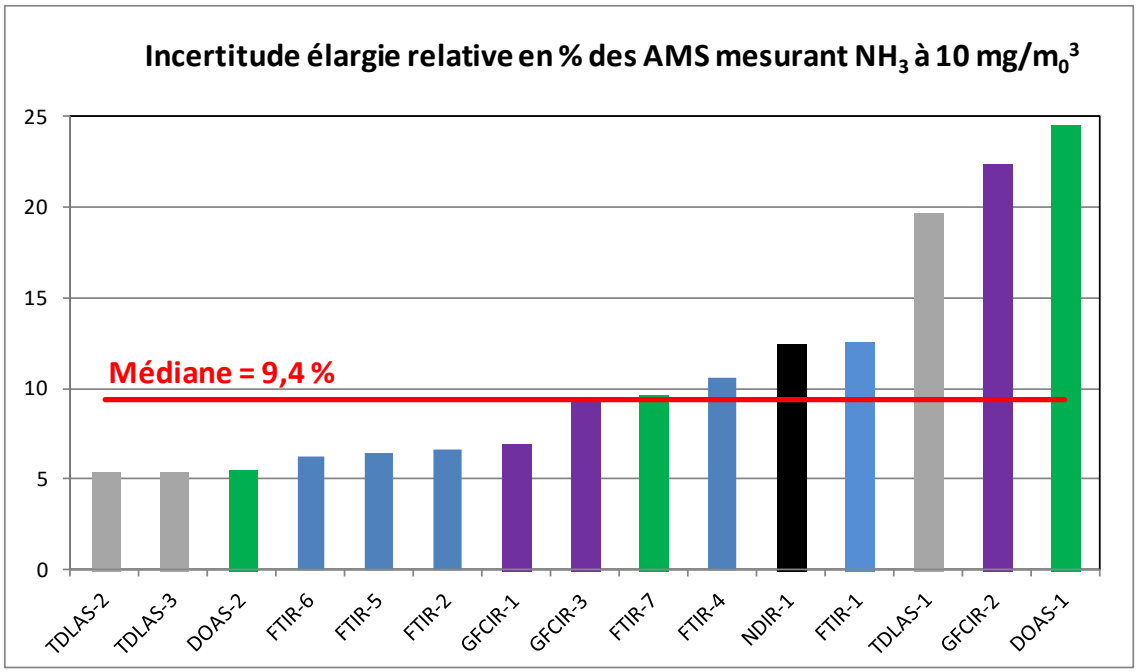


Figure 31 : Incertitude élargie relative des AMS certifiés mesurant NH_3

L'exploitation de quelques rapports d'étalonnage QAL2 montre que les niveaux d'incertitude les plus bas permettant d'obtenir un test de variabilité conforme sont 5 fois plus faibles que ceux déterminés par budget d'incertitude pour un des appareils mais 5 fois plus élevé pour l'autre appareil.

On peut supposer que si plusieurs AMS étaient testés en parallèle et pour des niveaux de concentration inférieurs à 10 mg/m_0^3, l'incertitude élargie relative serait aussi plus élevée que celle fournie dans les certificats.

<u>Comparaison des mesures AMS / SRM lors d'étalonnages QAL2 :</u>

Enfin l'examen de rapports QAL2, correspondant au contrôle de 21 AMS (cf. Annexes B et C), montre que les niveaux de concentration moyens durant les essais ont varié de 0,06 à 9,9 mg/m_0^3 sur des sites pour lesquels la VLEj était comprise entre 4 et 30 mg/m_0^3, et le plus souvent égale à 10 mg/m_0^3. Dans 13 cas, les mesures SRM sont inférieures à la LQ, ce qui montre l'inadaptation de la SRM manuelle pour réaliser l'étalonnage QAL2 pour une VLEj qui serait de 10 mg/m_0^3.

Beaucoup de droites d'étalonnage résultent des résultats comparés AMS/SRM auxquels sont adjoints des mesures à zéro (11 d'entre elles), voire des mesures avec des gaz pour étalonnages (pour 8 équations). La qualité des équations, malgré les artifices pratiqués décrits ci-dessus, si on se réfère à la valeur du R^2, n'est satisfaisante que pour 6 d'entre elles ($R^2 > 0,9$).

Remarquons enfin que certaines pentes sont assez éloignées de 1. Ceci montre que la préconisation française de réaliser un calibrage de l'AMS avec un gaz pour étalonnage préalablement à l'étalonnage n'est pas réalisé, ce qui ne permet pas de détecter si le résultat des étalonnages est aberrant ou non. Cela peut également être imputable à des mesures SRM biaisées, ce qui expliquerait que même si l'AMS a été calibré, la pente peut être très différente de 1.

Le non-respect de l**a condition $U_{max\ SRM} << U_{max\ AMS}$ qu'il conviendrait de respecter pour l'étalonnage des AMS par les SRM, ne conduit pas à avoir une pleine confiance sur la justesse des résultats fournis par l'AMS**.

Conclusion pour NH_3

Les méthodes de référence et AMS disposent de Limites de quantification satisfaisantes.

La méthode de référence manuelle donne des résultats dont l'incertitude est au moins 10 fois supérieure à celle des mesures fournies par les AMS à une concentration de 10 mg/m_0^3, souvent fixée comme VLEj.

La condition nécessaire $U_{max\ SRM} << U_{max\ AMS}$ pour réaliser un étalonnage QAL2 robuste n'est donc pas remplie à 10 mg/m_0^3 de NH_3, ce qui affaiblit la robustesse de cet étalonnage et remet en cause la justesse des résultats fournis par l'AMS.

Dans de nombreux cas d'étalonnages QAL2, un nombre très important de mesures SRM sont inférieures à la LQ, ce qui montre l'**inadaptation de la SRM manuelle pour réaliser l'étalonnage QAL2 à 10 mg/m_0^3.** Beaucoup de droites d'étalonnage résultent des résultats comparés AMS/SRM auxquels sont adjoints des mesures à zéro, voire des mesures avec des gaz pour étalonnages. La qualité des équations, malgré les artifices pratiqués décrits ci-dessus, si on se réfère à la valeur du R^2 n'est satisfaisante que pour 30 % des étalonnages (R^2 > 0,9). **Une VLEj supérieure à celle existant déjà en France (30 mg/m_0^3) serait certainement nécessaire pour se prononcer sur la conformité / non-conformité de l'AMS avec l'incertitude requise actuelle de 40%, lorsque différents laboratoires sont impliqués dans les contrôles QAL2 et AST.**

Les techniques TDLAS sont prometteuses. Certains appareils certifiés ont une faible limite de quantification et une incertitude calculée de 5,4 %. Depuis 2018 nous disposons de la XP X43-321 méthode automatique alternative à la méthode de référence actuelle. La réalisation d'étalonnages QAL2 par cette technique au niveau de 10 mg/m_0^3 donnerait l'assurance d'obtenir des résultats d'AMS étalonné plus fiables.

5.10 Hg

Les commentaires ci-dessous s'appuient sur la fiche de synthèse que l'on trouvera en Annexe E.

La norme EN 13211 décrit la SRM : méthode manuelle par filtration et barbotage dans une solution acide et analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique après traitement des filtres.

Cette méthode détermine la concentration en mercure sous forme Hg^0 (mercure élémentaire) et Hg^{2+} (mercure ionique).

LQ :

La méthode manuelle a une limite de quantification qui varie de 0,8 à 1,8 µg/m_0^3 selon le laboratoire d'analyse auquel sont confiés les supports de piégeage, en supposant un prélèvement d'une durée de 1 heure. Un calcul de VLE minimale déduite de cette LQ, et permettant de respecter la bonne pratique selon laquelle la LQ doit être inférieure à 10 % de la VLE conduit à une VLEj minimale de 8 à 18 µg/m_0^3.

Les LQ calculées pour les AMS utilisant des techniques Absorption Atomique effet Zeeman, Réduction catalytique, Absorption atomique vapeur froide UV CVAAS, et Réduction catalytique, UV DOAS sont variables (0,024 à 0,72 µg/m_0^3), avec une médiane à 0,14 µg/m_0^3 pour une gamme de 10 à 45 µg/m_0^3 selon les AMS. Respecter un ratio VLE/LQ de 5, conduit à des VLEj très faibles : 0,12 à 3,6 µg/m_0^3 (0,7 µg/m_0^3 pour la valeur médiane).

Incertitude de mesure :

La norme EN 13211 ne précise pas de niveau d'incertitude requis via un budget d'incertitude pour la SRM, et la réglementation ne fixe pas de seuil pour l'autosurveillance non plus.

Les CIL menées par le CEN pour valider la norme EN 13211 ont montré une incertitude élargie relative de 42 % pour la gamme 4-10 µg/m_0^3 et de 26 % pour la gamme 40-100 µg/m_0^3.

L'incertitude déterminée par budget d'incertitude pour les AMS certifiés diffère selon le principe d'analyse :

- Absorption Atomique effet Zeeman : 2,3 % à 30 µg/m_0^3
- Réduction catalytique, Absorption atomique vapeur froide UV CVAAS : environ 10 % à 30 µg/m_0^3

- Réduction catalytique, UV DOAS : moyenne : 10,7 % à 30 µg/m_0^3. On peut supposer que si plusieurs AMS étaient testés en parallèle et pour des niveaux de concentration inférieurs à 50 µg/m_0^3, l'incertitude élargie relative serait plus élevée que celle fournie dans les certificats.

Notons que les techniques proposées ci-dessus ne mesurent que le Hg gazeux alors que la SRM prend aussi en compte la fraction particulaire, ce qui contribue à augmenter l'incertitude de mesure par rapport aux mesurages avec un AMS.

Cependant la fraction particulaire est généralement faible (< 1 % du Hg total) et l'écart de mesure entre AMS et SRM est donc limité.

Enfin l'examen de rapports QAL2, correspondant au contrôle de deux AMS (cf. Annexes B et C), montre que les niveaux de concentration moyens durant les essais étaient inférieurs à la limite de quantification pour l'un d'entre eux et sous 20 µg/m_0^3 pour l'autre. Dans ce deuxième cas l'équation présente une ordonnée à l'origine élevée.

Le non-respect de l**a condition $U_{max\ SRM} << U_{max\ AMS}$ qu'il conviendrait de respecter pour l'étalonnage des AMS par les SRM, ne conduit pas à avoir une pleine confiance sur la justesse des résultats fournis par l'AMS**.

Des méthodes alternatives à la SRM ont été testées en Allemagne, basées sur l'adsorption du mercure sur les pièges adsorbants solides, composée de charbon actif ou charbon iodé. La combinaison de pièges KCl ou échange d'ions Dowex ® avec des pièges de charbon activé permet en outre la différenciation du mercure oxydé et élémentaire dans le conduit de gaz de cheminée. La manipulation des pièges est généralement très facile et l'échantillonnage peut facilement être automatisé ce qui permet l'extension de la durée d'échantillonnage sur plusieurs heures, jours ou semaines, ce qui n'est pas possible avec la méthode de référence par barbotage.

Des comparaisons ont été réalisées sur sites industriels et ont montré l'équivalence avec la SRM (projet financé par VGB et associant GDF SUEZ, Enel et E.ON et l'Université de Magdeburg http://www.bmua.de/pdfs/Quecksilberkonzentrationen.pdf).

Conclusion pour Hg

Les méthodes de référence et AMS disposent de limites de quantification satisfaisantes.

La méthode de référence manuelle donne en revanche des résultats dont l'incertitude est au moins 3 fois supérieure (30 %) à celle des mesures fournies par les AMS au niveau de la VLEj actuelle pour l'incinération (50 µg/m_0^3).

La condition nécessaire **$U_{max\ SRM} << U_{max\ AMS}$ pour réaliser un étalonnage QAL2 robuste n'est donc pas remplie au niveau de la VLEj actuelle sur le Hg de 50 µg/m_0^3 pour l'incinération, ce qui affaiblit la robustesse de cet étalonnage et remet en cause la justesse des résultats fournis par l'AMS**.

Certains des AMS ont des caractéristiques de performance intéressantes, notamment le MERCEM 300Z de SICK Maihak mais il n'est pas utilisable comme méthode alternative à la SRM.

Avec la SRM actuelle, une VLEj supérieure à 50 µg/m_0^3 serait nécessaire pour se prononcer avec un risque minime sur la conformité / non-conformité de l'AMS, lorsque différents laboratoires sont impliqués dans les contrôles QAL2 et AST.

Des méthodes alternatives à la SRM ont été testées en Allemagne, basées sur l'adsorption du mercure sur les pièges adsorbants solides permettant la différenciation du mercure oxydé et élémentaire dans le conduit de gaz de cheminée. La possibilité d'étendre la durée d'échantillonnage sur plusieurs heures, jours ou semaines, devrait permettre de réaliser des étalonnages QAL2 beaucoup plus robustes qu'avec la SRM actuelle.

5.11 HAP

La norme NF X 43 329 décrit la SRM : L'échantillon est prélevé de manière isocinétique ; la fraction particulaire est collectée sur un filtre plan dont le matériau doit être choisi en fonction de la température et de la nature physico-chimique des gaz échantillonnés ; la fraction gazeuse est piégée par condensation et par adsorption sur résine XAD2.

Les échantillons liquides et solides prélevés sont rapportés en laboratoire et font l'objet d'une extraction/préparation permettant une analyse par chromatographie en phase liquide haute performance (CLHP) ou la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM).

Des CIL portant sur la mise en œuvre de la SRM lors de la validation de la norme, limitées à 5 laboratoires, ont été réalisés en 2001 et ont permis d'aboutir aux résultats suivants, donnant l'incertitude élargie absolue (notée U) en fonction de la concentration (notée C) :

Fluoranthène
domaine : 30 - 1050 µg/m_0^3 $U= 0,0006C^2 – 0,1266C + 56,678$

Indéno (1,2,3-c,d) pyrène
domaine : 5 - 150 µg/m_0^3 $U = 0,006C^2 + 0,4966C + 5,4468$

Benzo (g,h,i) pérylène
domaine : 5 - 100 µg/m_0^3 $U = 0,0048C^2 + 0,7150C + 0,7014$

Dibenzo (a,h) anthracène
domaine : 1 – 25 µg/m_0^3 $U = 0,4076C + 4,2936$

Benzo (a) pyrène
domaine : 5 - 300 µg/m_0^3 $U = 0,2908C + 23,45$

Benzo (k) fluoranthène
domaine : 3 - 250 µg/m_0^3 $U = 0,0082C^2 + 0,8554C + 30,948$

Benzo (b) fluoranthène
domaine : 5 - 800 µg/m_0^3 $U = 0,0004C^2 + 0,9582C – 7,566$

Benzo (a) anthracène
domaine : 10 - 250 µg/m_0^3 $U = 0,0018C^2 + 0,2772C + 13,691$

Conclusion pour les HAP

Compte tenu du nombre limité de CIL et de plus avec seulement 5 laboratoires réalisant les essais en parallèle, les niveaux d'incertitude fournis doivent être considérés comme indicatifs.

Il est donc difficile d'apprécier la robustesse des résultats de la SRM et de déterminer les niveaux de concentration limites, en deçà desquels l'incertitude ne serait pas acceptable pour pouvoir prononcer une déclaration de conformité / non-conformité.

6. Perspectives de méthodes nouvelles plus performantes

Les techniques décrites ci-après, à l'exception de la technique TDLAS pour laquelle certains AMS sont déjà certifiés, sont encore à un stade expérimental ou sont utilisées dans le domaine de la caractérisation de l'air ambiant où les difficultés de prélèvement sont moins sensibles qu'à l'émission (gaz chauds, humides et corrosifs).

6.1 Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS)

Les analyseurs classiques sont limités par l'utilisation de lumière blanche et de filtres. La puissance disponible pour une longueur d'onde donnée est relativement faible.

Avec la méthode TDLAS, sources lumineuses et filtres sont remplacés par un matériau (comme le silicium) qui émet de la lumière à une longueur d'onde quasi figée. La largeur de bande se situe aux alentours de 10^{-4} cm. Les interférences avec d'autres gaz sont très limitées.

Les diodes laser sont probablement les plus utilisées des lasers accordables. Elles ont en effet l'avantage de couvrir quasiment tout le spectre optique, depuis le proche ultraviolet jusqu'à l'infrarouge moyen. Pour un matériau donné, la bande spectrale du gain est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres dans l'infrarouge proche et jusqu'à plusieurs micromètres dans l'infrarouge moyen (laser à cascade quantique).

Il existe de multiples méthodes pour accorder en longueur d'onde les diodes laser.

Le réglage d'une diode laser peut être obtenu en modifiant son courant ou sa température.

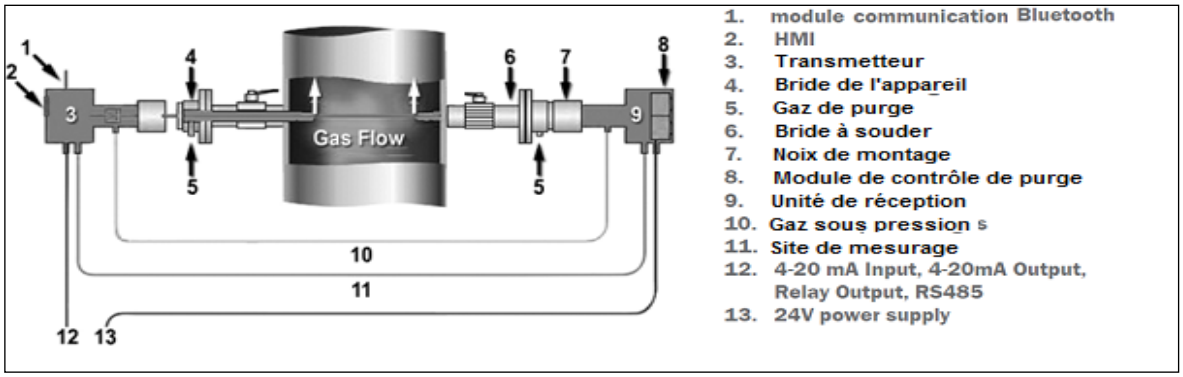


Figure 32 : Schéma du LGA-4000 Process Laser Gas Analysis System (figure Teledyne)

Points forts

- La diode laser émet à une longueur d'onde précise qui lui confère une très bonne sélectivité
- Pas de traitement de gaz pour la version in-situ
- Pas d'influence de température
- Temps de réponse court (2 à 10 sec)
- Nombreux gaz mesurables : HCl, HF, H_2S, NH_3, O_2, H_2O, CO, CO_2, NO, NO_2, N_2O, HCN, C_2H_2, C_3H_6, CH_3I, CH_3OH…

Points sensibles

L'émission de la diode laser peut être affectée par des modulations mineures posant un problème selon le composé mesuré.

6.2 Spectroscopie d'absorption Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS)

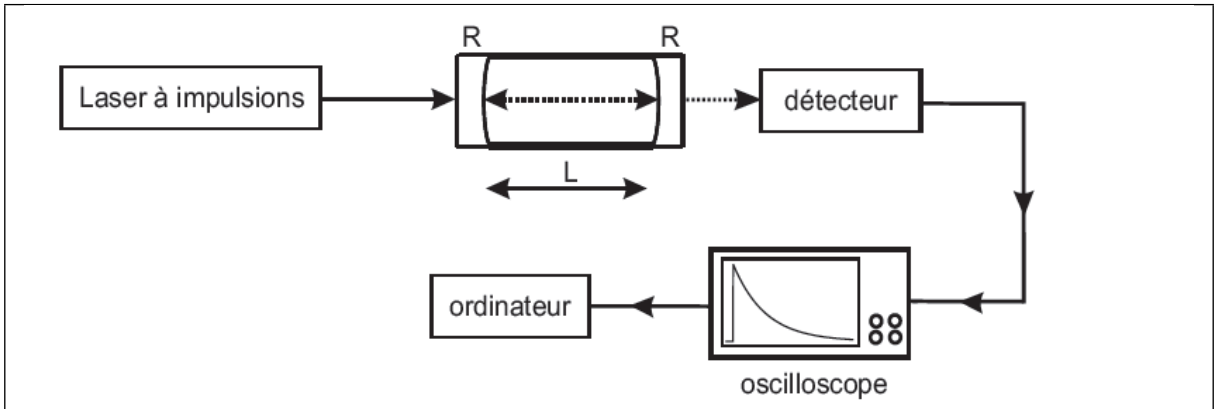
La spectroscopie infrarouge traditionnelle comme celle à transformée de Fourier (FTIR) met en œuvre une cuve de mesurage avec des miroirs réfléchissants afin d'augmenter la longueur du trajet optique (la distance traversée par le faisceau infrarouge dans l'échantillon) jusqu'à quelques dizaines de mètres. Comme le trajet optique intervient d'une manière proportionnelle dans la sensibilité des mesurages, celle de la spectroscopie FTIR est donc limitée. C'est l'un des points forts, une sensibilité très élevée, de la spectroscopie d'absorption Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS). Des miroirs hautement réfléchissants permettent d'emprisonner un faisceau lumineux dans la cuve, lumière qui se met à résonner (on parle dans ce cas de cavité optique). Si l'on injecte une impulsion laser dans la cuve, il faudra alors 10 000 trajets pour atteindre une extinction totale de l'impulsion lumineuse. Les chemins optiques ainsi obtenus avec une cavité étendue sont multipliés par un facteur d'ordre 1 000 comparés à ceux d'une spectroscopie traditionnelle, d'où une sensibilité augmentée d'autant.

Points forts

- Technique très sensible car grande réflectivité des miroirs permettant d'obtenir des trajets optiques très longs et donc d'avoir une très bonne sensibilité,
- Bonne résolution temporelle et spatiale,
- Permet de s'affranchir des fluctuations de la source.

Point sensible

Peu de retour d'expérience à l'émission car la technique est surtout utilisée dans le domaine des mesurages à l'air ambiant.



R coefficient de réflexion des miroirs de la cavité de haute finesse de longueur L

Figure 33 : Dispositif CRDS avec un laser à impulsions.

6.3 Optical Feedback Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy (OFCEAS)

L'OFCEAS utilise le principe de la cavité étendue ce qui permet au système une analyse sur de longs trajets optiques (1 km à 10 km) et donc des limites de détection très basses. La source laser est une source laser continue (non pulsée) ce qui confère au système une grande stabilité. Enfin, la grande originalité de la technologie OFCEAS est son principe de «feedback» : une partie du rayonnement émis est renvoyée de la cavité vers le laser. Ce renvoi permet d'accorder le laser et la cuve et de créer un phénomène de résonance. La conséquence immédiate de ce phénomène est l'émission de longueurs d'onde d'intensité particulièrement forte et de largeur spectrale très fine lui conférant une grande sélectivité.

Points forts

- Obtention d'un mesurage avec une très haute résolution spectrale.
- L'échantillonnage des gaz étant réalisé par une sonde basse pression qui véhicule l'échantillon du point de prélèvement à l'analyseur évitant l'absorption/désorption des composés, sans aucun risque de condensation, ni besoin de le véhiculer via une ligne chauffée. L'intégrité de l'échantillon est ainsi assurée. Le très faible débit d'aspiration permet d'avoir de très faibles temps de réponse et un minimum d'encrassement du système.
- L'analyseur devrait présenter des dérives de zéro et de sensibilité très faibles, une limite de détection basse (ppb), une maintenance réduite (10 ans de durée de vie des sources laser infra rouge), une grande robustesse avec des coûts d'exploitation réduits.

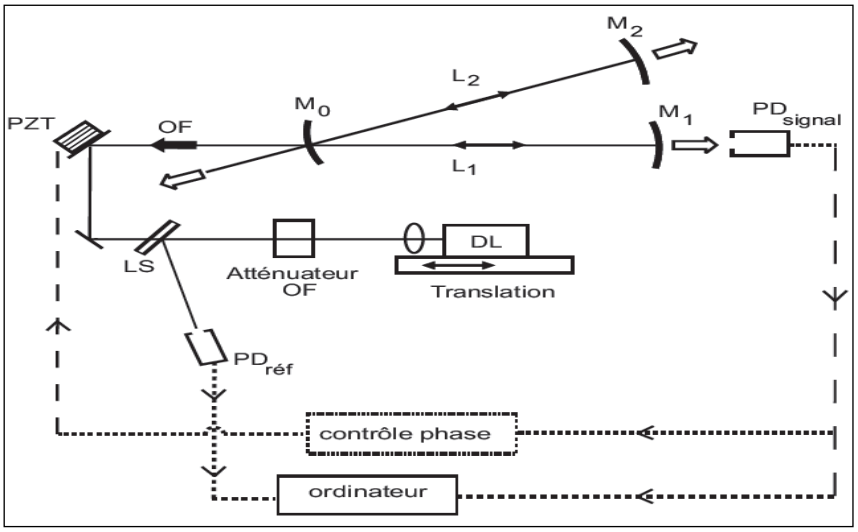


Figure 34 : Schéma expérimental pour l'OF-CEAS (documentation AP2e)

6.4 Spectrométrie interférentielle à modulation sélective (SIMS)

Les structures fines des bandes d'absorption IR ou UV sont caractérisées par un écart de longueur d'onde quasi constant. Il est donc possible, moyennant un dispositif optique adéquat, de créer des franges d'interférence optique entre ces raies.

Une telle méthode est pratiquement totalement spécifique, car chaque composé est repéré d'une part, par la longueur d'onde de la bande d'absorption, d'autre part, par l'écart entre raies dans une même bande.

Ce principe se prête à la réalisation d'analyseurs multi-polluants (SO_2, NO, HCl...).

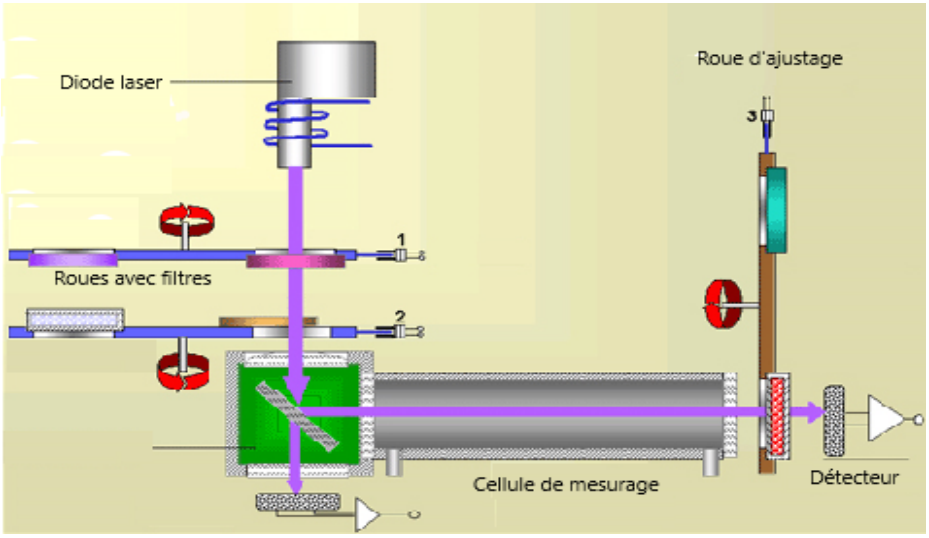


Figure 35 : Principe de mesurage de la spectrométrie interférentielle à modulation sélective (SIMS)

7. Dispositions particulières sur les pratiques à adopter par les laboratoires de contrôle et exploitants dans la perspective d'une diminution des VLE

Dans la perspective d'un abaissement des valeurs limites d'émission souhaité par les autorités, il a été proposé, dans l'attente de nouvelles méthodes de référence véritablement adaptées en termes de justesse et fidélité, de définir des règles de mise en œuvre des contrôles réglementaires et des procédures d'étalonnage QAL2 et de contrôle AST. Ces nouvelles dispositions prennent en compte les retours d'expérience issus de la quarantaine de QAL2 européens étudiés ainsi que les constats de l'étude menée pour la DREAL Auvergne Rhône Alpes.

En accord avec le bureau de la qualité de l'air à la Direction Générale Energie et Climat du Ministère en charge de l'environnement, il a été décidé qu'en commission AFNOR X 43B dont l'INERIS assure la présidence, soient définis pour les composés faisant l'objet de valeurs limites d'émission à l'atmosphère des seuils :

- Un seuil 1 à partir duquel les règles dans la durée et le nombre des essais à réaliser pour les contrôles réglementaires, les QAL2 ou AST devaient changer : pour les contrôles réglementaires : réalisation d'un mesurage de durée 3 heures au lieu de 3 fois 30 minutes ou 60 minutes. Pour les QAL2, réalisation d'un QAL2 à partir de 5 mesurages valides. Pour les AST, réalisation de 3 mesurages de 3h. Ces seuils 1 correspondent à des niveaux de concentrations pour lesquels le ratio VLE/LQ ne peut plus être atteint pour un prélèvement d'une heure.

Tableau 5 : Seuils de VLE à partir et en dessous desquels la règle générale sur le nombre de mesurages et leur durée ne s'appliquent plus

	seuil 1 mg/m_0^3
Poussières	15
HCl	***3***
HF	2
SO_2	2
NH_3	2
Hg	0,03
Métaux (chaque métal)	0,03
HAP (pour la somme des 8 congénères de la norme NF X43-329)	0,01

- Un second seuil 2, correspondant à celui à partir duquel l'exigence de l'IED (incertitude définie en %rel) commence à ne plus être respecté. Le niveau d'incertitude à ne pas dépasser à ce nouveau seuil de concentration et en deçà est exprimé en valeur absolue. Lorsque la Directive IED a défini des valeurs d'incertitude élargie à ne pas dépasser Uc rel, la valeur d'incertitude à ne pas dépasser pour un composé sera égale à : S2 x Uc rel. Pour les autres composés ne faisant pas encore d'exigence d'incertitude élargie, une valeur par consensus d'expert a été déterminée. Pour les méthodes de référence, un niveau d'incertitude élargie à ne pas dépasser pour des VLE inférieures à ce seuil 2 va être également défini.

Les dispositions à prendre, qui éviteront les litiges sur les conformités sites ou d'AMS entre laboratoires et exploitants, ont été définis en commission Afnor X 43B et sont décrites dans le FD X 43-551 qui remplacera l'actuel GA X 43-551 dont l'utilisation est imposée à l'ensemble des organismes de contrôle par l'arrêté du 07 juillet 2009 définissant les méthodes de référence normalisées. Le FD X 43-551 devrait être publié en cours d'année 2019.

Tableau 6 : Seuils de VLE à partir et en dessous desquels l'exigence d'incertitude requise pour la SRM ou l'AMS est une valeur fixe

Composé	seuil 2 mg/m_0^3	$U_{SRM,max}$ mg/m_0^3	$U_{AMS,max}$ mg/m_0^3
Poussières	5	1	1,5
HCl	3	0,9	1,2
HF	2	0,6	0,8
SO_2	10	2	2,0
NH_3	5	1,5	2,0
Hg	0,02	0,006	0,008
Métaux	0,1	0,03 (1 métal) ou 0,015 (plusieurs métaux)	
HAP	0,01	0,0004	
PCDD/PCDF	0,1 ng/m_0^3 I-TEQ	0,015	
CO	100	6	10
COVT	50	7,5	15
NOx	100 (exprimé en NO_2)	10	20

8. Liste des annexes

Annexe	Désignation	Nombre de pages
Annexe A	Analyse d'étalonnages QAL2 : Estimation de la VLE et de l'incertitude élargie relative minimales pour lesquelles le test de variabilité est conforme	5
Annexe B	Analyse d'étalonnages QAL2 : Comparaison des concentrations moyennes mesurées par les AMS et les SRM - Fonctions d'étalonnage	11
Annexe C	Analyse d'étalonnages QAL2 : Exemple de graphes présentant les mesurages [AMS ; SRM] et les droites d'étalonnage	11
Annexe D	Influence des corrections sur gaz sec et à la teneur en oxygène de référence sur l'incertitude du résultat	4
Annexe E	Fiches de synthèse des caractéristiques de performance des SRM et AMS	11

ANNEXE A

Analyse d'étalonnages QAL2 :
Estimation de la VLE
et de l'incertitude élargie relative minimales
pour lesquelles le test de variabilité est conforme

QAL2 d'AMS mesurant CO

Rapport d'essais	Marque	Modèle	Principe	Uc,rel requise (%)	* Cmoy mesurée par SRM	** Nombre de mesures AMS/SRM	* VLE du site	* S_D	Nombre couples de valeurs pour test	Incertitude minimale pour test de variabilité conforme (%)	* VLE min avec retraitement des données	* $S_{D,min}$ pour VLEmin	nbre couples pour test	* VLE min calculée avec S_D	* VLE min calculée avec $S_{D,min}$	Commentaires
S01	Environnement SA	MIR FT	FTIR	10	5,9	6	30	0,31	6	2,2	6,8	idem	idem	6,1		
				10	5,9	6	30	0,18	6	1,2	6,0	0,24	3	3,5	4,7	
S02	Sick	MCS 100 EHW P	IR	10	24,7	17	50	0,73	17	2,9	23,6	0,39	3	14,4	7,7	VLE ne peut être testée plus bas car plus que 3 couples de valeurs
				10	24,7	18	50	0,69	18	2,8	23,5	0,64	3	13,5	12,6	VLE ne peut être testée plus bas car plus que 3 couples de valeurs
S05	ABB	ABB ACF	FTIR	10	8,8	18	50	1,45	16	5,8	29,2	idem	idem	28,4		
				10	8,8	15	50	1,10	14	4,4	20,1	0,99	13	21,5	19,5	
S08	Environnement SA	MIR 9000	IR	10	21,7	15	50	1,29	15	5,2	18,6	1,15	3	25,2	22,5	VLE ne peut être testée plus bas car plus que 3 couples de valeurs
				10	25,6	16	50	1,15	15	4,6	17,7	0,60	3	22,5	11,8	VLE ne peut être testée plus bas car plus que 3 couples de valeurs
				10	51,6	18	50	18,25	Test de variabilité ne passe pas							
				10	48,2	17	50	0,87	12	3,5	16,0	0,41	3	17,1	8,0	VLE ne peut être testée plus bas car plus que 3 couples de valeurs

* : en (mg/m $_0^3$ sec 11 % O_2) ** : pour déterminer la fonction d'étalonnage VLE min calculéeavec S_D= S_Dx1,96x100/Uc,rel VLE min calculée avec $S_{D,min}$= $S_{D,min}$x1,96x100/Uc,rel

QAL2 d'AMS mesurant NOx

Rapport d'essais	Marque	Modèle	Principe	Uc,rel requise (%)	* Cmoy mesurée par SRM	** Nombre de mesures AMS/SRM	* VLE du site	* S_D	Nombre couples de valeurs pour test	Incertitude minimale pour test de variabilité conforme (%)	* VLE min avec retraitement des données	* $S_{D,min}$ pour VLEmin	nbre couples pour test	* VLE min calculée avec S_D	* VLE min calculée avec $S_{D,min}$	Commentaires
S01	Environnement SA	MIR FT	FTIR	20	78,2	17	70	1,29	3	4,3				12,6		impossible de tester à une concentration plus faible car à 69 mg/m$_0^3$ il ne resterait que 2 couples pour test de variabilité
				20	78,2	18	70	0,54	4	1,7				5,3		impossible de tester à une concentration plus faible car à 69 mg/m$_0^3$ il ne resterait que 2 couples pour test de variabilité
S02	Sick	MCS 100 EHW P	IR	20	74,1	18	80	2,68	9	6,9	43,0	3,06	3	26,3	29,9	VLE ne peut être testée plus bas car plus que 3 couples de valeurs
				20	74,1	18	80	1,38	9	3,5	44,3	1,80	3	13,5	17,7	VLE ne peut être testée plus bas car plus que 3 couples de valeurs
S05	ABB	ABB ACF	FTIR	20	67,8	17	80	3,13	10	8,0	67,9	1,37	3	30,7	13,5	VLE ne peut être testée plus bas car plus que 3 couples de valeurs
				20	67,8	15	80	7,76	12	19,6	69	6,56	7	76,1	64,3	
S08	Environnement SA	MIR 9000	IR	20	166,9	18	200	6,57	18	6,6	141,9	9,55	3	64,4	93,6	VLE ne peut être testée plus bas car plus que 3 couples de valeurs
				20	168,4	17	200	7,94	17	7,9	144	10,31	3	77,8	101,0	VLE ne peut être testée plus bas car plus que 3 couples de valeurs
				20	187,1	18	200	14,16	11	14,4	184,8	16,72	6	138,7	163,8	
				20	187,1	18	200	4,75	12	4,8	152,1	0,29	3	46,6	2,8	VLE ne peut être testée plus bas car plus que 3 couples de valeurs

* : en (mg/m $_0^3$ sec 11 % O_2) ** : pour déterminer la fonction d'étalonnage VLE min calculéeavec S_D= S_Dx1,96x100/Uc,rel VLE min calculée avec $S_{D,min}$= $S_{D,min}$x1,96x100/Uc,rel

QAL2 d'AMS mesurant les COV

Rapport d'essais	Marque	Modèle	Principe	Uc,rel requise (%)	* Cmoy mesurée par SRM	Nombre de mesures AMS/SRM	* VLE du site	* S_D	Nombre couples de valeurs pour test	Incertitude minimale pour test de variabilité conforme (%)	* VLE min avec retraitement des données	* $S_{D,min}$ pour VLEmin	nbre couples pour test	* VLE min calculée avec S_D	* VLE min calculée avec $S_{D,min}$	Commentaires
S01	Environnement SA	MIR FT	FTIR	30	0,8	6	10	0,09	6	1,9	0,8	0,05	3	0,6	0,3	il ne peut pas être testé une VLE plus basse car plus que 3 couples de données
				30	0,8	6	10	0,12	6	2,5	0,8	0,001	3	0,8	0,01	il ne peut pas être testé une VLE plus basse car plus que 3 couples de données
S02	SICK MAIHAK	EUROFID	FID	30	1,6	15	10	0,517	15	10,4	3,5	idem	idem	3,4		
				30	1,6	15	10	0,509	15	10,2	3,2	0,48	14	3,3	3,1	
S05	ABB	Multi FID	FID	30	1,2	13	10	0,680	13	13,7	4,6	idem	idem	4,4		
				30	1,2	17	10	ne passe pas								
S08	Environnement SA	Graphite 52 M	FID	30	0,94	18	10	0,246	15	4,9	1,7	idem	idem	1,6	-	
				30	0,91	18	10	0,613	15	12,3	4,2	idem	idem	4,0	-	
				30	0,91	18	10	0,378	15	7,6	1,3	0,22	13	2,5	1,4	
				30	0,91	18	10	0,551	15	11,1	1,7	0,24	14	3,6	1,57	

* : en (mg/m $_0^3$ sec 11 % O_2) ** : pour déterminer la fonction d'étalonnage VLE min calculéeavec S_D= S_Dx1,96x100/Uc,rel VLE min calculée avec $S_{D,min}$= $S_{D,min}$x1,96x100/Uc,rel

QAL2 d'AMS mesurant SO2

Rapport d'essais	Marque	Modèle	Principe	Uc,rel requise (%)	* Cmoy mesurée par SRM	** Nombre de mesures AMS/SRM	* VLE du site	* S_D	Nombre couples de valeurs pour test	Incertitude minimale pour test de variabilité conforme (%)	* VLE min avec retraitement des données	* $S_{D,min}$ pour VLEmin	nbre couples pour test	* VLE min calculée avec S_D	* VLE min calculée avec $S_{D,min}$	Commentaires
S01	Environnement SA	MIR FT	FTIR	20	7,7	6	35	1,04	6	6,2	10,2	0,95	5	10,2	9,3	
				20	7,7	6	35	0,94	6	5,6	10,7	0,99	5	9,2	9,7	
S02	Sick	MCS 100 EHW P	IR	20	20,2	18	50	1,294	18	5,2	15,2	0,41	3	12,68	4,0	VLE ne peut être testée plus bas car plus que 3 couples de valeurs
				20	20,2	17	50	1,099	17	4,4	14	0,95	3	10,77	9,3	VLE ne peut être testée plus bas car plus que 3 couples de valeurs
S05	ABB	ABB ACF	FTIR	20	7,2	19	50	2,296	19	9,2	20,6	2,08	17	22,5	20,4	
				20	7,2	19	50	2,67	19	10,7	27,6	2,76	17	26,2	27,0	
S08	Environnement SA	MIR 9000	IR	20	9,99	16	50	2,553	16	10,2	25,1	2,48	13	25,0	24,3	
				20	10,9	18	50	1,273	18	5,1	7,1	0,70	11	12,5	6,9	
				20	10,9	18	50	5,145	Ne passe pas le test de variabilité					-	-	
				20	10,9	18	50	1,68	18	6,7	18,0	1,78	14	16,5	17,5	

* : en (mg/m $_0^3$ sec 11 % O_2) ** : pour déterminer la fonction d'étalonnage VLE min calculéeavec S_D= S_Dx1,96x100/Uc,rel VLE min calculée avec $S_{D,min}$= $S_{D,min}$x1,96x100/Uc,rel

QAL2 d'AMS mesurant les poussières

Rapport d'essais	Marque	Modèle	Principe	Uc,rel requise (%)	* Cmoy mesurée par SRM	Nombre de mesures AMS/SRM	* VLE du site	* S_D	Nombre couples de valeurs pour test	Incertitude minimale pour test de variabilité conforme (%)	* VLE min avec retraitement des données	* $S_{D,min}$ pour VLEmin	nbre couples pour test	* VLE min calculée avec S_D	* VLE min calculée avec $S_{D,min}$	Commentaires
S01	Durag	D-R-300 b	Opacimétrie	30	0,12	16	5	0,21	16	8,4	1,5	idem	idem	1,4		droite : y=0,33 x
				30	0,12	16	5	0,21	16	8,4	1,5	idem	idem	1,4		droite : y=0,22 x
S02	SICK MAIHAK	FWE 200	lumière diffusée extractive	30	3,6	17	10	0,559	17	11,2	3,1	0,16	3	3,7	1,1	VLE ne peut être testée plus bas car plus que 3
				30	3,6	17	10	0,571	17	11,4	3,1	0,16	3	3,7	1,1	VLE ne peut être testée plus bas car plus que 3 couples de valeurs
				30	3,6	17	10	0,550	17	11,0	3,1	0,29	4	3,6	1,9	VLE ne peut être testée plus bas car plus que 3 couples de valeurs
				30	3,6	17	10	0,551	17	11,0	3,1	0,29	4	3,6	1,9	VLE ne peut être testée plus bas car plus que 3 couples de valeurs
S05	OLDHAM	EP1000	Rétrodiffusion	30	9,2	19	10	1,293	10	26,3	8,8	idem	idem	8,45		
				30	9,2	19	10	1,387	11	28,1	8,6	idem	idem	9,06		
S08	Durag	D-RX 250	Opacimétrie	30	4,30	16	10	0,680	15	13,7	2,7	0,35	5	4,4	2,3	
				30	4,30	16	10	0,616	15	12,4	3,4	0,49	9	4,0	3,2	
				30	6,57	7	10	0,741	5	15,9	4,0	idem	idem	4,8	-	C_{moy} > VLE site car dopage pour 2 essais
				30	6,57	7	10	0,935	5	20,0	5,1	idem	idem	6,1		C_{moy} > VLE site car dopage pour 2 essais

* : en (mg/m $_0^3$ sec 11 % O_2) ** : pour déterminer la fonction d'étalonnage VLE min calculéeavec S_D= S_Dx1,96x100/Uc,rel VLE min calculée avec $S_{D,min}$= $S_{D,min}$x1,96x100/Uc,rel

QAL2 d'AMS mesurant HCl

Rapport d'essais	Marque	Modèle	Principe	Uc,rel requise (%)	* Cmoy mesurée par SRM	** Nombre de mesures AMS/SRM	* VLE du site	* S_D	Nombre couples de valeurs pour test	Incertitude minimale pour test de variabilité conforme (%)	* VLE min avec retraitement des données	* $S_{D,min}$ pour VLEmin	nbre couples pour test	* VLE min calculée avec S_D	* VLE min calculée avec $S_{D,min}$	Commentaires
S01	Environnement SA	MIR FT	FTIR	40	1,3	16	8	0,97	16	24,3	4,9	idem	idem	4,8	-	
				40	1,3	16	8	0,96	16	24,1	4,9	idem	idem	4,7	-	
S02	Sick	MCS 100 EHW P	IR	40	2,3	16	10	0,35	16	7,0	2,4	0,46	7	1,7	2,2	
				40	2,3	17	10	0,27	17	5,5	2,2	0,38	4	1,3	1,9	
S05	ABB	ABB ACF	FTIR	40	1,3	19	10	1,01	19	20,2	3,8	0,76	18	5,0	3,7	
				40	1,3	19	10	0,87	19	17,4	3,7	0,74	18	4,3	3,6	
S08	Environnement SA	MIR 9000	IR	40	8,99	17	10	0,90	13	18,2	5,2	0,97	8	4,4	4,8	dopage pour 3 essais
				40	20,4	17	10	1,04	13	20,9	5,2	0,97	6	5,1	4,8	C_{moy} > VLE site car dopage pour 4 essais
				40	12,09	18	10	1,36	9	27,7	6,8	1,30	7	6,6	6,4	C_{moy} > VLE site car dopage pour 4 essais
				40	11,23	17	10	1,87	10	38,1	9,6	idem	idem	9,2	-	C_{moy} > VLE site car dopage pour 4 essais

* : en (mg/m $_0^3$ sec 11 % O_2) ** : pour déterminer la fonction d'étalonnage VLE min calculéeavec S_D= S_Dx1,96x100/Uc,rel VLE min calculée avec $S_{D,min}$= $S_{D,min}$x1,96x100/Uc,rel

QAL2 d'AMS mesurant HF

Rapport d'essais	Marque	Modèle	Principe	Uc,rel requise (%)	* Cmoy mesurée par SRM	** Nombre de mesures AMS/SRM	* VLE du site	* S_D	Nombre couples de valeurs pour test	Incertitude minimale pour test de variabilité conforme (%)	* VLE min avec retraitement des données	* $S_{D,min}$ pour VLEmin	nbre couples pour test	* VLE min calculée avec S_D	* VLE min calculée avec $S_{D,min}$	Commentaires
S01	Environnement SA	MIR FT	FTIR	40	0,1	6	1	0,004	6	0,8	0,2	idem	idem	0,02	-	droite : y=x-0,22 - "bonne" régression du fait de l'injection de gaz de point d'échelle - en dessous de 0,2 mg/m_0^3 plus qu'un point pour test variabilité car ttes les valeurs de SRM sont à 0,09 mg/m_0^3
				40	0,1	6	1	0,001	6	0,2	0,1	idem	idem	0,005	-	droite : y=0,995 x -0,077 - "bonne" régression du fait de l'inj de gaz de point d'échelle - en dessous de 0,1 mg/m_0^3, plus de point pour test variabilité car toutes les valeurs SRM sont à 0,1 mg/m_0^3
S05	ABB	ABB ACF	FTIR	40	aucune mesure AMS ni SRM supérieure à 0									0,00	0,0	

* : en (mg/m_0^3 sec 11 % O_2) ** : pour déterminer la fonction d'étalonnage VLE min calculéeavec S_D= S_Dx1,96x100/Uc,rel VLE min calculée avec $S_{D,min}$= $S_{D,min}$x1,96x100/Uc,rel

QAL2 d'AMS mesurant NH3

Rapport d'essais	Marque	Modèle	Principe	Uc,rel requise (%)	* Cmoy mesurée par SRM	** Nombre de mesures AMS/SRM	* VLE du site	* S_D	Nombre couples de valeurs pour test	Incertitude minimale pour test de variabilité conforme (%)	* VLE min avec retraitement des données	* $S_{D,min}$ pour VLEmin	nbre couples pour test	* VLE min calculée avec S_D	* VLE min calculée avec $S_{D,min}$
S01	Environnement SA	MIR FT	FTIR	40	9,9	18	10	1,54	9	31,5	8,2	1,42	6	7,5	7,0
				40	9,9	18	10	1,53	8	31,5	8,2	1,47	6	7,5	7,2
S02	Sick	MCS 100 EHW P	IR	40	0,7	18	30	0,4	18	2,7	0,8	0,15	16	2,0	0,7
				40	0,7	18	30	0,337	18	2,2	1	0,18	16	1,7	0,9

* : en (mg/m_0^3 sec 11 % O_2) ** : pour déterminer la fonction d'étalonnage VLE min calculéeavec S_D= S_Dx1,96x100/Uc,rel VLE min calculée avec $S_{D,min}$= $S_{D,min}$x1,96x100/Uc,re

ANNEXE B

Analyse d'étalonnages QAL2 :
Comparaison des concentrations moyennes
mesurées par les AMS et les SRM
Fonctions d'étalonnage

Étalonnages QAL2 d'AMS mesurant CO

Réf. Rapport	Point de mesure	VLE (mg/m_0^3 sec, O_2ref)	Plage de concentration mesurée par SRM hors injections gaz pour étalonnage (mg/m_0^3 sec, O_2ref)	Cmoyenne mesurée (mg/m_0^3 sec, O_2ref)			Equation de la fonction d'étalonnage	R^2	Injection gaz pour étalonnage pour déterminer la fonction		Commentaire
				Par SRM	Par AMS (mesure non étalonnée)	Par AMS (valeur étalonnée)			zéro	point d'échelle	
S01	Ligne 1 titulaire	30	4,9 - 6,8	5,89	2,88	4,78	AMSétal=AMS x 0,978 + 2,138	0,999		94 mg/m_0^3	qualité apparente de la droite liée au mesures avec gaz de point d'échelle
S01	Ligne 1 redondant	30	4,9 - 6,8	5,89	1,17	4,31	AMSétal=AMS x 0,976 + 3,419	0,997		94 mg/m_0^3	qualité apparente de la droite liée au mesures avec gaz de point d'échelle
S01	Ligne 2 titulaire	30	4,9 - 7,9	5,70	2,53	4,20	AMSétal=AMS x 0,980 + 2,095	0,998		94 mg/m_0^3	qualité apparente de la droite liée au mesures avec gaz de point d'échelle
S01	Ligne 2 redondant	30	4,9 - 7,9	5,70	0,51	2,62	AMSétal=AMS x 0,984 + 2,364	0,998		94 mg/m_0^3	qualité apparente de la droite liée au mesures avec gaz de point d'échelle
S02	Titulaire	50	15,9 - 27,8	25,4	24,15	25,3	AMSétal=AMS x 1,051 - 0,050	0,997	x		
S02	Redondant	50	15,9 - 27,8	25,4	23,16	25,5	AMSétal=AMS x 1,079 + 0,382	0,971			
S05	Titulaire	50	1,2 - 60,4	7,52	8,45	9,35	AMSétal=AMS x 0,97 + 0,93	0,97			
S05	Redondant	50	1,2 - 60,4	8,81	13,09	9,52	AMSétal=AMS x 0,78 - 0,55	0,99			
S04	Titulaire	50	9,4 - 13,2	11,0	10,4	10,8	AMSétal=AMS x 1,00 + 0,31	1,00	x	75 mg/m_0^3	qualité de la fonction améliorée par mesures avec gaz pour étalonnage
S04	Redondant	50	9,4 - 13,2	11,0	7,59	9,,58	AMSétal=AMS x 1,03 + 1,77	1,00	x	75 mg/m_0^3	qualité de la fonction améliorée par mesures avec gaz pour étalonnage
S08	Ligne 1 titulaire	50	14 - 31	45,6	47,1	45,4	AMSétal=AMS x 0,969 - 0,106	0,990	x		
S08	Ligne 2 titulaire	50	15 - 236	51,7	29,9	51,5	AMSétal=AMS x 5,664 - 120,216	0,644			Ne passe pas le test de variabilité
S03	Ligne 1 titulaire	50	10,0 - 20,2	15,5	16,0	15,6	AMSétal=AMS x 1,004 - 0,459	1,000	x	97 mg/m_0^3	
S03	Ligne 1 redondant	50	10,0 - 20,2	15,5	15,4		AMSétal=AMS x 1,000 + 0,054	1,000		97 mg/m_0^3	
S06	Titulaire	50	6,3 - 31	14,9	12,4	14,6	AMSétal=AMS x 1,02 + 1,33	0,93	x		
S06	Redondant	50	6,3 - 31	14,9	14	13,7	AMSétal=AMS x 0,99 + 0,54	0,95	x		
T01	Titulaire	50	3,2 - 3,7	3,44	1,81	2,88	AMSétal=AMS x 0,99 + 0,9	1	x	161 mg/m_0^3	fonction d'étalonnage avec pente à 1 liée aux mesures avec le gaz pour étalonnage ; concentation élevée par rapport à la VLE
T01	Redondant	50	3,2 - 3,7	3,44	1,42	2,68	AMSétal=AMS x 1,01 + 0,9	1	x	161 mg/m_0^3	fonction d'étalonnage avec pente à 1 liée aux mesures avec le gaz pour étalonnage ; concentation élevée par rapport à la VLE
T02	Titulaire	50	0,3 - 0,6	0,46	1,92	1,14	AMSétal=AMS x 1,00 - 0,80	1,00	x	160 mg/m_0^3	fonction d'étalonnage avec pente à 1 liée aux mesures avec le gaz pour étalonnage ; concentation élevée par rapport à la VLE
T02	Redondant	50	0,3 - 0,6	0,46	1,60	0,92	AMSétal=AMS x 1,01 - 0,71	1,00	x	160 mg/m_0^3	fonction d'étalonnage avec pente à 1 liée aux mesures avec le gaz pour étalonnage ; concentation élevée par rapport à la VLE
V01	Titulaire	50	4,18 - 5,6	4,77	3,65	4,60	AMSétal=AMS x 0,992 - 0,757	1,000	x	97 mg/m_0^3	
V01	Redondant	50	4,18 - 5,6	4,77	1,69	4,30	AMSétal=AMS x 1,004 + 2,012	0,999	x	97 mg/m_0^3	fonction d'étalonnage avec pente à 1 liée aux mesures avec le gaz pour étalonnage
I01		30	3,2 - 13,2	4,19	2,72	4,23	AMSétal=AMS x 0,71 + 2,42	-			
E01	Ligne 3	50	2,7 - 55,9	16,1	14,6	17,7	AMSétal=AMS x 0,95 + 1,17	-			
E02	Ligne 4	50	4,0 - 27,8	12,5	11,6	12,5	AMSétal=AMS x 1,02 - 1,7	-			
E03		100	1,5 - 17,7	6,44	7,07	5,89	AMSétal=AMS x 1,0 - 1,74	0,980		629 mg/m_0^3	concentration gaz pour étalonnage utilisé élevée par rapport à la VLE jour pour déterminer la
E06		100	16 - 46	26,1	9,98	29,6	AMSétal=AMS x 0,96 + 28,27	0,990		629 mg/m_0^3	concentration gaz pour étalonnage utilisé élevée par rapport à la VLE jour pour déterminer la
U01		50	3,1 - 40	5,43	8,55	9,28	AMSétal=AMS x 1,0258 - 3,9275	0,960	x		ordonnée à l'origine élevée au vu du niveau de concentration ; pente proche de 1 liée à un pic de concentration à 40 mg/m_0^3
U02	Ligne 1	50	toutes valeurs de SRM et d'AMS négatives !				AMSétal=AMS x 0,9821 + 0,17	1,00	x		toutes valeurs de SRM et d'AMS négatives ! Fonction d'téalonnage obtenue avec des gaz pour étalonnage
U02	Ligne 2	50	3,5 - 10,3	5,63	8,04	5,55	AMSétal=AMS x 0,6901	0,815	x		fonction d'étalonnage fournie en conclusion différente : obtenue avec des gaz pour étalonnage
U03	Ligne 1	50	0 - 25	4,84	13 7	4,66	AMSétal=AMS x 0,344 - 0,03	0,127	x		fonction d'étalonnage fournie en conclusion différente : obtenue avec des gaz pour étalonnage
U03	Ligne 2	50	1,4 - 27	8,39	16,1	7,82	AMSétal=AMS x 0,1045 + 4,58	0,017	x		fonction d'étalonnage fournie en conclusion différente : obtenue avec des gaz pour étalonnage
w01		50	5,3 - 78,9	32,0	24,7	32,2	AMSétal=AMS x 1,0777 + 6,3325	0,9982			
w02		50	-3,4 - 1,5	-1,26	-1,81	-1,29	AMSétal=AMS x 0,7238	0,5692			toutes valeurs de SRM et d'AMS négatives !
w03		50	-2,2 - 10,2	1,26	0,38	1,26	AMSétal=AMS x 1,8841 + 0,7109	0,7788			
N03		30	0,9 - 4,2	2,7	2,4	2,9	AMSétal=AMS x 1,207	-			
N04		50	0,8 - 1,7	1,35	1,62	1,40	AMSétal=AMS x 0,864	-			
N05		50	0,1 - 1,7	0,83	1,86	0,86	AMSétal=AMS x 0,463	-			
N06		50	2,1 - 4,3	3,02	2,97	3,10	AMSétal=AMS x 1,044	-			
G01	Ligne 2	50	0 - 51,3	3,7	4,3	3,6	AMSétal=AMS x 1,0048 - 0,37	-			
G02	Ligne 4	50	0,1 - 2,2	0,9	6,3	0,8	AMSétal=AMS x 1,2053 - 6,97	-		49 mg/m_0^3	ordonnée à l'origine élevée au regard du niveau de concentration
B01		100	6,8-12,5	9,3	10,8	9,3	AMSétal=AMS x 1,02 - 0,071	-	x	260 mg/m_0^3	

Étalonnages QAL2 d'AMS mesurant NOx

Réf. Rapport	Point de mesure	VLE (mg/m_0^3 sec, O_2ref)	Plage de concentration mesurée par SRM hors injections gaz pour étalonnage (mg/m_0^3 sec, O_2ref)	Cmoyenne mesurée (mg/m_0^3 sec, O_2ref)			Equation de la fonction d'étalonnage	R^2	Injection gaz pour étalonnage pour déterminer la fonction		Commentaire
				Par SRM	Par AMS (mesure non étalonnée)	Par AMS (valeur étalonnée)			zéro	point d'échelle	
S01	Ligne 1 titulaire	70	64 - 96	78,2	70,1	78,4	AMSétal=AMS x 1,127 - 0,063	0,998	x	201 mg/m_0^3	
S01	Ligne 1 redondant	70	64 - 96	78,2	77,8	77,9	AMSétal=AMS x 1,014 - 0,854	0,997	x	201 mg/m_0^3	
S01	Ligne 2 titulaire	70	89 - 158	125,4	98,7	125,6	AMSétal=AMS x 1,285 - 1,040	0,996	x	199 mg/m_0^3	
S01	Ligne 2 redondant	70	89 - 158	125,4	115,3	122,3	AMSétal=AMS x 1,086 - 2,768	0,991	x	199 mg/m_0^3	
S02	Titulaire	80	0 - 127	74,1	83,1	73,9	AMSétal=AMS x 1,102 - 14,087	0,985			
S02	Redondant	80	0 - 127	74,1	73,1	74,0	AMSétal=AMS x 1,066 - 5,682	0,959			
S05	Titulaire	80	50 - 106	67,5	86,8	78,2	AMSétal=AMS x 1,01 - 7,74	0,74	x		
S05	Redondant	80	54 - 106	67,5	80,4	74,0	AMSétal=AMS x 0,99 - 4,48	0,95	x		
S04	Titulaire	80	57 - 82	69,6	72,0	69,6	AMSétal=AMS x 0,97 - 0,05	1,00	x		
S04	Redondant	80	57 - 82	69,6	69,9	69,6	AMSétal=AMS x 0,99 + 0,15	1,00	x		
S08	Ligne 1 titulaire	200	122 - 197	166,9	122,7	167,2	AMSétal=AMS x 0,954 + 51,753	0,95			
S08	Ligne 2 titulaire	200	132 - 232	187,1	154,6	187,0	AMSétal=AMS x 0,914 + 46,454	0,888			
S03	Ligne 1 titulaire	200	116 - 180	166,2	156,1	165,6	AMSétal=AMS x 1,043 + 2,463	0,991			
S03	Ligne 1 redondant	200	116 - 180	166,2	171,3		AMSétal=AMS x 1,028 + 4,511	0,986			
S06	Titulaire	200	165 - 218	191,9	211,6	191,9	AMSétal=AMS x 0,88 + 0,07	0,99	x		
S06	Redondant	200	165 - 218	191,9	216	191,9	AMSétal=AMS x 0,88 - 0,55	0,99	x		
T01	Titulaire	400	361 - 420	382	393	383	AMSétal=AMS x 0,99 - 0,1	1,00	x		
T01	Redondant	400	361 - 420	382	mêmes valeurs d'AMS - erreur de copier/coller ?				x		
T02	Titulaire	400	270 - 320	293,2	219,5	293,6	AMSétal=AMS x 0,91 - 0,17	1,00	x		
T02	Redondant	400	270 - 320	293,2	250,7	288,4	AMSétal=AMS x 0,99 - 11,0	0,80			mesures au zéro non ajoutées
V01	Titulaire	80	45 - 87	72,3	85,6	72,3	AMSétal=AMS x 0,959 - 4,527	0,918			
V01	Redondant	80	45 - 87	72,3	78,0	72,3	AMSétal=AMS x 1,019 - 3,902	0,894			
I01		100	57 - 101	82,8	103,0	non calculée	AMSétal=AMS x 0,82 - 1,32	-			
E01	Ligne 3	200	31 - 251	93,6	85,7	94,5	AMSétal=AMS x 0,98 + 0,9	-			
E02	Ligne 4	200	8,3 - 40,1	29,3	32,9	29,3	AMSétal=AMS x 0,78 - 1,5	-			
E03		200	38 - 79	64,5	54,6	58,7	AMSétal=AMS x 1,0 + 5,66	0,975	x	702 mg/m_0^3	gaz pour étalonnage utilisé pas du tout approprié par rapport à la VLE jour pour déterminer la fonction d'étalonnage
E06		200	80 - 95	87	69,6	72,9	AMSétal=AMS x 1,05	0,992	x	702 mg/m_0^3	gaz pour étalonnage utilisé pas du tout approprié par rapport à la VLE jour pour déterminer la fonction d'étalonnage
E07											
E08											
U01		200	167 - 259	215	194	221	AMSétal=AMS x 1,1417 - 0,6438	0,9951	x		
U02	Ligne 1	200	167 - 203	184	230	191	AMSétal=AMS x 0,8202 + 1,64	0,98	x		
U02	Ligne 2	200	173 - 189	178	177	175	AMSétal=AMS x 0,9352	0,986	x		
U03	Ligne 1	200	204 - 265	241	218	240	AMSétal=AMS x 1,1022 - 1,02	0,979	x		
U03	Ligne 2	200	167 - 215	199	224	207	AMSétal=AMS x 0,9187 + 0,87	0,982	x		
w01		200	54 - 114	83,9	49,3	84,6	AMSétal=AMS x 1,687 + 1,959	0,987			
w02		200	38 - 149	86,1	67,1	89,3	AMSétal=AMS x 1,177 + 16,875	0,979			
w03		200	37 - 95	68,9	48,5	69,7	AMSétal=AMS x 1,3820 + 1,4565	0,9979			
N03		180	55,5 - 96,3	52,3	56,3	54,8	AMSétal=AMS x 0,975	-			
N04		200	24 - 105	52,7	52,1	54,5	AMSétal=AMS x 0,967 + 3,767	-			
N05		200	27 - 88	52,1	50,5	55,6	AMSétal=AMS x 1,037 + 2,736	-			
N06		200	30 - 121	69,9	57,5	72,3	AMSétal=AMS x 1,085 + 9,20	-			
G01	Ligne 2	100	35 - 297	109	111	109	AMSétal=AMS x 0,9355 + 3,610	-			
G02	Ligne 4	100	55 - 69	59,0	63,2	59,3	AMSétal=AMS x 0,9376 + 0,004	-			
B01		400	73 - 163	128	127	130	AMSétal=AMS x 1 + 1,105	-			

Étalonnages QAL2 d'AMS mesurant COVT

Réf. Rapport	Point de mesure	VLE (mg/m_0^3 sec, O_2ref)	Plage de concentration mesurée par SRM hors injections gaz pour étalonnage (mg/m_0^3 sec, O_2ref)	Cmoyenne mesurée (mg/m_0^3 sec, O_2ref)			Equation de la fonction d'étalonnage	R^2	Injection gaz pour étalonnage pour déterminer la fonction		Commentaire
				Par SRM	Par AMS (mesure non étalonnée)	Par AMS (valeur étalonnée)			zéro	point d'échelle	
S01	Ligne 1 titulaire	10	0,7 - 1,0	0,83	0,09	0,58	AMSétal=AMS x 0,928 + 0,510	0,988		8 mg/m_0^3	ordonnée à l'origine élevée par rapport aux concentrations mesurées ; qualité de la droite liée aux mesures avec le gaz de point d'échelle
S01	Ligne 1 redondant	10	0,7 - 1,0	0,83	0,28	0,64	AMSétal=AMS x 0,950 + 0,351	0,989		8 mg/m_0^3	ordonnée à l'origine élevée par rapport aux concentrations mesurées ; qualité de la droite liée aux mesures avec le gaz de point d'échelle
S01	Ligne 2 titulaire	10	0,6 - 0,8	0,58	0,18	0,4	AMSétal=AMS x 0,950 + 0,352	0,993		8 mg/m_0^3	ordonnée à l'origine élevée par rapport aux concentrations mesurées ; qualité de la droite liée aux mesures avec le gaz de point d'échelle
S01	Ligne 2 redondant	10	0,6 - 0,8	0,58	0,20	0,42	AMSétal=AMS x 0,964 + 0,191	0,991		8 mg/m_0^3	qualité de la droite liée aux mesures avec le gaz pour étalonnage de point d'échelle
S02	Titulaire	10	1,1 - 2,9	1,57	0,35	1,24	AMSétal=AMS x 1,003 + 0,735	0,997	x	34 mg/m_0^3	qualité de la droite liée aux mesures avec le gaz pour étalonnage de point d'échelle
S02	Redondant	10	1,1 - 2,9	1,57	1,71	1,35	AMSétal=AMS x 1,004 - 0,284	0,998	x	34 mg/m_0^3	qualité de la droite liée aux mesures avec le gaz pour étalonnage de point d'échelle
S05	Titulaire	10	0 - 2,1	0,7	1,1	0,79	AMSétal=AMS x 0,45 + 0,25	0,13			
S05	Redondant	10	0 - 2,1	1,22	0,29	1,36	AMSétal=AMS x 1,17 + 0,84	0,02			
S04	Titulaire	10	0 - 3,1	1,64	0,59	1,32	AMSétal=AMS x 0,98 + 0,44	1,00	x	20 mg/m_0^3	qualité de la droite liée aux mesures avec le gaz pour étalonnage de point d'échelle
S04	Redondant	10	0 - 3,1	1,64	0,1	1,1	AMSétal=AMS x 0,96 + 0,75	0,99	x	20 mg/m_0^3	5 mesures AMS sur 5 égales à 0,1 ; fonction d'étalonnage avec pente de 1 liée aux mesures avec le gaz pour étalonnage de point d'échelle
S08	Ligne 1 titulaire	10	0,6 - 1,2	0,91	0,48	0,84	AMSétal=AMS x 0,964 + 0,390	0,994	x	11 mg/m_0^3	qualité de la droite améliorée avec les mesures lors de l'injection de gaz pour étalonnage à 0 et au point d'échelle
S08	Ligne 2 titulaire	10	0,4 - 2,6	0,91	0,50	0,84	AMSétal=AMS x 0,963 + 0,308	0,987	x	11 mg/m_0^3	qualité de la droite améliorée avec les mesures lors de l'injection de gaz pour étalonnage à 0 et au point d'échelle
S03	Ligne 1 titulaire	10	0,6 - 0,7	0,67	0,02	0,45	AMSétal=AMS x 1,064 + 0,356	0,997	x	11 mg/m_0^3	5 mesures AMS sur 6 égales à 0 ; fonction d'étalonnage avec pente de 1 liée aux mesures avec le gaz pour étalonnage de point d'échelle
S03	Ligne 1 redondant	10	0,6 - 0,7	0,67	0,08	0,48	AMSétal=AMS x 0,966 + 0,395	0,997	x	11 mg/m_0^3	fonction d'étalonnage avec pente proche de 1 liée aux mesures avec le gaz pour étalonnage de point d'échelle
S06	Titulaire	10	1,2 - 2,0	1,56	0,78	1,26	AMSétal=AMS x 0,95 + 0,43	0,99	x	10,5 mg/m_0^3	fonction d'étalonnage avec pente proche de 1 liée aux mesures avec le gaz pour étalonnage de point d'échelle
S06	Redondant	10	1,2 - 2,0	1,56	0,55	1,1	AMSétal=AMS x 0,90 + 0,53	0,99	x	10,5 mg/m_0^3	fonction d'étalonnage avec pente proche de 1 liée aux mesures avec le gaz pour étalonnage de point d'échelle
T01	Titulaire	10	1 - 1,1	1,04	-0,98	0,28	AMSétal=AMS x 0,98 + 0,9	1	x	41,5 mg/m_0^3	valeurs de l'AMS égales à -0,6 ou -0,7 mg/m^3 humide ; fonction d'étalonnage avec pente proche de 1 liée aux mesures avec le gaz pour étalonnage de point d'échelle
T01	Redondant	10	1 - 1,1	1,04	0,87	0,94	AMSétal=AMS x 1 + 0	1	x	41,5 mg/m_0^3	fonction d'étalonnage avec pente proche de 1 liée aux mesures avec le gaz pour étalonnage de point d'échelle
T02	Titulaire	10	0,3 - 0,7	1,24	-0,65	0,56	AMSétal=AMS x 0,99 + 1,01	1,00	x	32 mg/m_0^3	valeurs de l'AMS comprises entre -0,7 et -0,4 mg/m^3 humide ; fonction d'étalonnage avec pente proche de 1 liée aux mesures avec le gaz pour étalonnage de point d'échelle
T02	Redondant	10	0,3 - 0,7	1,24	0		AMSétal=AMS x 0,99 + 0,75		x	32 mg/m_0^3	les 5 valeurs de l'AMS sont nulles ; fonction d'étalonnage avec pente proche de 1 liée aux mesures avec le gaz pour étalonnage de point d'échelle

Étalonnages QAL2 d'AMS mesurant COVT (suite)

Réf. Rapport	Point de mesure	VLE (mg/m_0^3 sec, O_2ref)	Plage de concentration mesurée par SRM hors injections gaz pour étalonnage (mg/m_0^3 sec, O_2ref)	Cmoyenne mesurée (mg/m_0^3 sec, O_2ref)			Equation de la fonction d'étalonnage	R^2	Injection gaz pour étalonnage pour déterminer la fonction		Commentaire
				Par SRM	Par AMS (mesure non étalonnée)	Par AMS (valeur étalonnée)			zéro	point d'échelle	
V01	Titulaire	10	0,19 - 0,22	0,2	0		AMSétal=AMS x 1,036 - 0,103	0,996	x	11 mg/m_0^3	les 5 valeurs de l'AMS sont nulles ; fonction d'étalonnage avec pente proche de 1 liée aux mesures avec les gaz pour étalonnage à 0 et à 11 mg/m^3
V01	Redondant	10	0,19-0,22	0,2	0		AMSétal=AMS x 1,007 + 0,189	0,999	x	11 mg/m_0^3	les 5 valeurs de l'AMS sont nulles ; fonction d'étalonnage avec pente proche de 1 liée aux mesures avec les gaz pour étalonnage à 0 et à 11 mg/m^3
I01		10	toutes valeurs SRM à 0,8 mg/m03	0,8	0,45	non calculée	AMSétal=AMS x 1,77	-			
E01	Ligne 3	10	0,7 - 1,3	0,91	0,14	0,90	AMSétal=AMS x 0,93 + 0,7	-		9,8 mg/m_0^3	pente proche de 1 liée aux mesures avec injection de gaz pour étalonnage
E02	Ligne 4	10	0,1 - 0,5	0,17	0,23	0,18	AMSétal=AMS x 1,02 - 0,1	-		9,8 mg/m_0^3	l'application de gaz pour étalonnage améliore la détermination de la fonction d'étalonnage
E03		10	0,2 - 1,7	0,68	0,80	0,81	AMSétal=AMS x 1,22 + 0,46	0,999		16 mg/m_0^3	
E06		10	0,5 - 6,6	2,37	1,72	2,15	AMSétal=AMS x 1,25 - 0,06	0,996		16 mg/m_0^3	
U01		10	0,3 - 5,4	0,46	0,27	0,45	AMSétal=AMS x 0,6544 + 0,2979	0,5709	x		
U02	Ligne 1	10	0,9 - 5,0	2,97	0,27	3,08	AMSétal=AMS x 2,7894 + 1,5	0,605	x		fonction d'étalonnage fournie en conclusion différente : obtenue avec des gaz pour étalonnage
U02	Ligne 2	10	0,9 - 3,7	2,15	0,21	2,04	AMSétal=AMS x 2,3431 + 1,37	0,562	x		fonction d'étalonnage fournie en conclusion différente : obtenue avec des gaz pour étalonnage
U03	Ligne 1	10	0,2 - 1,5	0,85	1,88	0,79	AMSétal=AMS x 0,425	0,479	x		fonction d'étalonnage fournie en conclusion différente : obtenue avec des gaz pour étalonnage
U03	Ligne 2	10	0,2 - 0,4	0,27	1,32	0,27	AMSétal=AMS x 0,206	0,147			fonction d'étalonnage fournie en conclusion différente : obtenue avec des gaz pour étalonnage
N02		10	0,4	0,40	0,25	0,40	AMSétal=AMS x 1,624	-			
N04		10	0,7 - 2,3	1,60	1,21	1,70	AMSétal=AMS x 1,408	-			
N05		10	1,5 - 2,6	1,79	0,57	1,74	AMSétal=AMS x 3,004 + 0,01	-			
N06		10	0,7 - 1,8	0,97	0,63	0,91	AMSétal=AMS x 1,458	-			
G01		10	0 - 0,4	0	0,3	0	AMSétal=AMS x 1,040 - 0,323	-		10,2 mg/m_0^3	5 mesures SRM égales à -0,1 mg/m_0^3 et 6 égales à 0 sur 16 ; fonction d'étalonnage établie avec la mesure liée à l'injection de gaz pour étalonnage
G02		10	0,5 - 1,5	1,1	0,1	1,1	AMSétal=AMS x 0,9613 + 0,946	-		12,8 mg/m_0^3	ordonnée à l'origine relativement élevée au regard du niveau de concentration émis ; pente proche de 1 liée à la mesure avec injection de gaz pour étalonnage
B01		20	0 - 0,6	0,25	1,3	0,16	AMSétal=AMS x 0,965 - 0,939		x	40 mg/m_0^3	pente proche de 1 liée à la mesure avec injection de gaz pour étalonnage

Étalonnages QAL2 d'AMS mesurant les poussières

Réf. Rapport	Point de mesure	VLE (mg/m_0^3 sec, O_2ref)	Plage de concentration mesurée par SRM hors injections gaz pour étalonnage (mg/m_0^3 sec, O_2ref)	Cmoyenne mesurée (mg/m_0^3 sec, O_2ref)			Equation de la fonction d'étalonnage	R^2	Commentaire
				Par SRM	Par AMS (mesure non étalonnée)	Par AMS (valeur étalonnée)			
S01	Ligne 1 titulaire	5	0 - 0,7	0,12	0,57	0,13	AMSétal=AMS x 0,233		peu de mesures SRM > 0 ; pente montrant un décalage significatif ; lié à la SRM ou à l'AMS ?
S01	Ligne 1 redondant	5	0 - 0,7	0,12	0,36	0,12	AMSétal=AMS x 0,300		peu de mesures SRM > 0 ; pente montrant un décalage significatif ; lié à la SRM ou à l'AMS ?
S01	Ligne 2 titulaire	5	1,5 - 2,1	1,76	0,43	1,82	AMSétal=AMS x 2,434		
S01	Ligne 2 redondant	5	1,5 - 2,1	1,76	0,27	1,8	AMSétal=AMS x 3,675		
S02	Titulaire A	10	2,4 - 6,1	3,57	12,72	3,59	AMSétal=AMS x 0,129 + 1,566	0,72	
S02	Titulaire B	10	2,4 - 6,1	3,57	13,77	3,59	AMSétal=AMS x 0,123 + 1,518	0,712	
S02	Redondant A	10	2,4 - 6,1	3,57	15,92	3,59	AMSétal=AMS x 0,102 + 1,583	0,72	
S02	Redondant B	10	2,4 - 6,1	3,57	63,61	3,59	AMSétal=AMS x 0,025 + 1,590	0,72	
S05	Titulaire	10	0,4 - 389	9,21	9,91	10,7	AMSétal=AMS x 2,21 - 9,26	0,81	
S05	Redondant	10	0,4 - 38,9	9,21	14,28	11,06	AMSétal=AMS x 0,89 -1,41	0,441	
S04	Titulaire	10	0,7 - 4,4	2,75	6,03	2,76	AMSétal=AMS x -0,07 + 2,47	0,01	
S04	Redondant	10	0,7 - 4,4	2,75	5,2	2,76	AMSétal=AMS x -0,09 + 2,51	0,14	
S08	Ligne 1 titulaire	10	1,7 - 19,0	4,3	5,79	4,32	AMSétal=AMS x 0,605 + 0,712	0,972	dopage 6 essais sur 18 ; concentration = 1,9 mg/m_0^3 sans dopage
S08	Ligne 2 titulaire	10	1,7 - 23,3	6,57	4,03	6,62	AMSétal=AMS x 2,381 - 2,656	0,967	dopage 2 essais sur 7 ; concentration = 0,7 mg/m_0^3 sans dopage
S03	Ligne 1 titulaire	10	0,3 - 15,8	6,64	6,5	6,63	AMSétal=AMS x 0,778 + 1,245	0,904	dopage sur 3 essais ; concentration = 3,2 mg/m_0^3 sans dopage
S03	Ligne 1 redondant	10	0,3 - 15,8	6,01	4,96	5,98	AMSétal=AMS x 1,100 + 0,410	0,902	dopage sur 3 essais ; concentration = 3,2 mg/m_0^3 sans dopage
S06	Titulaire	10	0,4 - 5,1	3,3	1,14	3,2	AMSétal=AMS x 1,80 + 0,05	0,395	
S06	Redondant	10	0,4 - 5,1	3,3	0				toutes les valeurs de l'AMS sont égales à 0
T01	Titulaire	10	0,2 - 0,6	0,25	0,32	0,25	AMSétal=AMS x 0,50	0,11	
T01	Redondant	10	0,2 - 0,6	0,25	0,45	0,25	AMSétal=AMS x 0,39	0,18	
T02	Titulaire	10	0,4 - 0,6	0,45	0,63	0,47	AMSétal=AMS x 0,40		
T02	Redondant	10	0,4 - 0,5	0,42	0,80	0,42	AMSétal=AMS x 0,30		
V01	Titulaire	10	0,3 - 7,6	1,35	0,17	1,36	AMSétal=AMS x 4,683 + 0,015	0,987	dopage sur 3 essais ; concentration = 0,44 mg/m_0^3 sans dopage
V01	Redondant	10	0,3 - 7,6	1,35	0,33	1,35	AMSétal=AMS x 3,192 + 0,239	0,983	dopage sur 3 essais ; concentration = 0,44 mg/m_0^3 sans dopage
I01		5	0,4 - 0,8	0,55	0,30	non calculée	AMSétal=AMS x 1,96	-	toutes les mesures AMS sont égales à 0,3 mg/m_0^3
E01	Ligne 3	10	0,6 - 1,9	1,12	0,35	1,10	AMSétal=AMS x 2,62		4 mesures sur 5 SRM sont < LQ
E02	Ligne 4	10	1,03 - 1,5	1,36	1,45	1,40	AMSétal=AMS x 0,79		6 mesures sur 7 SRM sont < LQ
E03		10	0,5 - 0,8	0,61	0,14	0,11	AMSétal=AMS x 1,04	0,989	pente de la fonction proche de 1 liée à un dopage ou utilisation d'un substitut à 80 mg/m_0^3
E06		10	1,2 - 1,8	1,59	0,49	0,53	AMSétal=AMS x 1,075	0,985	pente de la fonction proche de 1 liée à un dopage ou utilisation d'un substitut à 80 mg/m_0^3
U01		10	0,12 - 0,27	0,19	0,38	0,20	AMSétal=AMS x 0,7764 - 0,645	1	
w01		10	0,4 - 7,0	3,75	5,05	3,88	AMSétal=AMS x 0,3173 + 0,5414	0,7295	
w02		10	0,6 - 5,9	3,47	5,55	3,49	AMSétal=AMS x 0,041 + 2,0997	0,0617	
w03		10	0,2 - 7,1	3,59	4,25	3,68	AMSétal=AMS x 0,4204 + 0,0927	0,9036	
N03		10	0,4 - 0,5	< 0,4	< 0,1	0,4	AMSétal=AMS x 4,925	-	
N04		5	0,1 - 0,7	0,37	0,68	0,45	AMSétal=AMS x 0,666	-	8 mesures SRM sur 18 notées < 0,5 mg/m^3
N05		5	0,3 - 0,6	0,39	0,34	0,43	AMSétal=AMS x 0,116 + 0,47	-	12 mesures AMS sur 18 notées < 0,3 mg/m^3 ;10 mesures SRM sur 18 notées < 0,5 mg/m^3
N06		5	0,2 - 1,0	0,40	0,29	0,47	AMSétal=AMS x 0,429 + 0,43	-	12 mesures AMS sur 17 notées < 0,3 mg/m^3
G01	Ligne 2	5	0 - 8,2	1,4	0,8	1,4	AMSétal=AMS x 1,089 + 0,305	-	
G02	Ligne 4	5	0 - 1,3	0,2	0,14	0,2	AMSétal=AMS x 1,213	-	mesure à 1,3 mg/m_0^3 non prise en compte car identifiée comme aberrant ; toutes les autres mesures de la SRM sont égales à 0,1 mg/m^3 ; fonction déterminée en forçant le passage par 0
B01		30	0,7 - 3	1,6	0,5	1,6	AMSétal=AMS x 1,923		

Étalonnages QAL2 d'AMS mesurant SO2

Réf. Rapport	Point de mesure	VLE (mg/m_0^3 sec, O_2ref)	Plage de concentration mesurée par SRM hors injections gaz pour étalonnage (mg/m_0^3 sec, O_2ref)	Cmoyenne mesurée (mg/m_0^3 sec, O_2ref)			Equation de la fonction d'étalonnage	R^2	Injection gaz pour étalonnage pour déterminer la fonction		Commentaire
				Par SRM	Par AMS (mesure non étalonnée)	Par AMS (valeur étalonnée)			zéro	point d'échelle	
S01	Ligne 1 titulaire	35	5,6 - 11,0	7,74	7,61	7,63	AMSétal=AMS x 0,999 + 0,006	0,999	x	57,2 mg/m_0^3	
S01	Ligne 1 redondant	35	5,6 - 11,0	7,74	6,78	7,06	AMSétal=AMS x 0,948 + 0,655	0,998	x	57,2 mg/m_0^3	
S01	Ligne 2 titulaire	35	4,8 - 6,9	5,73	5,88	6,08	AMSétal=AMS x 1,000 - 0,787	0,999	x	57,2 mg/m_0^3	
S01	Ligne 2 redondant	35	4,8 - 6,9	5,73	6,49	6,25	AMSétal=AMS x 0,978 - 1,283	0,999	x	57,2 mg/m_0^3	
S02	Titulaire	50	4,6 - 34,4	20,2	23,1	20,4	AMSétal=AMS x 0,892 - 0,0174	0,984	x		
S02	Redondant	50	4,6 - 34,4	20,2	19,9	20,4	AMSétal=AMS x 1,018 + 0,207	0,991	x		
S05	Titulaire	50	0 - 29	7,15	6,14	7,5	AMSétal=AMS x 1,13 + 0,46	0,96			
S05	Redondant	50	0 - 29	7,15	5,54	7,52	AMSétal=AMS x 1,15 + 0,97	0,92			
S04	Titulaire	50	2,1 - 12,7	8,24	22,3	15,4	AMSétal=AMS x 1,04 - 7,56	0,91	x	57,5 mg/m_0^3	pente proche de 1 liée aux mesures avec gaz pour étalonnage
S04	Redondant	50	2,1 - 12,7	8,24	20,7	14,5	AMSétal=AMS x 1,05 - 7,17	0,92	x	57,5 mg/m_0^3	pente proche de 1 liée aux mesures avec gaz pour étalonnage
S08	Ligne 1 titulaire	50	1,0 - 33	9,99	0,88	9,99	AMSétal=AMS x 7,463 + 3,513	0,937			dopage pour 4 essais jusqu'à 20 mg/m_0^3 ; 4,4 mg/m_0^3 sans dopage
S08	Ligne 2 titulaire	50	1,0 - 33	10,9	5,50	10,6	AMSétal=AMS x 1,487 + 2,468	0,701			dopage pour 6 essais sur 18 jusqu'à 30 mg/m_0^3 ; 5,8 mg/m_0^3 sans dopage
S03	Ligne 1 titulaire	50	0,6 - 20	7,35	23,2	7,34	AMSétal=AMS x 1,286 - 18,733	0,948			dopage sur 3 essais jusqu'à 20 mg/m_0^3 ; 3,4 mg/m_0^3 sans dopage ; sans ces dopages, valeurs AMS < 0,8 mg/m_0^3
S03	Ligne 1 redondant	50	0,6 - 20	7,35	14,97	7,31	AMSétal=AMS x 1,430 - 12,895	0,976			
S06	Titulaire	50	8,6 - 27,7	16,3	13,7	15,6	AMSétal=AMS x 0,89 + 2,70	0,90	x		ajout de 3 mesures à 0
S06	Redondant	50	8,6 - 27,7	16,3	15,8	15,0	AMSétal=AMS x 0,56 + 5,24	0,51	x		ajout de 3 mesures à 0
T01	Titulaire	50	0,4 - 2,1	1,12	2,81	1,70	AMSétal=AMS x 1 - 0,7	1	x	158 mg/m_0^3	fonction d'étalonnage essentiellement déterminée par l'ajout de 3 mesures à 0 et de 3 mesures avec gaz pour étalonnage ; Sans ces points la pente aurait été de 0,5 mg/m_0^3 ; l'utilisation de gaz proche de la VLE aurait été plus appropriée
T01	Redondant	50	0,4 - 2,1	1,12	mêmes valeurs d'AMS - erreur de copier/coller ?				x	158 mg/m_0^3	
T02	Titulaire	50	0,1 - 0,6	0,30	0,98	0,70	AMSétal=AMS x 1,00 - 0,55	1,00	x	160 mg/m_0^3	fonction d'étalonnage essentiellement déterminée par l'ajout de 3 mesures à 0 et de 3 mesures avec gaz pour étalonnage ; Sans ces points la pente aurait été de 0,5 mg/m_0^3 ; l'utilisation de gaz proche de la VLE aurait été plus appropriée
T02	Redondant	50	0,1 - 0,6	0,30	0,17	0,24	AMSétal=AMS x 0,99 - 0,03	1,00	x	160 mg/m_0^3	fonction d'étalonnage essentiellement déterminée par l'ajout des mesures liées aux injections de gaz pour étalonnage ; l'utilisation de gaz proche de la VLE aurait été plus appropriée
V01	Titulaire	50	4,9 - 33	14,0	12,9	14,0	AMSétal=AMS x 1,042 + 0,175	0,933			dopage sur 3 essais jusqu'à 20 mg/m_0^3 ; 11,5 mg/m_0^3 sans dopage
V01	Redondant	50	4,9 - 33	14,0	15,2	14,0	AMSétal=AMS x 1,015 - 0,501	0,895			dopage sur 3 essais jusqu'à 20 mg/m_0^3 ; 11,5 mg/m_0^3 sans dopage
I01		40	0,5 - 3,8	1,49	3,46	non calculée	AMSétal=AMS x 0,42				
E01	Ligne 3	50	0,6 - 4,3	1,43	1,60	1,39	AMSétal=AMS x 1,00 - 0,5	-		60 mg/m_0^3	toutes les valeurs SRM étaient < LQ
E02	Ligne 4	50	2,4 - 45,7	6,26	8,73	6,29	AMSétal=AMS x 1,62 - 10,8	-			
E03		50	0,08 - 0,15	0,12	2,20	1,03	AMSétal=AMS x 1,06 - 1,88	0,916	x	577 mg/m_0^3	gaz pour étalonnage utilisé pas du tout approprié par rapport à la VLE jour pour déterminer la fonction d'étalonnage
E06		50	0,1 - 0,2	0,14	3,26	1,36	AMSétal=AMS x 1,06 - 2,96	0,975	x	577 mg/m_0^3	gaz pour étalonnage utilisé pas du tout approprié par rapport à la VLE jour pour déterminer la fonction d'étalonnage
E07											
E08											
U01		50	3,3 - 51	7,90	8,00	8,10	AMSétal=AMS x 1,0278 - 0,2264	0,9394	x		
U02	Ligne 1	50	4,1 - 21	15,5	15,4	16,0	AMSétal=AMS x 0,9485 + 0,87	0,5819	x		
U02	Ligne 2	50	1,9 - 21	7,28	14,10	6,27	AMSétal=AMS x 0,0854 + 4,47	0,03	x		fonction d'étalonnage fournie en conclusion différente : obtenue avec des gaz pour étalonnage
U03	Ligne 1	50	0 - 38	10,8	10,9	10,4	AMSétal=AMS x 0,7181 + 2,24	0,064	x		valeurs très dispercéses même si les moyennes sont comparables, d'où le R^2 très faible - fonction d'étalonnage fournie en conclusion différente : obtenue avec des gaz pour étalonnage
U03	Ligne 2	50	0 - 10	3,81	12,9	3,80	AMSétal=AMS x -0,0384 + 3,22	0,004	x		fonction d'étalonnage fournie en conclusion différente : obtenue avec des gaz pour étalonnage
N03		40	0,1 - 10,4	1,1	1,2	1,10	AMSétal=AMS x 1,052 - 0,16	-			15 mesures AMS sur 18 notées < 0,6 mg/m_0^3
N04		50	0,1 - 0,8	0,46	< 1,6	0,48	AMSétal=AMS x 0,296	-			toutes les mesures AMS sont notées < 1,5 mg/m_0^3
N05		50	0,1 - 0,6	0,30	1,74	0,33	AMSétal=AMS x 0,191	-			toutes les mesures AMS sont notées < 1,5 mg/m_0^3
N06		50	0,17 - 0,6	0,36	4,48	0,38	AMSétal=AMS x 0,085	-			
G01		50	0,3 - 66	9,5	9,9	9,4	AMSétal=AMS x 1,0112 - 0,43				
G02		50	0,2 - 0,6	0,2	5,9	0,1	AMSétal=AMS x 1,0112 - 0,44			68 mg/m_0^3	pente proche de 1 liée à la mesure avec le gaz pour étaonnage
B01		200	1,4 - 12	5,6	6,1	5,7	AMSétal=AMS x 1,0112 - 0,45		x	516 mg/m_0^3	pente proche de 1 liée à la mesure avec le gaz pour étaonnage

Étalonnages QAL2 d'AMS mesurant HCl

Réf. Rapport	Point de mesure	VLE (mg/m_0^3 sec, O_2ref)	Plage de concentration mesurée par SRM hors injections gaz pour étalonnage (mg/m_0^3 sec, O_2ref)	Cmoyenne mesurée (mg/m_0^3 sec, O_2ref)			Equation de la fonction d'étalonnage	R^2	Injection gaz pour étalonnage pour déterminer la fonction		Commentaire
				Par SRM	Par AMS (mesure non étalonnée)	Par AMS (valeur étalonnée)			zéro	point d'échelle	
S01	Ligne 1 titulaire	8	0,4 - 3,7	1,25	6,91	1,35	AMSétal=AMS x 0,105 + 0,625	0,120	x	16,2 mg/m_0^3	
S01	Ligne 1 redondant	8	0,4 - 3,7	1,25	5,59	1,24	AMSétal=AMS x 0,127 + 0,580	0,117	x	16,2 mg/m_0^3	
S01	Ligne 2 titulaire	8	2,3 - 5,3	3,66	7,30	3,68	AMSétal=AMS x 0,493 + 0,047	0,686	x	16,5 mg/m_0^3	
S01	Ligne 2 redondant	8	2,3 - 5,3	3,86	8,45	3,78	AMSétal=AMS x 0,408 + 0,371	0,508	x	16,5 mg/m_0^3	
S02	Titulaire	10	1,4 - 2,8	2,27	3,01	2,23	AMSétal=AMS x 0,523 + 0,520	0,862	x		
S02	Redondant	10	1,4 - 2,8	2,27	3,54	2,27	AMSétal=AMS x 0,618 + 0,068	0,920	x		
S05	Titulaire	10	0 - 5,8	1,33	1,08	1,45	AMSétal=AMS x 1,80 - 0,41	0,46			
S05	Redondant	10	0 - 5,8	1,33	4,57	1,36	AMSétal=AMS x 0,30 - 0,03	0,60			
S04	Titulaire	10	0,1 - 1,3	0,82	1,52	0,84	AMSétal=AMS x 1,04 - 0,67	1,0	x	16,8 mg/m_0^3	
S04	Redondant	10	0,1 - 1,3	0,82	1,95	1,18	AMSétal=AMS x 1,15 - 1,25	0,99	x	16,8 mg/m_0^3	
S08	Ligne 1 titulaire	10	0,1 - 35	8,99	5,51	9,03	AMSétal=AMS x 1,601 + +0,212	0,972			dopage pour 3 essais sur 17 ; 4,8 mg/m_03 sans dopage
S08	Ligne 2 titulaire	10	0,3 - 49	25,4	25,6	25,6	AMSétal=AMS x 1,168 - 2,105	0,928			dopage pour 4 essais sur 18 ; 13,8 mg/m_0^3 sans dopage
S03	Ligne 1 titulaire	10	3,5 - 18,4	7,31	5,60	7,29	AMSétal=AMS x 1,072 + 1,167	0,981			dopage sur 2 essais ; 5,3 mg/m_0^3 sans dopage
S03	Ligne 1 redondant	10	3,5 - 18,4	7,31	7,13	7,27	AMSétal=AMS x 0,957 + 0,410	0,967			dopage sur 2 essais ; 5,3 mg/m_0^3 sans dopage
S06	Titulaire	10	1,8 - 4,7	3,02	8,28	3,05	AMSétal=AMS x 0,38 - 0,17	0,79	x		
S06	Redondant	10	1,8 - 4,7	3,12	4,90	2,94	AMSétal=AMS x 0,33 + 1,11	0,42	x		
T01	Titulaire	10	5,0 - 19,6	10,4	10,6	10,0	AMSétal=AMS x 0,81 + 1,2	0,93			Ajout des mesures par injection de gaz à zéro
T01	Redondant	10	5,0 - 19,6	10,4	9,97	10,0	AMSétal=AMS x 0,85 + 1,2	0,93			Ajout des mesures par injection de gaz à zéro
T02	Titulaire	10	3,2 - 8,4	5,19	2,86	5,02	AMSétal=AMS x 1,27 + 0,21	0,92	x		
T02	Redondant	10	3,2 - 8,4	5,26	2,79	5,05	AMSétal=AMS x 1,29 + 0,24	0,87	x		
V01	Titulaire	10	2,0 - 23,0	10,2	12,8	10,2	AMSétal=AMS x 0,879 - 0,843	0,871			
V01	Redondant	10	2,0 - 17,0	9,4	11,3	9,4	AMSétal=AMS x 0,904 - 0,469	0,924			
I01		8	4,1 - 9,7	5,57	5,88	non calculée	AMSétal=AMS x 1,15 - 1,83	-			
E01	Ligne 3	10	1,5 - 3,1	2,37	3,33	2,34	AMSétal=AMS x 1,14 - 1,8	-		12 mg/m_0^3	pente proche de 1 du fait de la mesure avec le gaz pour étalonnage
E02	Ligne 4	10	0,8 - 3,2	1,70	0,01	1,61	AMSétal=AMS x 0,88 - 0,1	-		12 mg/m_0^3	valeurs AMS comprises entre -0,1 et 0,2 mg/m_0^3 ; valeurs SRM toutes > LC
E03		10	0,6 - 1,2	0,93	1,24	0,90	AMSétal=AMS x 1,04 - 0,56	0,829	x	12 mg/m_0^3	
E06		10	0,4 - 0,8	0,56	1,78	0,90	AMSétal=AMS x 1,10 - 1,55	0,871	x	12 mg/m_0^3	pente proche de 1 du fait de la mesure avec le gaz pour étalonnage
U01		10	2,4 - 18,4	7,22	7,91	7,39	AMSétal=AMS x 0,9318 + 0,164	0,9462	x		
U02	Ligne 1	10	1,3 - 4,2	2,63	4,08	2,66	AMSétal=AMS x 0,4547 + 0,52	0,501	x		fonction d'étalonnage fournie en conclusion différente : obtenue avec des gaz pour étalonnage
U02	Ligne 2	10	2,5 - 7,2	3,53	1,82	3,15	AMSétal=AMS x 0,8305 + 1,45	0,271	x		fonction d'étalonnage fournie en conclusion différente : obtenue avec des gaz pour étalonnage
U03	Ligne 1	10	8,5 - 13,8	11,6	11,3	11,5	AMSétal=AMS x 0,9953 + 0,3	0,867	x		
U03	Ligne 2	10	8,2 - 14	11,5	10,3	10,0	AMSétal=AMS x 1,0795 + 0,51	0,881	x		
N03		8	0,1 - 0,3	0,1	0,37	0,1	AMSétal=AMS x 0,250	-			toutes les mesures de la SRM sont égales à 0,1 mg/m_0^3
N04		10	0 - 0,2	0,13	< 0,33	0,13	AMSétal=AMS x 0,469	-			toutes mesures AMS notées < 0,3 mg/m_0^3 ; 12 mesures SRM sur 18 notées < 0,1 mg/m_0^3
N05		10	0,1 - 0,5	0,19	0,40	0,19	AMSétal=AMS x 0,393	-			12 mesures AMS sur 18 notées < 0,3 mg/m_0^3 ; 2 mesures SRM sur 18 notées < 0,1 mg/m_0^3
N06		10	0,10 - 0,11	0,10	0,32	0,11	AMSétal=AMS x 0,333	-			toutes mesures AMS notées < 0,3 mg/m_0^3 ; toutes mesures SRM notées < 0,1 mg/m_0^3
G01		10	0,2 - 41,8	3,5	3,4	3,5	AMSétal=AMS x 0,9216 + 0,237	-			
G02		10	0,2 - 0,9	0,3	-0,04	0,3	AMSétal=AMS x 1,068 + 0,284	-		13 mg/m_0^3	toutes mesures AMS < 0 ; fonction d'étalonnage établie avec mesures liées à l'injection de gaz de point d'échelle
B01		10	0,,7 - 3	1,6	9,3	1,6	AMSétal=AMS x 0,316 - 1,116				

Étalonnages QAL2 d'AMS mesurant HF

Réf. Rapport	Point de mesure	VLE (mg/m_0^3 sec, O_2ref)	Plage de concentration mesurée par SRM hors injections gaz pour étalonnage (mg/m_0^3 sec, O_2ref)	Cmoyenne mesurée (mg/m_0^3 sec, O_2ref)			Equation de la fonction d'étalonnage	R^2	Injection gaz pour étalonnage pour déterminer la fonction		Commentaire
				Par SRM	Par AMS (mesure non étalonnée)	Par AMS (valeur étalonnée)			zéro	point d'échelle	
S01	Ligne 1 titulaire	1	0,06 - 0,10	0,09	0,09	0,02	AMSétal=AMS x 0,997 - 0,108	0,998	x	18,5 mg/m_0^3	qualité de la droite liée à l'injection de gaz de point d'échelle ; concentation élevée par rapport aux concentrations du site
S01	Ligne 1 redondant	1	0,06 - 0,10	0,09	0,17	-0,03	AMSétal=AMS x 0,998 - 0,221	0,999	x	18,5 mg/m_0^3	qualité de la droite liée à l'injection de gaz de point d'échelle alors que valeurs étalonnées sont négatives dans le bas de droite
S01	Ligne 2 titulaire	1	0,1 - 0,2	0,12	0,25	0,02	AMSétal=AMS x 0,981 - 0,242	0,998	x	18,5 mg/m_0^3	qualité de la droite liée à l'injection de gaz de point d'échelle , concentation en outre très élevée par rapport aux concentrations du site
S01	Ligne 2 redondant	1	0,1 - 0,2	0,12	0,26	0,05	AMSétal=AMS x 1,169 - 0,269	1,000	x	18,5 mg/m_0^3	qualité de la droite liée à l'injection de gaz de point d'échelle ; concentation très élevée par rapport aux concentrations du site
S05	Titulaire	1		0	0		AMSétal=AMS x 0,98 - 0,01		x	3,2 et 7,3 mg/m_0^3	aucune mesure SRM, ni AMS > 0 ; droite issue d'injections de gaz pour étalonnage à 0 et à 2 points d'échelle
S05	Redondant	1		0	0		AMSétal=AMS x 1,169 - 0,271		x	3,2 et 7,3 mg/m_0^3	aucune mesure SRM, ni AMS > 0 ; droite issue d'injections de gaz pour étalonnage à 0 et à 2 points d'échelle
S04	Titulaire	1	0 - 0,1	0,02	0		AMSétal=AMS x 1,00 + 0,02	1,00	x	17,8 mg/m_0^3	1 mesure sur 5 > 0 pour SRM et 0 pour AMS ; fonction étalonnage déterminée par les injections de gaz pour étalonnage
S04	Redondant	1	0 - 0,1	0,02	0,30	0,10	AMSétal=AMS x 1,00 - 0,07	1,00	x	17,8 mg/m_0^3	1 mesure sur 5 > 0 pour SRM et 0 pour AMS ; fonction étalonnage déterminée par injection de gaz pour étalonnage
V01	Titulaire	1	0,04 - 0,06	0,05	0,05	0,05	AMSétal=AMS x 1,000 - 0,001	1,000	x	17 mg/m_0^3	
V01	Redondant	1	0,04 - 0,06	0,05	0,002	0,002	AMSétal=AMS x 0,242		x	17 mg/m_0^3	16 valeurs de l'AMS sur 18 égales à 0 ; fonction d'étalonnage déterminée par mesures avec injection de gaz pour étalonnage à 16 mg/m03
E01	Ligne 3				-0,02		non déterminée car C trop basses				toutes les valeurs AMS sont négatives
E02	Ligne 4	1	0,30 - 0,60	0,07	0,013	0,10	AMSétal=AMS x 2,90	-			

Étalonnages QAL2 d'AMS mesurant NH3

Réf. Rapport	Point de mesure	VLE (mg/m_0^3 sec, O_2ref)	Plage de concentration mesurée par SRM hors injections gaz pour étalonnage (mg/m_0^3 sec, O_2ref)	Cmoyenne mesurée (mg/m_0^3 sec, O_2ref)			Equation de la fonction d'étalonnage	R^2	Injection gaz pour étalonnage pour déterminer la fonction		Commentaire
				Par SRM	Par AMS (mesure non étalonnée)	Par AMS (valeur étalonnée)			zéro	point d'échelle	
S01	Ligne 1 titulaire	10	4,2 - 9,1	9,89	10,62	9,94	AMSétal=AMS x 0,964 - 0,303	0,780	x	11,3 mg/m_0^3	
S01	Ligne 1 redondant	10	4,2 - 9,1	9,89	11,84	9,95	AMSétal=AMS x 0,873 - 0,412	0,770	x	11,3 mg/m_0^3	
S01	Ligne 2 titulaire	10	3,5 - 10,5	7,84	9,05	7,70	AMSétal=AMS x 0,757 + 0,989	0,709	x	11,3 mg/m_0^3	
S01	Ligne 2 redondant	10	3,5 - 10,5	7,84	10,75	7,75	AMSétal=AMS x 0,686 + 0,417	0,809	x	11,3 mg/m_0^3	16 mesures SRM sur 18 égales à 0
S02	Titulaire	30	0 - 8,9	0,69	0,77	0,68	AMSétal=AMS x 1,034 - 0,456	0,973			2 mesures 18 sont données différentes de 0 pour la SRM
S02	Redondant	30	0 - 8,9	0,69	0,98	0,69	AMSétal=AMS x 1,540 - 0,644	0,977			2 mesures 18 sont données différentes de 0 pour la SRM ; ordonnée à l'origine élevée par rapport au niveau de
S04	Titulaire	4	0 - 0,2	0,06	0,17	-0,02	AMSétal=AMS x 1,02 - 0,21	1,00	x	11,4 mg/m_0^3	2 mesures SRM sur 5 > 0 ; pente proche de 1 liée à l'injection de gaz pour étalonnage de point d'échelle
S04	Redondant	4	0 - 0,2	0,06	0,10	-0,10	AMSétal=AMS x 1,01 - 0,16	1,00	x	11,4 mg/m_0^3	2 mesures SRM sur 5 > 0 ; pente proche de 1 liée à l'injection de gaz pour étalonnage de point d'échelle
S03	Ligne 1 titulaire	30	2,2 - 3,3	3,27	3,21	2,16	AMSétal=AMS x 0,674				points très dispersés autour de la droite
V01	Titulaire	30	0,10 - 0,14	0,11	0	0,10	AMSétal=AMS x 0,996 + 0,122	1,000	x	12 mg/m_0^3	18 valeurs AMS égales à 0 ; fonction d'étalonnage liée à l'injection de gaz pour étalonnage de point d'échelle
V01	Redondant	30	0,10 - 0,14	0,11	0		AMSétal=AMS x 0,999 + 0,105	1,000	x	12 mg/m_0^3	18 valeurs AMS égales à 0 ; fonction d'étalonnage liée à l'injection de gaz pour étalonnage de point d'échelle
I01		10	2,5 - 6,1	4,5	2,46	non calculée	AMSétal=AMS x 1,21 + 1,48	-			
U02	Ligne 1	10 en l'absence de VLE	0 - 2,3	0,98 (0,84 aberrant exclus)	0,90	0,84	AMSétal=AMS x 0,6673 + 0,17	0,42	x		fonction d'étalonnage fournie en conclusion différente : obtenue avec des gaz pour étalonnage
U02	Ligne 2	10 en l'absence de VLE	0 - 1,3	0,51	0,03	1,42	AMSétal=AMS x -43,0	0,206	x		fonction d'étalonnage fournie en conclusion différente : obtenue avec des gaz pour étalonnage
U03	Ligne 1	10 en l'absence de VLE	0 - 0,9	0,07	0,20	0,04	AMSétal=AMS x 0,2202	0,019	x		6 mesures SRM sur 18 > 0 - fonction d'étalonnage fournie en conclusion différente : obtenue avec des gaz pour étalonnage
U03	Ligne 2	10 en l'absence de VLE	0 - 0,01	< 0	2,4	-	-	-			toutes valeurs SRM < 0,01 mg/m_0^3
N03		10	0,2 - 0,7	0,5	1,29	0,5	AMSétal=AMS x 0,410	-			
N04		10	0,05 - 0,11	0,11	0,49	0,11	AMSétal=AMS x 0,222	-			toutes mesures SRM notées < 0,1 mg/m_0^3
N05		10	0,10 - 0,12	0,11	0,46	0,12	AMSétal=AMS x 0,260	-			toutes mesures AMS notées < 0,4 mg/m_0^3 ; 12 mesures SRM sur 18 notées < 0,1 mg/m_0^3
N06		10	0,10 - 0,11	0,10	0,43	0,11	AMSétal=AMS x 0,251	-			toutes mesures AMS notées < 0,4 mg/m_0^3 ; 12 mesures SRM sur 17 notées < 0,1 mg/m_0^3
G01		10	0 - 14,2	1,0	1,2	1,0	AMSétal=AMS x 0,9184 - 0,086	-			11 mesures SRM sur 15 égales à 0 ; pente proche de 1 liée à une mesure de 14 mg/m_0^3

Étalonnages QAL2 d'AMS mesurant Hg

Réf. Rapport	VLE (mg/m_0^3 sec, O_2ref)	AMS gamme certifiée	Plage de concentration mesurée par SRM hors injections gaz pour étalonnage (mg/m_0^3 sec, O_2ref)	Cmoyenne mesurée (mg/m_0^3 sec, O_2ref)			Equation de la fonction d'étalonnage mg/m_0^3	Injection gaz pour étalonnage pour déterminer la fonction			Commentaire
				Par SRM	Par AMS (mesure non étalonnée)	Par AMS (valeur étalonnée)		zéro	concentration attendue	concentration mesurée avant ajustage éventuel	
E10	0,045	DURAG HM 1400 TRX 0-75 µg/m³	0,0016 - 0,0068	0,0027	0,0022	0,0025	AMSétal=AMS x 1,205	0,000	0,00403	0,0036	Ajustage préalable de l'AMS et test de linéarité avec Hg^0 - équation de la droite d'étalonnage obtenue avec uniquement la comparaison des mesures AMS/SRM
G01	0,03	SICK MERCEM300Z 0-75 µg/m³	0,0002 - 0,982	0,0198	0,0198	0,0197	AMSétal=AMS x 1,0075 - 0,000240	0,000	0,0075	0,00649	Ajustage préalable de l'AMS et test de linéarité avec Hg^0 - équation de la droite d'étalonnage obtenue avec uniquement la comparaison des mesures AMS/SRM mais avec une bonne étendue de mesure
G02	0,03	VEREWA HM 1400 TRX 0-75 µg/m³	0	0	0		AMSétal=AMS x 1,003 + 0,000202	0,000	0,00498	0,0498	Ajustage préalable de l'AMS et test de linéarité avec Hg2+ pour tester la capacité du convertisseur - Toutes mesures AMS et SRM nulles ; fonction déterminée grace à l'injection d'un gaz pour étalonnage
E003bis	0,05	SICK MERCEM300Z 0-10 µg/m³	<0,00054	<0,00048	0,00022	0,00046	AMSétal=AMS x 1,02 + 0,00024	0,000	0,010	0,076	Ajustage préalable de l'AMS et test de linéarité avec Hg2+ pour tester la capacité du convertisseur - Toutes mesures SRM < LQ; valeurs MERCEM 300 quantifiées; droite d'étalonnage déterminée par combinaison entre mesures parallèles AMS/SRM et résultats de l'injection de gaz pour étalonnage
E0003	0,05	SICK MERCEM300Z 0-10 µg/m³	<0,00054	<0,00048	0,0002	0,00038	AMSétal=AMS x 0,97 + 0,00019	0,000	0,010	0,076	Ajustage préalable de l'AMS et test de linéarité avec Hg2+ pour tester la capacité du convertisseur - Toutes mesures SRM < LQ; valeurs MERCEM 300 quantifiées; droite d'étalonnage déterminée par combinaison entre mesures parallèles AMS/SRM et résultats de l'injection de gaz pour étalonnage
E004	0,05	VEREWA HM 1400 TRX 0-75 µg/m³	0,0009-0,0020	0,0014	0,00037	0,0013	AMSétal=AMS x 0,91 + 0,00096	0,000		0,05	Toutes mesures SRM et AMS VEREWA HM 1400 TR quantifiées; droite d'étalonnage déterminée par combinaison entre mesures parallèles AMS/SRM et résultats de l'injection de gaz pour étalonnage; décalage important des résultats AMS et SRM
E004bis	0,05	VEREWA HM 1400 TRX 0-75 µg/m³	0,0004-0,00129	0,00129	0,000066	0,00107	AMSétal=AMS x 0,864 + 0,00101	0,000	0,0708	0,0808	Ajustage préalable de l'AMS et test de linéarité avec Hg2+ pour tester la capacité du convertisseur - Toutes mesures SRM < LQ; valeurs MERCEM 300 quantifiées; droite d'étalonnage déterminée par combinaison entre mesures parallèles AMS/SRM et résultats de l'injection de gaz pour étalonnage; décalage important entre SRM et AMS

ANNEXE C

Analyse d'étalonnages QAL2 :

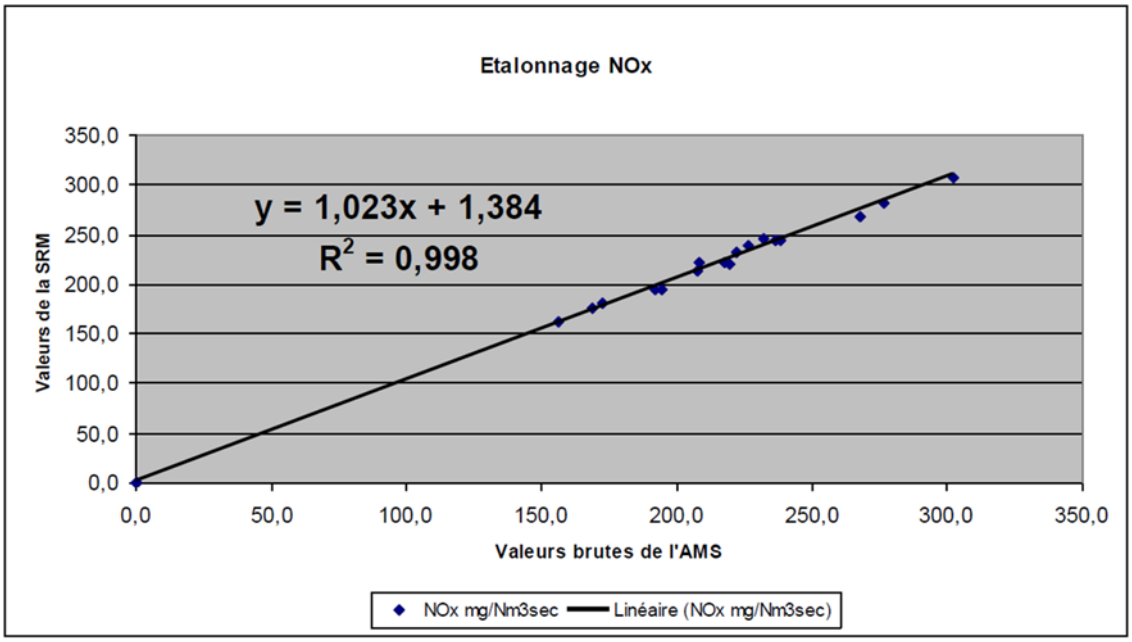
Exemples de graphes présentant les mesurages [AMS;SRM]
et les droites d'étalonnage

Sélection de graphiques illustrant les difficultés qui peuvent être rencontrées avec des tests d'étalonnage valides selon les critères des normes applicables quand les niveaux de concentration des émissions sont sensiblement plus faibles que les Valeurs Limites d'émission données en Annexe VI de la Directive sur les Emissions Industrielles

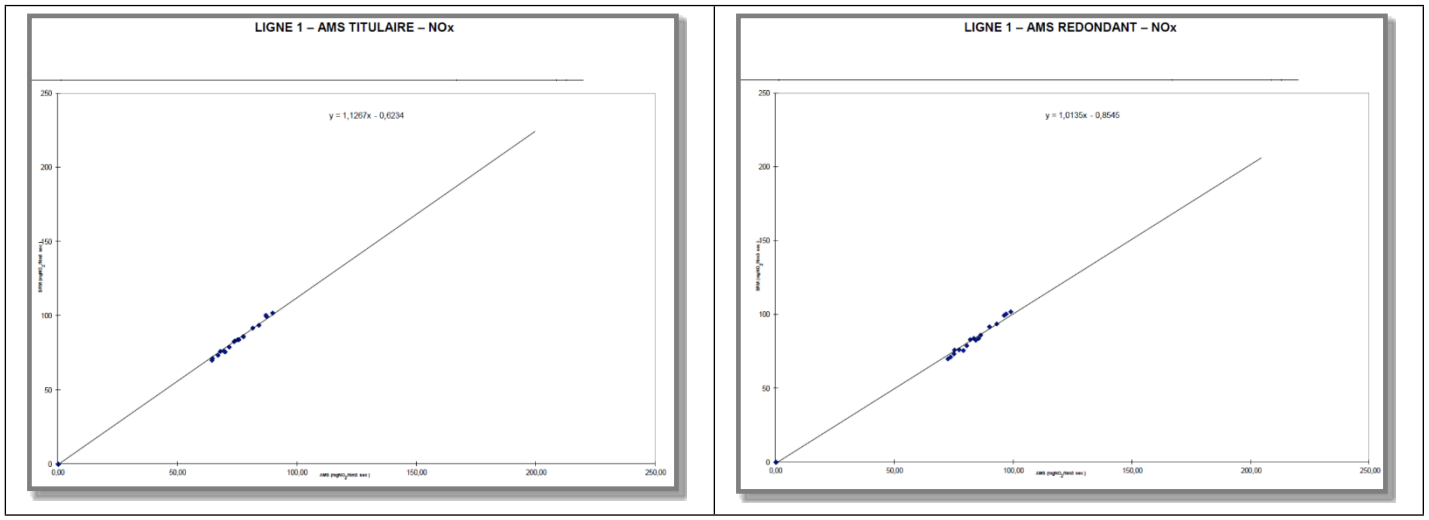
NO_x

Les fonctions d'étalonnage sont proches de droites d'équation y = x, avec un coefficient de détermination proche de 1.
La « qualité » des droites est liée notamment à des mesures couvrant une plage de concentration large : 0-320 mg/m_0^3 pour la première installation, 0-100 mg/m_0^3 pour la seconde.

Exemple 1 (Usine S03 – ligne 1)



Exemple 2 (Usine S01 – ligne 1 - titulaire et redondant)

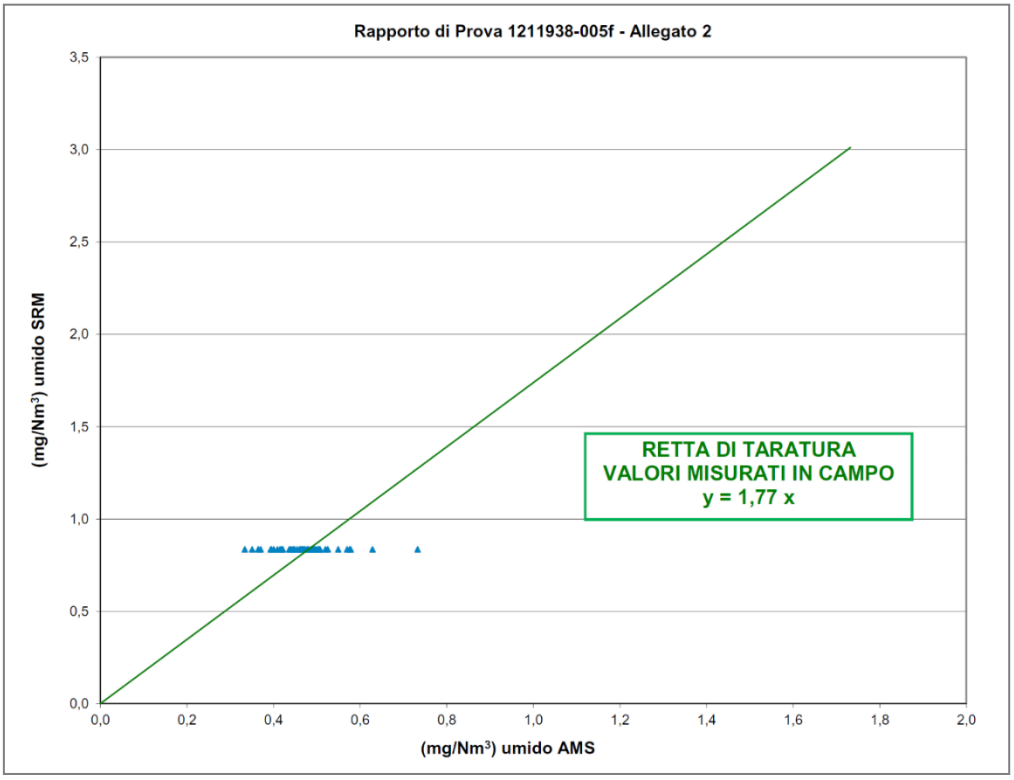


COVT

Exemple 1 : Les mesures de La SRM sont constantes. Pour l'AMS comme pour la SRM, les concentrations sont probablement proches de leur LQ, voire inférieures.

C'est le forçage par 0 qui permet d'obtenir une droite de pente non nulle. Cependant avec une pente de 1,77, on peut s'interroger sur les mesures qui seraient fournies au niveau de la VLEj actuelle de 10 mg/m_0^3, avec l'application de cette fonction, si un dysfonctionnement de l'installation ou du traitement des rejets conduisait à un pic d'émission. Et on peut aussi s'interroger sur la possibilité de vérifier la conformité de l'AMS si la VLE était abaissée au niveau des valeurs mesurées.

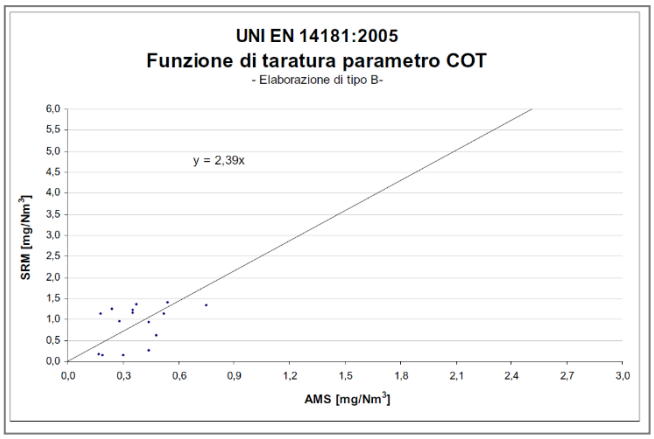
Exemple 1 (Usine I01 – ligne 1)



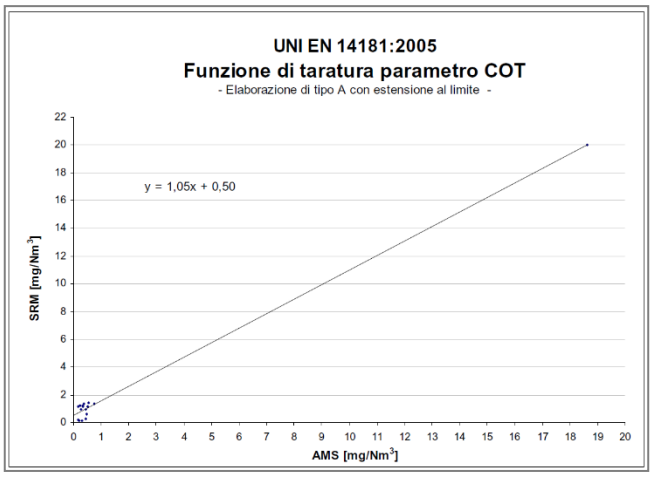
Exemple 2 : la faible plage de concentration couverte pendant les mesurages et en outre à un niveau de concentration relativement faible (< 1,5 mg/m_0^3), conduit à une fonction d'étalonnage de pente très différente de 1. Ceci est probablement lié à des mesures proches de la LQ et donc associées à des incertitudes élevées.

L'ajout de mesures issues de l'injection de gaz pour étalonnage à environ 20 mg/m_0^3 « améliore » la droite d'étalonnage dont la pente est alors proche de 1. A la VLEj actuelle, l'AMS pourra donner des mesures cohérentes, mais pour des concentrations plus faibles, cette fonction d'étalonnage conduira à un décalage entre SRM et AMS, et à l'impossibilité de vérifier la conformité à la VLEj si celle-ci était abaissée au niveau des valeurs mesurées durant l'étalonnage QAL2.

Exemple 2 (Usine I03 – ligne 4)



Sans injection de gaz pour étalonnage



Avec injection de gaz pour étalonnage

CO

La faible plage de concentration couverte pendant les mesurages : 1 à 5 mg/m$_0^3$, et en outre à un niveau de concentration relativement faible, conduit à un nuage de points. C'est le forçage par 0 qui permet d'obtenir une fonction d'étalonnage de pente 1,2. La dispersion des mesures obtenues au niveau de concentration mesuré pendant l'étalonnage QAL2, conduit à accorder une confiance limitée dans les valeurs qui seraient fournies par l'AMS avec application de cette fonction à ce niveau. Une VLEj à ces niveaux de concentration conduirait **à des déclarations de conformité/non-conformité biaisées.**

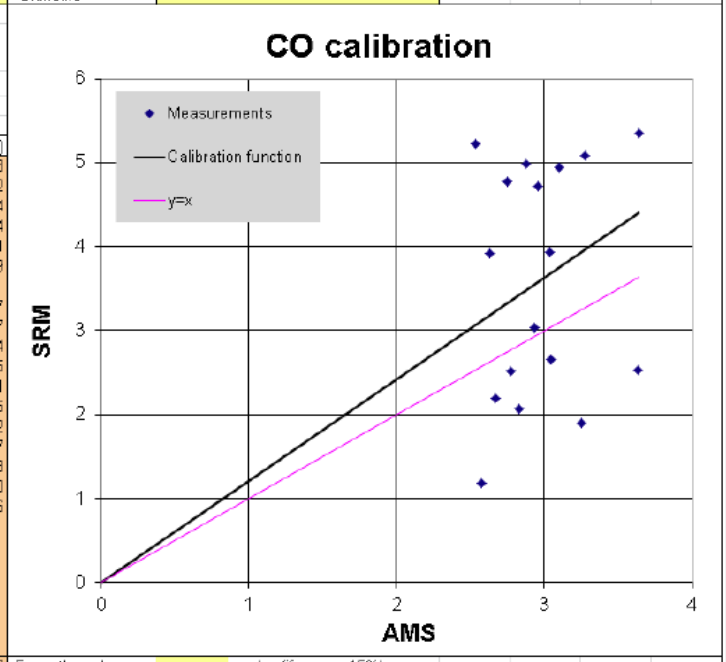
Exemple 1 (Usine N03)

QAL2, calibration and validation according to EN 14181 Version 1.0

General data		Measuring equipment	SRM	AMS
Installation		Measuring principle		
Source		Type		
Operating condition		Range		
Fuel		Location		
Testing laboratory	Pro Monitoring B.V.	Reliability		
EN ISO 17025 accreditation	067	Standard		

Unit	mg/m3
Offset for AMS	mg/m3

Number	Date	Start	End	AMS	SRM	AMS(cal)
1	19-Mar-13	16:00	16:30	2.8	2.5	3.3
2	19-Mar-13	17:00	17:30	2.7	2.2	3.2
3	19-Mar-13	18:00	18:30	2.8	2.1	3.4
4	19-Mar-13	19:00	19:30	3.6	2.5	4.4
5	19-Mar-13	21:00	21:30	2.6	1.2	3.1
6	19-Mar-13	22:00	22:30	3.3	1.9	3.9
7	20-Mar-13	09:30	10:00			
8	20-Mar-13	10:30	11:00	3.0	2.7	3.7
9	20-Mar-13	11:30	12:00	3.0	3.9	3.7
10	20-Mar-13	12:30	13:00	3.6	5.3	4.4
11	20-Mar-13	13:30	14:00	2.9	5.0	3.5
12	20-Mar-13	15:05	15:35	2.5	5.2	3.1
13	21-Mar-13	09:21	09:51	2.9	3.0	3.6
14	21-Mar-13	10:21	10:51	2.6	3.9	3.2
15	21-Mar-13	11:21	11:51	3.1	4.9	3.7
16	21-Mar-13	12:21	12:51	2.8	4.8	3.3
17	21-Mar-13	13:21	13:51	3.3	5.1	4.0
18	21-Mar-13	14:21	14:51	3.0	4.7	3.6
19						
20						
21						
22						
23						
24						
25						
Total # of measurements				17	17	17
Minimum				2.5	1.2	3.1
Maximum				3.6	5.3	4.4
Average				3.0	3.6	3.6
Intercept (a)				**0.00**		
Slope (b)				**1.207**		
Lower limit						0.0
Upper limit						4.8



Force through zero	no	yes/no (if range >15%)	
Emission limit value	30	mg/m03	
95% CI on ELV	10	%	
Reference O2 conc.	11	vol(%)	
	ijkw	lijn	marge
	0	0	3
	15	17	2
		11 %	

Poussières

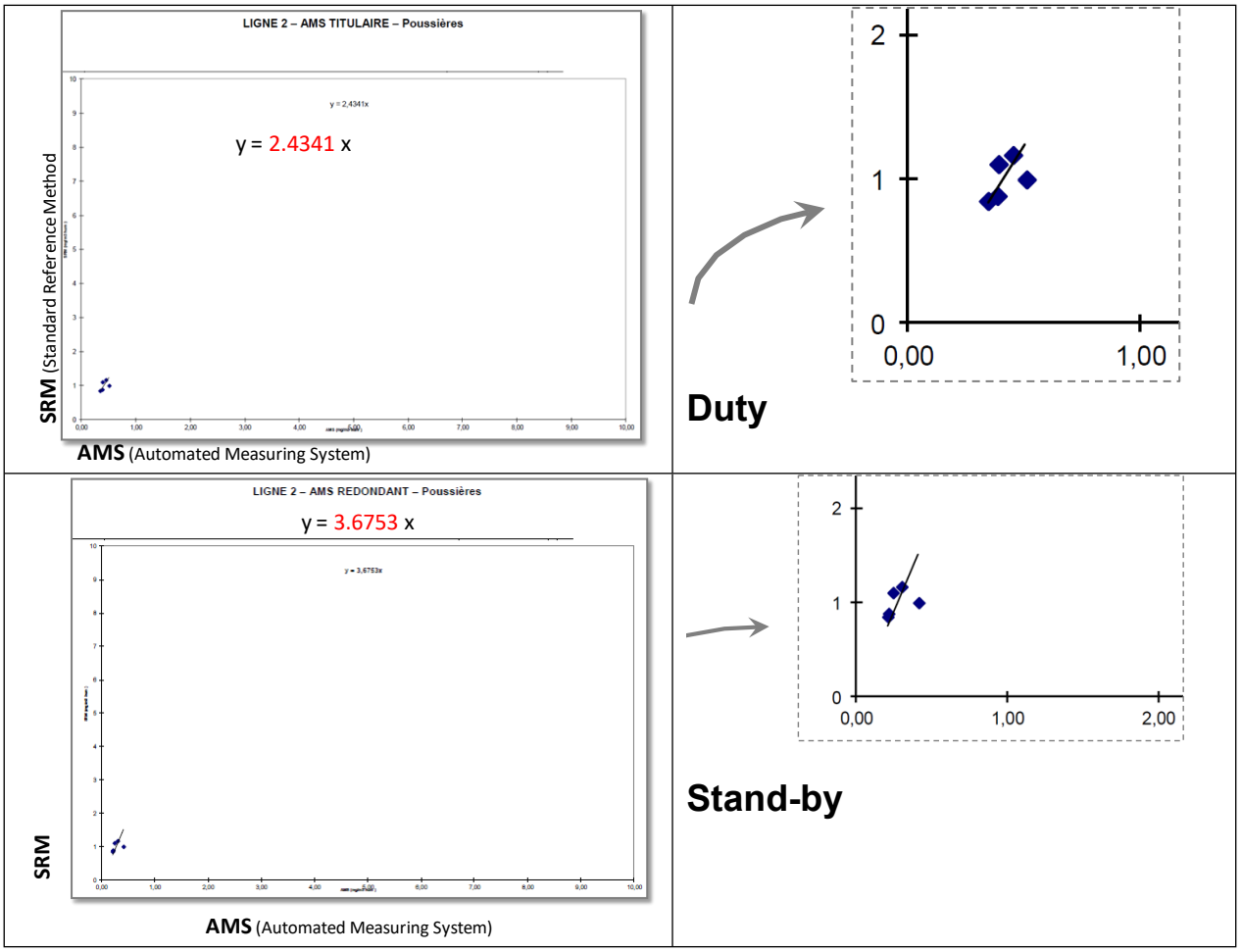
Exemples 1 à 5 : la faible plage de concentration couverte pendant les mesurages et en outre à de très faibles niveaux concentration, conduit à des fonctions d'étalonnage dont les pentes peuvent être très différentes de 1, voire négatives dans certains cas.

Ceci est lié à des mesures proches de la LQ (parfois inférieures) et donc associées à des incertitudes élevées.

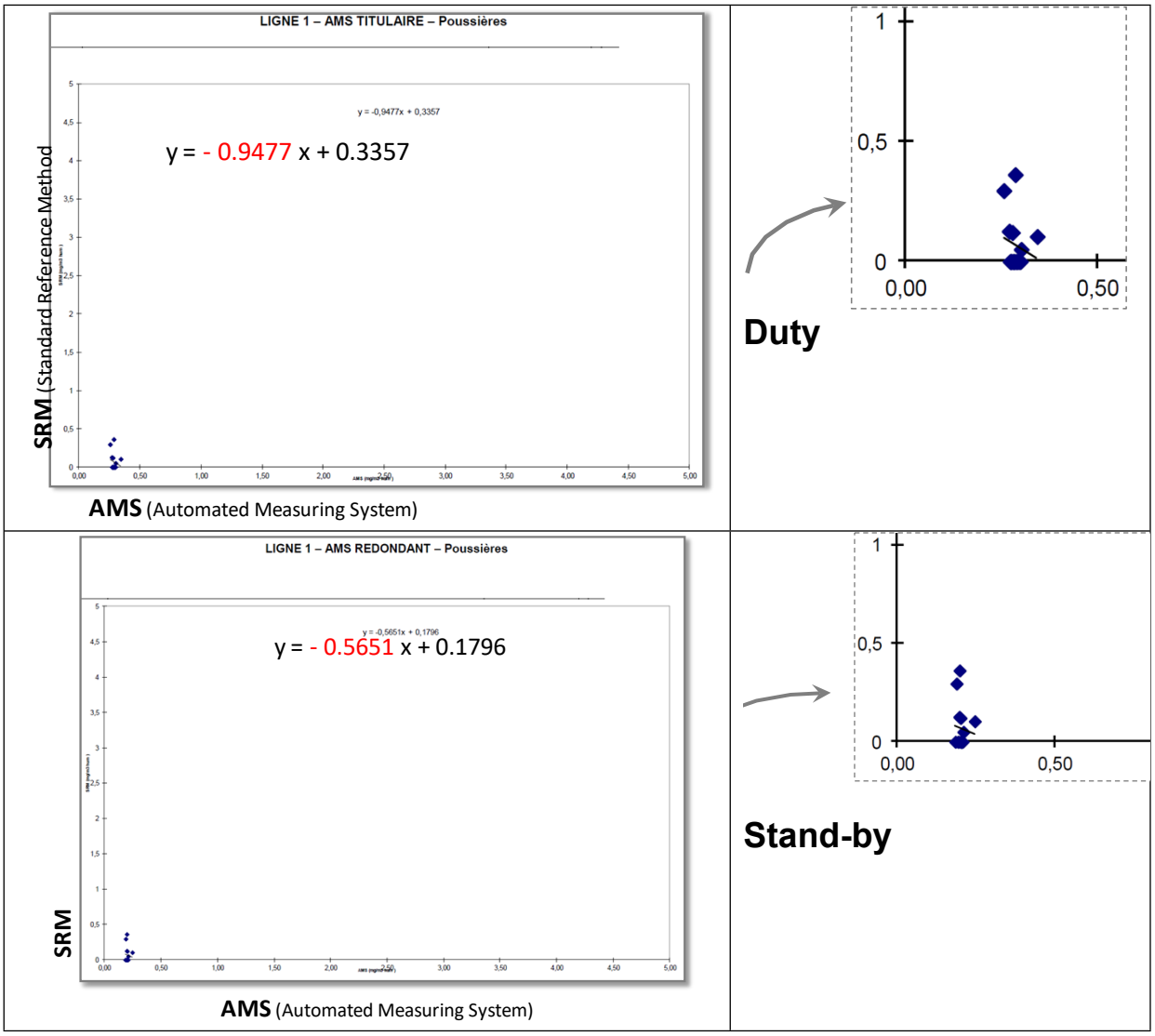
En outre l'absence de matériaux de référence ne permet pas d'ajouter des points issus de l'application d'étalons qui pourraient « améliorer » la fonction d'étalonnage.

Bien que la représentation graphique de la comparaison entre SRM et AMS montre des anomalies dans les résultats, le test de variabilité passe quand même car les concentrations sont faibles au regard de la VLEj, et donc les écarts entre SRM et AMS sont également faibles en valeur absolue.

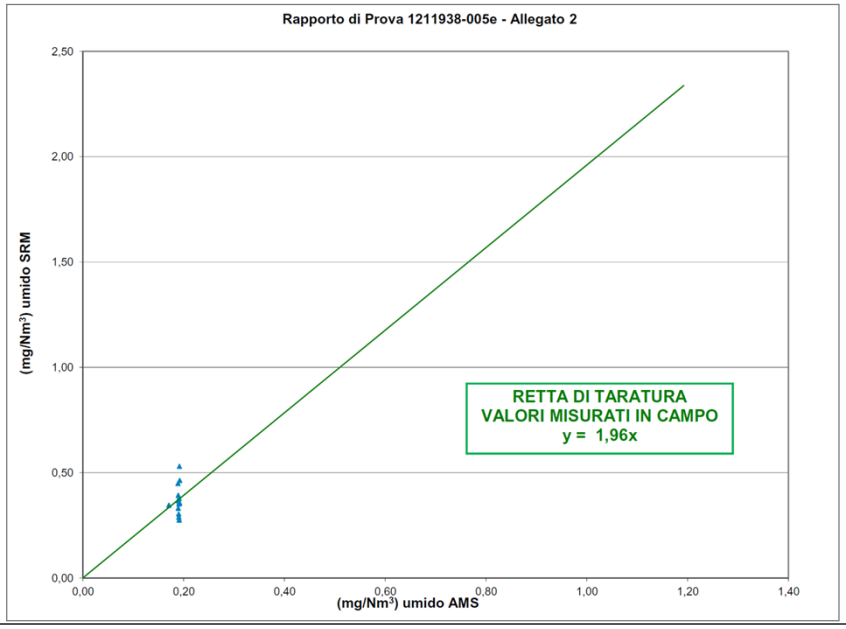
Exemple 1 (Usine S02 – ligne 2 – titulaire et redondant)



Exemple 2 (Usine S01 – ligne 1 – titulaire et redondant)



Exemple 3 (Plant I01 – line 1)



Les mesures de l'AMS sont constantes.

Pour l'AMS comme pour la SRM, les concentrations sont probablement proches de leur LQ, voire inférieures.

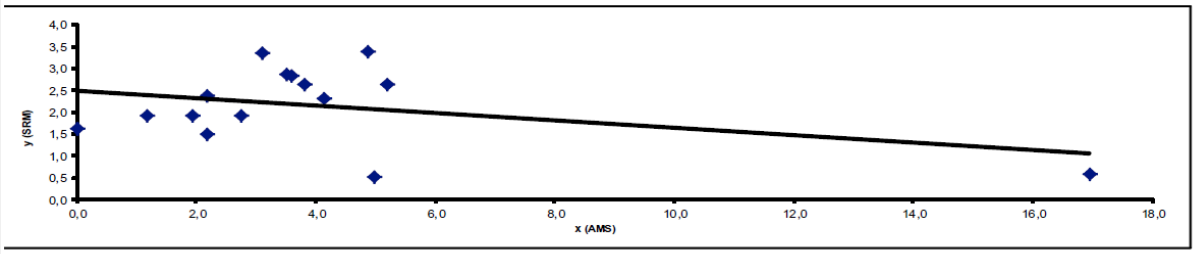
C'est le forçage par 0 qui permet d'obtenir une droite.

Exemple 4 (Usine S04 – ligne 1 redondant)

L'AMS a passé avec succès le test de variabilité mais la pente négative, conduirait en appliquant la fonction d'étalonnage, à des valeurs corrigées d'autant plus basses que l'AMS lit une valeur élevée, ce qui n'est pas cohérent.

Domaine de validité de l'étalonnage :
De 0 à 120,0 mg/Nm3 sec à 11 d' O2
Soit 1200 % de la VLE journalière
Test de variabilité :
Intervalle de confiance (à 95%) défini dans

l'arrêté du 20 septembre 2002 à 30 %.
L'AMS passe le test avec succès pour le domaine de validité ci-dessus.
Droite d'étalonnage : y = - 0,09 x + 2,51 et R^2 = 0,14
yi,s,max - yi,s,min = 3,74 > delta y max (15% de la VLE) = 1,5
Méthode de calcul selon le cas C du Guide GAX 43-132.

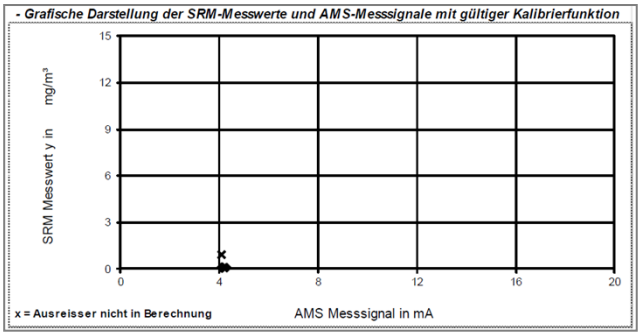


Exemple 5 (Usine G02 – ligne 4 titulaire)

Tabelle: Ergebnisse der Vergleichsmessungen vom 12.11.2013 bis 14.11.2013

Nr	Datum	Uhrzeit	AMS Messsignal x mA	AMS Messwert kalibriert ŷ mg/m³	AMS Temperatur t °C	AMS Druck im Abgaskanal p hPa	AMS Feuchtegehalt h %	AMS Sauerstoff o %	AMS Messwert kalibriert Norm $\hat{y}_s$ mg/m³	SRM Messwert unter AMS Bed. y mg/m³	SRM Temperatur t °C	SRM Druck im Abgaskanal p hPa	SRM Feuchtegehalt h %	SRM Sauerstoff o %	SRM Messwert Norm y_s mg/m³
1	12.11.13	11:03 - 11:33	4,12	0,1	159	998	23,6	7,8	0,2	0,1	141	1014	22,6	7,9	0,1
2	12.11.13	12:10 - 12:40	4,1	0,1	160	998	24,1	8,2	0,2	0,1	143	1013	23,6	8,3	0,1
3	12.11.13	13:53 - 14:23	4,1	0,1	160	998	21,5	8	0,1	0,1	142	1012	19,6	8,1	0,1
4	12.11.13	15:18 - 15:48	4,29	0,3	159	998	22,8	9,3	0,5	0,1	141	1012	20,5	9,5	0,1
5	12.11.13	16:18 - 16:48	4,11	0,1	163	998	26,3	8,3	0,2	0,1	144	1012	23,5	8,4	0,1
6	12.11.13	17:18 - 17:48	4,11	0,1	160	998	22,4	8,4	0,2	0,1	142	1012	20,5	8,5	0,1
7	13.11.13	10:00 - 10:30	4,09	0,1	159	998	24	10	0,2	0,1	141	1018	22,3	9,6	0,2
8	13.11.13	11:00 - 11:30	4,09	0,1	159	998	23,9	9,1	0,1	0,1	142	1018	21,9	8,8	0,2
9	13.11.13	12:00 - 12:30	4,1	0,1	160	998	23,8	10	0,2	0,1	142	1018	22	9,7	0,2
10	13.11.13	13:34 - 14:04	4,11	0,1	159	998	23,7	8,2	0,2	0,1	142	1018	21,5	7,9	0,2
11	13.11.13	14:34 - 15:04	4,12	0,1	159	998	23,2	8,3	0,2	0,1	142	1018	21,1	8	0,2
12	13.11.13	15:34 - 16:04	4,08	0,1	161	996	24,9	8	0,1	0,1	143	1018	22,4	7,7	0,2
13	13.11.13	16:38 - 17:08	4,1	0,1	160	998	25,7	8	0,2	0,9	141	1018	23,2	7,7	1,3
14	14.11.13	10:05 - 10:35	4,1	0,1	158	998	23,3	8,2	0,1	0,1	140	1009	21,6	8,4	0,2
15	14.11.13	11:05 - 11:35	4,11	0,1	159	998	25	7,6	0,2	0,1	141	1009	23,4	7,7	0,2
16	14.11.13	12:05 - 12:35	4,07	0,1	158	998	22,7	8,6	0,1	0,1	140	1009	17	8,8	0,2
17	14.11.13	13:35 - 14:05	4,11	0,1	158	998	22	8,8	0,2	0,1	141	1008	20	9	0,2
18	14.11.13	14:35 - 15:05	4,08	0,1	158	998	23	8,6	0,1	0,1	140	1008	21,1	8,8	0,2
- Mittelwerte ohne AR =			4,11	0,1	159	998	23,5	8,6	0,2	0,1	142	1013	21,4	8,5	0,2
- MAX Werte ohne AR =			4,29	0,3	163	998	26,3	10	0,5	0,1	144	1018	23,6	9,7	0,2
- MIN Werte ohne AR =			4,07	0,1	158	998	21,5	7,6	0,1	0,1	140	1008	17	7,7	0,1

- Grafische Darstellung der SRM-Messwerte und AMS-Messsignale mit gültiger Kalibrierfunktion



y = 0,91 x -3,64 (x en mA)

soit y = 1,213 x (x en µg/m_0^3)

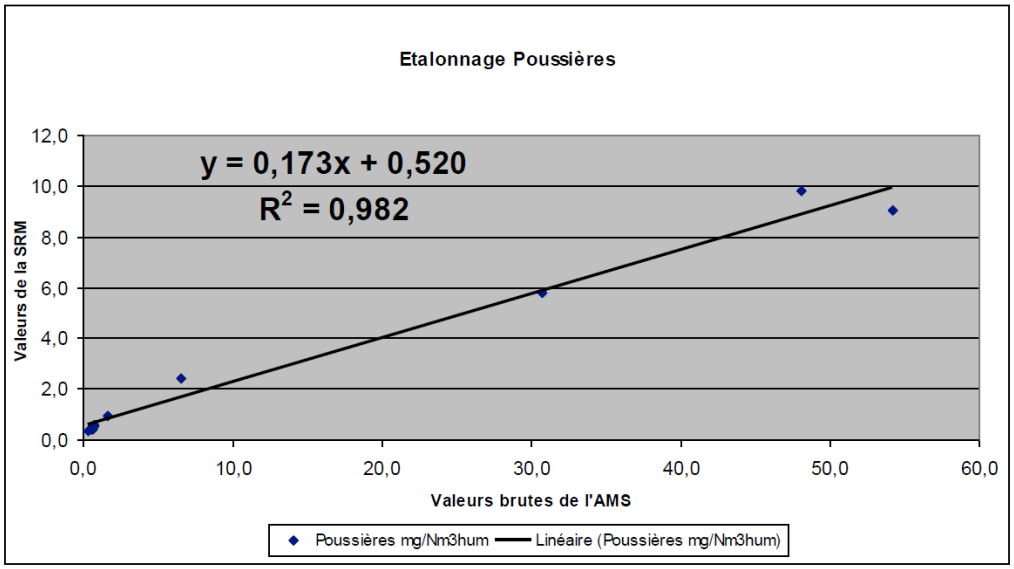
Toutes les valeurs de la SRM sont égales à 0,1 mg/m_0^3 car probablement proches de la LQ voire en deçà.

La fonction a été déterminée en forçant le passage de la droite par 0.

Exemple 6 : la plage de concentration couverte pendant les mesurages est plus étendue, ce qui permet d'obtenir une droite d'étalonnage qui pourrait sembler satisfaisante : $R^2 = 0,9825$, mais la pente est très différente de 1 : 0,173, et l'ordonnée à l'origine de 0,5 mg/m_0^3 est élevée pour les niveaux inférieurs à 2 mg/m_0^3.

Les trois mesures les plus élevées ont probablement été obtenues par dopage ou en modifiant les conditions de traitement de l'installation. Les écarts entre SRM et AMS peuvent être dus à des particules utilisées résultant de ces conditions particulières qui n'ont pas les mêmes caractéristiques physiques que celles dans le conduit (les AMS optiques sont sensibles aux caractéristiques physiques des particules), ou au fait qu'en l'absence de matériau de référence, l'AMS n'a pas pu être ajusté d'où un biais de mesurage.

Exemple 6 (Usine S03 – ligne 2)



HCl

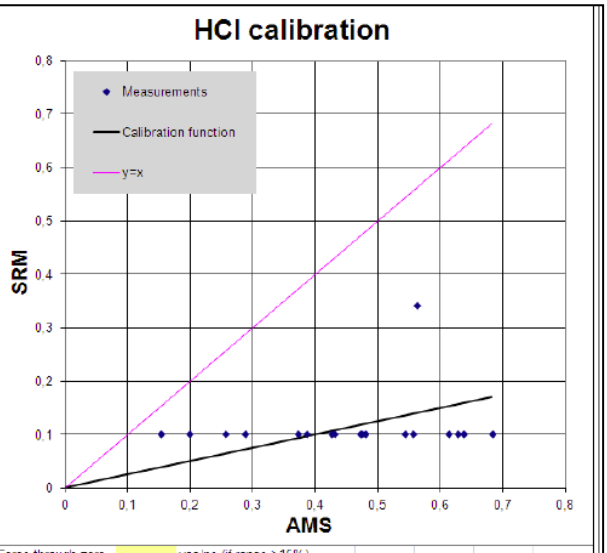
Exemple 1 : Les concentrations mesurées sont faibles : < 1 mg/m_0^3. Les mesures de La SRM sont constantes. Pour l'AMS comme pour la SRM, les concentrations sont probablement proches de leur LQ, voire inférieures.

C'est le forçage par 0 qui permet d'obtenir une droite de pente non nulle. Cette pente est néanmoins égale à 0,25, donc très éloignée de 1.

Exemple 1 (Usine N03)

Unit			mg/m3			
Offset for AMS			mg/m3			
Number	Date	Start	End	AMS	SRM	AMS(cal)
1	19-mrt-13	9:06	9:36	0,39	0,1	0,1
2	19-mrt-13	10:06	10:36	0,37	0,1	0,1
3	19-mrt-13	11:06	11:36	0,56	0,3	0,1
4	19-mrt-13	12:06	12:36	0,47	0,1	0,1
5	19-mrt-13	13:06	13:36	0,43	0,1	0,1
6	19-mrt-13	14:06	14:36	0,48	0,1	0,1
7	20-mrt-13	9:30	10:00	0,20	0,1	0,0
8	20-mrt-13	10:30	11:00	0,16	0,1	0,0
9	20-mrt-13	11:30	12:00	0,29	0,1	0,1
10	20-mrt-13	12:30	13:00	0,26	0,1	0,1
11	20-mrt-13	13:30	14:00	0,56	0,1	0,1
12	20-mrt-13	15:05	15:35	0,43	0,1	0,1
13	21-mrt-13	9:21	9:51	0,48	0,1	0,1
14	21-mrt-13	10:21	10:51	0,63	0,1	0,2
15	21-mrt-13	11:21	11:51	0,64	0,1	0,2
16	21-mrt-13	12:21	12:51	0,61	0,1	0,2
17	21-mrt-13	13:21	13:51	0,68	0,1	0,2
18	21-mrt-13	14:21	14:51	0,54	0,1	0,1
19						
20						
21						
22						
23						
24						
25						
Total # of measurements				18	18	18
Minimum				0,2	0,1	0,0
Maximum				0,7	0,3	0,2
Average				0,5	0,1	0,1
Intercept (a)				0,00		
Slope (b)				0,250		

Force through zero		yes/no (if range >15%)
Emission limit value	8	mg/m03
95% CI on ELV	40	%
Reference O2 conc.	11	vol(%)



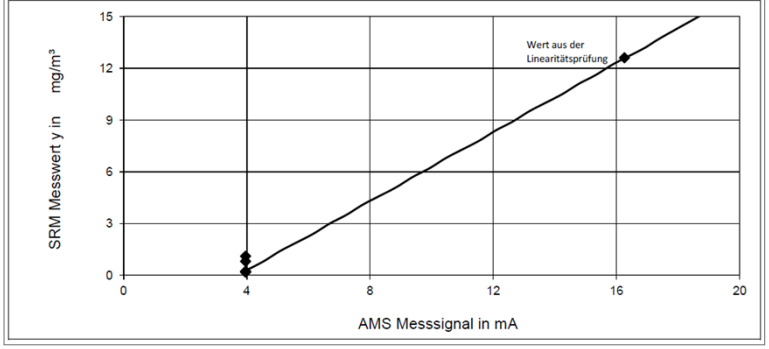
Exemple 2 : Les concentrations sont faibles (mesures SRM : 0,2 à 1,1 mg/m_0^3), la plage de variation est limitée et l'AMS fourni des mesures constantes égales à 3,96mA soit -0,04 mg/m_0^3 c'est-à-dire négatives. L'ajout d'une mesure obtenue par injection de gaz pour étalonnage à 13 mg/m_0^3 permet d'obtenir une droite d'étalonnage de pente correcte, mais la corrélation entre AMS et SRM est difficile à apprécier car les concentrations sont probablement proches de la LQ des deux dispositifs de mesurage voire inférieures.

Exemple 2 (Plant G02)

y = 1,001 x -3,72 (x en mA) - soit y = 1,068 x – 0,284 (x en µg/m_0^3)

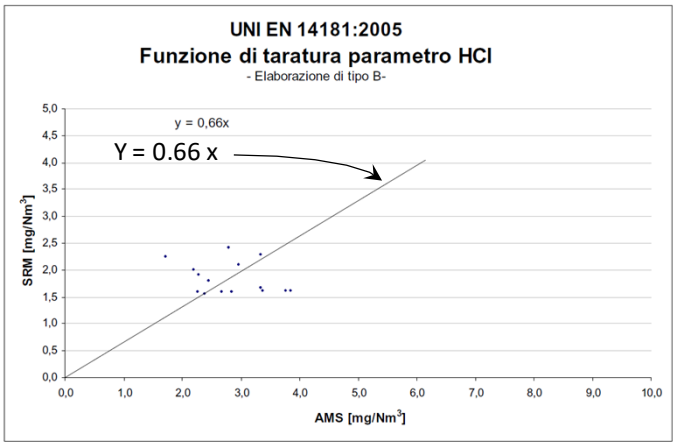
- Parameter der Kalibrierfunktion	ergeben den Messbereich	0,3 bis **16,3** mg/m³	
a	**-3,72**	mg/m³	Achsenabschnitt der Kalibrierfunktion
b	**1,001**	(mg/m³) / mA	Steigung der Kalibrierfunktion
N	19		Anzahl der Kalibrierpunkte

- Grafische Darstellung der SRM-Messwerte und AMS-Messsignale mit gültiger Kalibrierfunktion

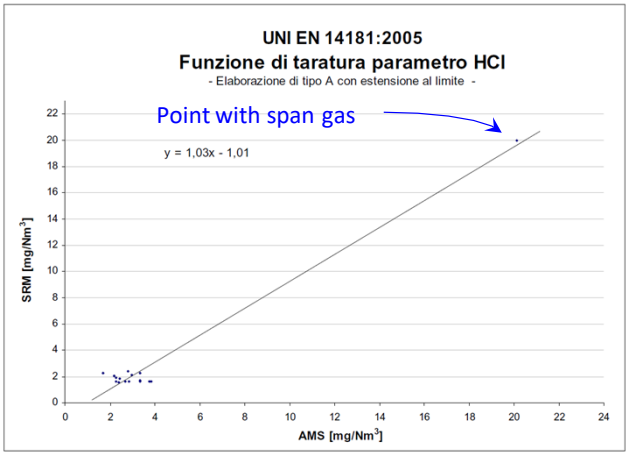


Exemple 3 : Comme pour l'exemple 2, l'ajout de mesures issues de l'injection de gaz pour étalonnage, conduit à une fonction de pente proche de 1 (au lieu de 0,66), mais avec une ordonnée à l'origine de -1 soit relativement élevée au regard du niveau de concentration.

Exemple 3 (Usine I03 – ligne 4)



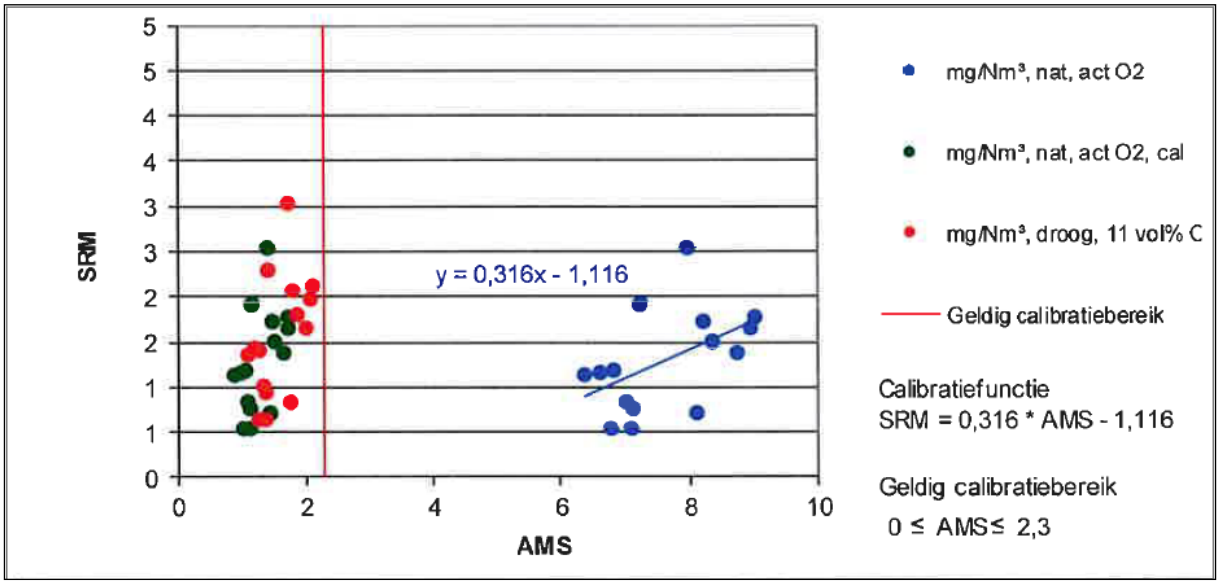
Sans injection de gaz pour étalonnage



Avec injection de gaz pour étalonnage

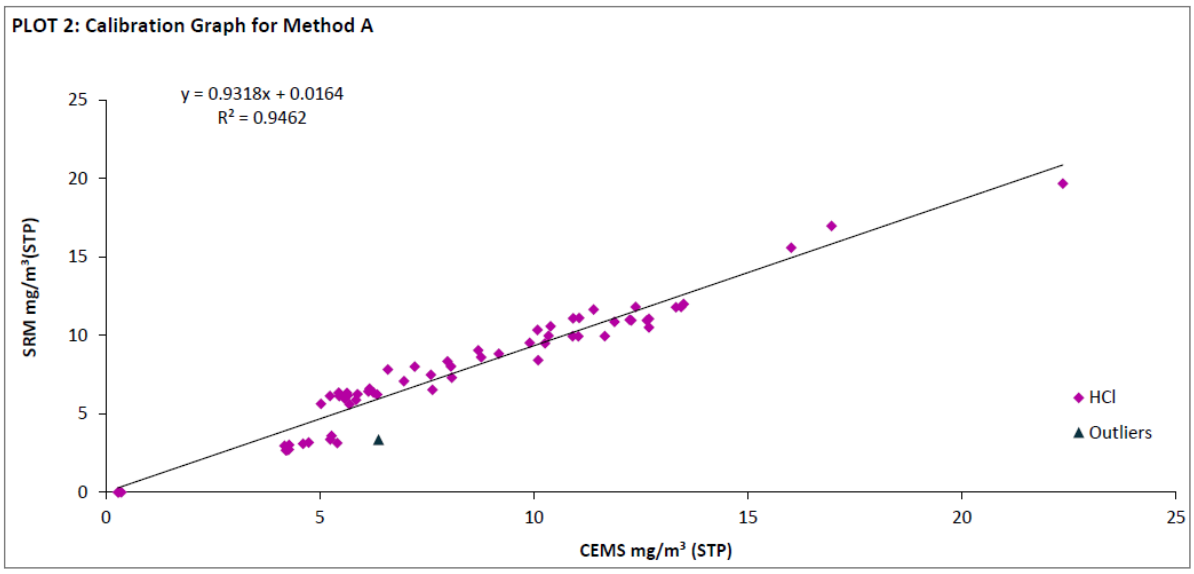
Exemple 4 : La plage de concentration couverte pendant les essais est limitée : mesures SRM comprises entre 0,5 et 2,5 mg/m_0^3. L'AMS mesure des valeurs plus élevées, de 6 à 9 mg/m_0^3. Il en résulte une fonction d'étalonnage dont la pente est très différente de 1 : 0,316, et dont l'ordonnée à l'origine est élevée au regard du niveau de concentration. En outre la dispersion des points montre une mauvaise corrélation entre SRM et AMS.

Exemple 4 (Usine B01)



Exemple 5 : La plage de concentration couverte pendant les essais est plus large et le niveau de concentration plus élevé : 5 à 22 mg/m_0^3, permettent d'obtenir une fonction satisfaisante.

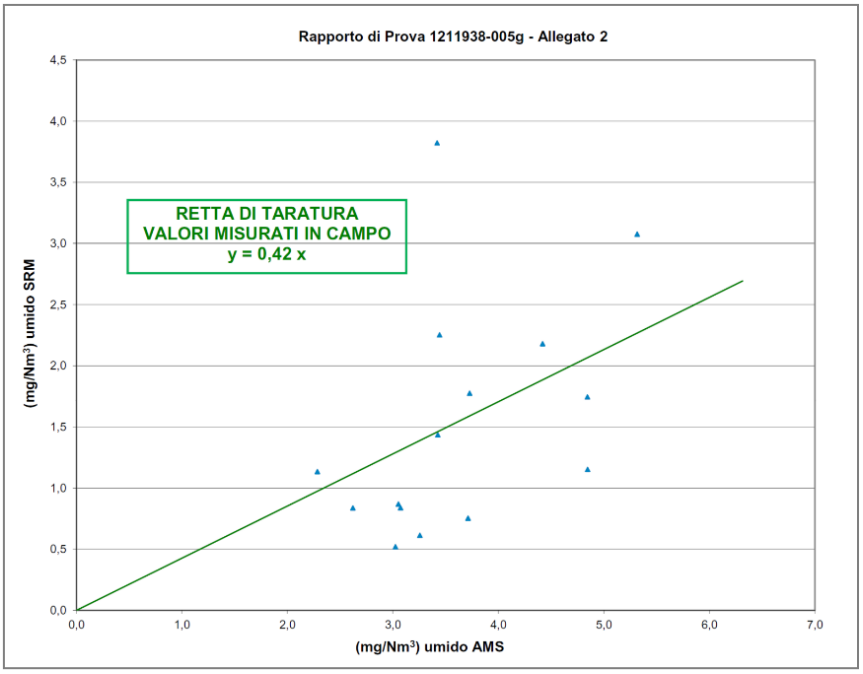
Exemple 5 (Usine U01 – ligne 1)



SO_2

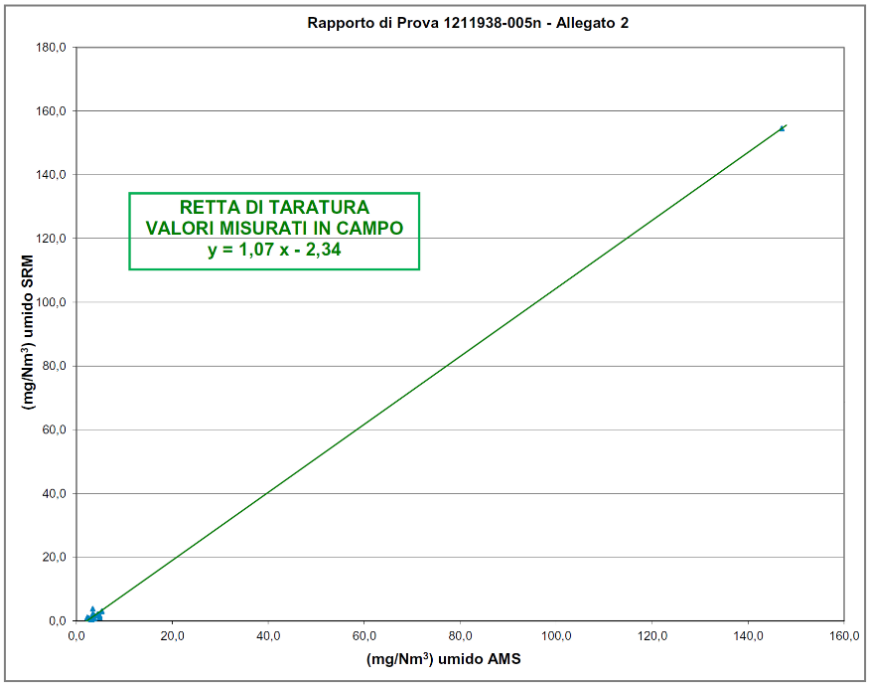
Exemple 1 : Les concentrations mesurées sont faibles : < 4 mg/m_0^3, et la plage de concentration couverte est limitée. Il en résulte une fonction de pente très différente de 1, même si le forçage par 0 « améliore » pourtant probablement la fonction.

Exemple 1 (Usine I01 – ligne 1 - titulaire)



Exemple 2 : La pente de 1 obtenue est liée à la prise en compte de mesures issues d'injection de gaz pour étalonnage à 150 mg/m_0^3 (concentration en outre très élevée par rapport à la VLEj qui est de 40 mg/m_0^3). Elle pourrait sembler satisfaisante mais l'ordonnée à l'origine de -2,3 montre que pour le niveau de concentration du site, les mesures SRM et AMS sont décalées.

Exemple 2 (Usine I01 – ligne 1 – redondant

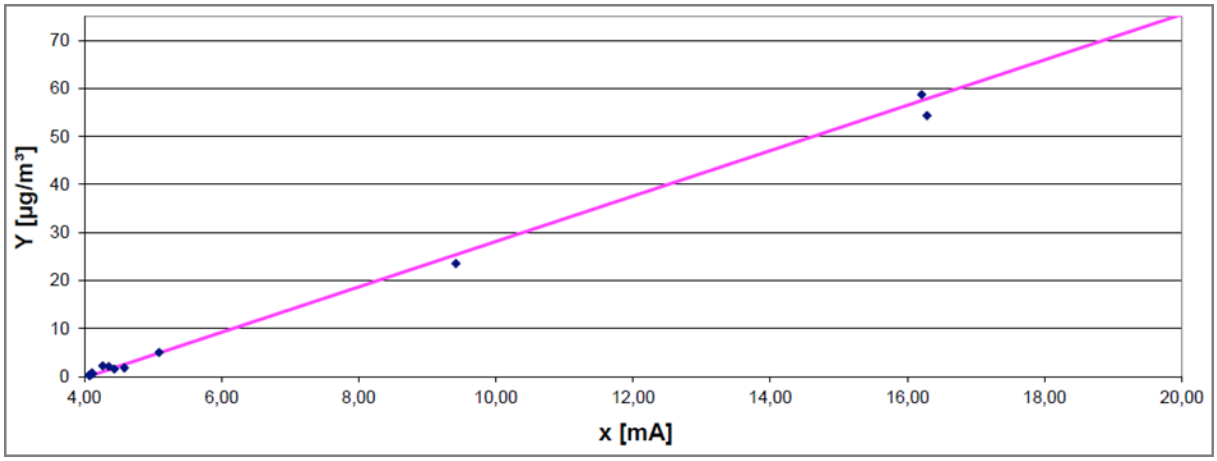


Hg

Exemple 1 : La plage de concentration couverte relativement étendue : 0-40 µg/m_0^3, permet d'obtenir une droite satisfaisante avec une pente très proche de 1. Pour les faibles niveaux de concentrations, < 0,5 µg/m_0^3, les mesures SRM et AMS présentent un écart.

Exemple 1 (Usine G01 – ligne 2 - titulaire)

y = 4,73 x -19,15 (x en mA) soit y = 1,009 x – 0,240 (x en µg/m_0^3)



Exemple 2 : Toutes les mesures de l'AMS et de la SRM sont nulles car probablement inférieures à leur LQ respective.
C'est l'injection de gaz pour étalonnage qui permet de calculer une fonction d'étalonnage. Mais se pose la question des valeurs étalonnées qui seront fournies pour des concentrations supérieures à la LQ de l'AMS.

Exemple 2 (Usine G02 – ligne 4 - titulaire)

Anlagenparameter:

- Bericht-Nr.	**13/96621-271**	- Anlage	**Linie 4**
- Firma	**MV Kiel**	- Quelle	**Reingas**

- Messobjekt	**Quecksilber (Hg)**	Messbereich: 0 bis 75 µg/m³
Normbedingungen ELV:	273,15 K, 1013 hPa, trockenes Abgas, 11 Vol.-% Sauerstoffbezug	
Messbedingungen AMS:	273,15 K, 1013 hPa, trockenes Abgas	
Messbedingungen SRM:	273,15 K, 1013 hPa, trockenes Abgas	

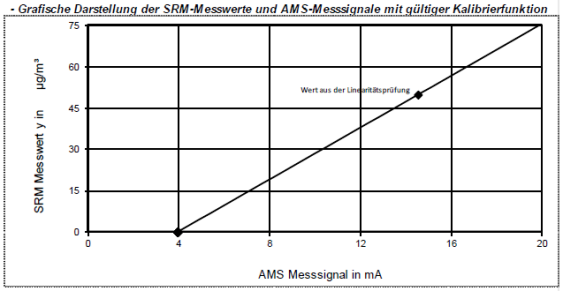
Tabelle: Ergebnisse der Vergleichsmessungen vom 12.11.2013 bis 14.11.2013

Nr	Datum	Uhrzeit	AMS						SRM					
			Messsignal x mA	Messwert kalibriert ŷ µg/m³				Sauerstoff o %	Messwert kalibriert Bedingungen ELV y_B µg/m³	Messwert unter AMS Bedingungen y µg/m³				Sauerstoff o %	Messwert Bedingungen ELV y_B µg/m³
1	12.11.13	11:03 - 11:33	3,95	0				7,8	0	0				7,9	0
2	12.11.13	12:10 - 12:40	3,95	0				8,2	0	0				8,3	0
3	12.11.13	13:53 - 14:23	3,95	0				8,0	0	0				8,1	0
4	12.11.13	15:18 - 15:48	3,95	0				9,3	0	0				9,5	0
5	12.11.13	16:18 - 16:48	3,95	0				8,3	0	0				8,4	0
6	12.11.13	17:18 - 17:48	3,96	0				8,4	0	0				8,5	0
7	13.11.13	10:00 - 10:30	3,95	0				10,0	0	0				9,6	0
8	13.11.13	11:00 - 11:30	3,95	0				9,1	0	0				8,8	0
9	13.11.13	12:00 - 12:30	3,96	0				10,0	0	0				9,7	0
10	13.11.13	13:34 - 14:04	3,95	0				8,2	0	0				7,9	0
11	13.11.13	14:34 - 15:04	3,95	0				8,3	0	0				8,0	0
12	13.11.13	15:34 - 16:04	3,95	0				8,0	0	0				7,7	0
13	13.11.13	16:38 - 17:08	3,95	0				8,0	0	0				7,7	0
14	14.11.13	10:05 - 10:35	3,95	0				8,2	0	0				8,4	0
15	14.11.13	11:05 - 11:35	3,95	0				7,6	0	0				7,7	0
16	14.11.13	12:05 - 12:35	3,95	0				8,6	0	0				8,8	0
17	14.11.13	13:35 - 14:05	3,95	0				8,8	0	0				9,0	0
18	14.11.13	14:35 - 15:05	3,95	0				8,6	0	0				8,8	0
19			14,54	49,8					49,8	49,8					49,8
- Mittelw erte =			4,51	2,6				8,5	2,6	2,6				8,5	2,6
- MAX Werte =			14,54	49,8				10,0	49,8	49,8				9,7	49,8
- MIN Werte =			3,95	0				7,6	0	0				7,7	0

- Bemerkungen

Bedingungen ELV (Emissionsgrenzw ert) = 273,15 K, 1013 hPa, trockenes Abgas, 11 Vol.-% Sauerstoffbezug
Zur Variabilitätsprüfung erfolgt, gemäß DIN, immer ein Sauerstoffbezug für den Messw ert unter Bedingungen ELV.

- Grafische Darstellung der SRM-Messwerte und AMS-Messsignale mit gültiger Kalibrierfunktion



y = 4,703 x -18,61 (x en mA)

soit y = 1,003 x – 0,202 (x en µg/m_0^3)

ANNEXE D

Influence des corrections sur gaz sec et à la teneur en oxygène de référence sur l'incertitude du résultat

D.1 Incertitude associée à une concentration exprimée sur sec

La concentration d'un composé mesuré, exprimée sur sec, est calculée selon la Formule (D.1) :

$$C_{\text{sec}} = C_{\text{humide}} \frac{100\,\%}{100\,\% - h_{\text{m}}} \tag{D.1}$$

où

C_{sec} est la concentration exprimée sur sec ;

C_{humide} est la concentration exprimée sur humide ;

h_{m} est la fraction volumique de vapeur d'eau.

L'incertitude associée à une concentration exprimée sur sec est calculée selon la Formule (D.2) :

$$u^2\left(C_{\text{sec}}\right) = \left(C_{\text{sec}}\right)^2 \times \left(\frac{u^2\left(C_{\text{humide}}\right)}{\left(C_{\text{humide}}\right)^2} + \frac{u^2\left(h_{\text{m}}\right)}{\left(100\,\% - h_{\text{m}}\right)^2} \right) \tag{D.2}$$

où :

$u\left(C_{\text{sec}}\right)$ est l'incertitude associée à une concentration exprimée sur sec ;

$u\left(C_{\text{humide}}\right)$ est l'incertitude associée à une concentration exprimée sur humide ;

$u\left(h_{\text{m}}\right)$ est l'incertitude associée à la fraction volumique de vapeur d'eau.

Tableau D.1 — Calcul de l'incertitude pour un gaz sec

Concentration C_{humide} du composé mesuré :		100 mg/m³ sur humide	
Incertitude-type de la concentration $u(C_{\text{humide}})$:		6 % de la valeur mesurée	
Incertitude-type de la teneur en vapeur d'eau $u(h_{\text{m}})$:		10 % de la valeur mesurée	
Teneur en vapeur d'eau h_{m} %	**Concentration sur sec** C_{sec} mg/m³	**Incertitude-type** $u(C_{\text{sec}})$ mg/m³	**Incertitude-type relative** $u_{\text{rel}}(C_{\text{sec}})$ %
1	101,01	6,06	**6,00**
2	102,04	6,13	**6,00**
3	103,09	6,19	**6,01**
4	104,17	6,27	**6,01**
5	105,26	6,34	**6,02**
6	106,38	6,42	**6,03**
7	107,53	6,50	**6,05**
8	108,70	6,59	**6,06**
9	109,89	6,68	**6,08**
10	111,11	6,78	**6,10**
11	112,36	6,88	**6,13**

12	113,64	6,99	**6,15**
13	114,94	7,11	**6,18**
14	116,28	7,23	**6,22**
15	117,65	7,36	**6,25**
16	119,05	7,49	**6,30**
17	120,48	7,64	**6,34**
18	121,95	7,79	**6,39**
19	123,46	7,95	**6,44**
20	125,00	8,13	**6,50**
21	126,58	8,31	**6,56**
22	128,21	8,50	**6,63**
23	129,87	8,70	**6,70**
24	131,58	8,92	**6,78**
25	133,33	9,15	**6,86**
26	135,14	9,40	**6,95**
27	136,99	9,66	**7,05**
28	138,89	9,93	**7,15**
29	140,85	10,22	**7,26**
30	142,86	10,53	**7,37**
31	144,93	10,86	**7,50**
32	147,06	11,21	**7,63**
33	149,25	11,59	**7,76**
34	151,52	11,98	**7,91**
35	153,85	12,40	**8,06**

D.2 Incertitude associée à une concentration exprimée à une concentration en oxygène de référence

La concentration d'un composé mesuré pour les conditions d'oxygène de référence est calculée selon la Formule (D.3) :

$$C_{\text{corr}} = C_{\text{m}} \times \frac{21\% - \left(o_{\text{réf}}\right)_{\text{sec}}}{21\% - \left(o_{\text{m}}\right)_{\text{sec}}} \tag{D.3}$$

où

C_{corr}	est la concentration exprimée aux conditions d'oxygène de référence ;
$\left(o_{\text{réf}}\right)_{\text{sec}}$	est la concentration en oxygène de référence, exprimée en fraction volumique sur sec ;
C_{m}	est la concentration mesurée à la fraction volumique réelle d'oxygène ;
$\left(o_{\text{m}}\right)_{\text{sec}}$	est la fraction volumique réelle d'oxygène dans l'effluent gazeux sec.

L'incertitude associée à une concentration exprimée sur sec est calculée selon la Formule (D.4) :

$$u^2\left(C_{\text{corr}}\right) = \left(C_{\text{corr}}\right)^2 \times \left(\frac{u^2\left(C_{\text{m}}\right)}{\left(C_{\text{m}}\right)^2} + \frac{u^2\left(\left(o_{\text{m}}\right)_{\text{sec}}\right)}{\left(21\% - \left(o_{\text{m}}\right)_{\text{sec}}\right)^2} \right) \tag{D.4}$$

où

$u\left(C_{\text{corr}}\right)$	est l'incertitude associée a une concentration exprimée a une concentration en oxygène de référence ;
$u\left(C_{\text{m}}\right)$	est l'incertitude associée à une concentration à la fraction volumique réelle d'oxygène ;
$u\left(\left(o_{\text{m}}\right)_{\text{sec}}\right)$	est l'incertitude associée à la fraction volumique réelle d'oxygène dans l'effluent gazeux sec.

L'incertitude associée à la concentration exprimée à une fraction volumique d'oxygène de référence dépend de l'incertitude du mesurage effectué à la fraction volumique réelle d'oxygène et de l'incertitude du mesurage de l'oxygène. Elle augmente avec la fraction volumique d'oxygène dans l'échantillon de gaz, comme indiqué dans le Tableau D.2.

Tableau D.2 — Calcul de l'incertitude d'une concentration exprimée à une concentration en oxygène de référence

Concentration C_m du composé mesuré :	100 mg/m^3 à la teneur réelle en oxygène
Incertitude-type de la concentration $u(C_m)$:	4,7 % de la valeur mesurée
Incertitude-type relative de la teneur en oxygène $u_{rel}(o_m)$:	2,5 %
Concentration volumique en oxygène de référence o_{ref} :	11 %

Teneur volumique en oxygène o_m %	**Concentration à $o_{réf}$ = 11 %** (calculée avec o_m) C_{corr} mg/m^3	**Incertitude-type** $u(C_{corr})$ mg/m^3	**Incertitude-type relative** $u_{rel}(C_{corr})$ %
5	**62,50**	2,98	**4,76**
6	**66,67**	3,20	**4,81**
7	**71,43**	3,47	**4,86**
8	**76,92**	3,80	**4,95**
9	**83,33**	4,22	**5,06**
10	**90,91**	4,75	**5,22**
11	**100,00**	5,45	**5,45**
12	**111,11**	6,40	**5,76**
13	**125,00**	7,77	**6,21**
14	**142,86**	9,80	**6,86**
15	**166,67**	13,03	**7,82**
16	**200,00**	18,56	**9,28**
17	**250,00**	29,05	**11,62**
18	**333,33**	52,40	**15,72**
19	**500,00**	121,05	**24,21**
20	**1000,00**	502,20	**50,22**

ANNEXE E

Fiches de synthèse des caractéristiques de performance des SRM et AMS

E.1 Fiche de synthèse O_2

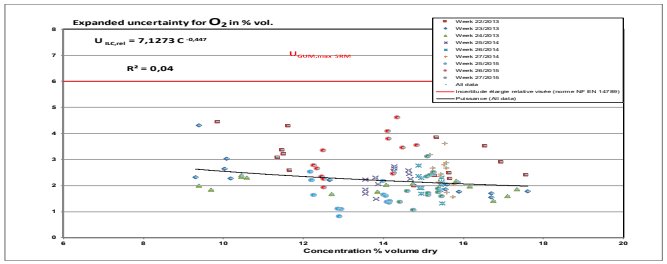
Oxygen O_2

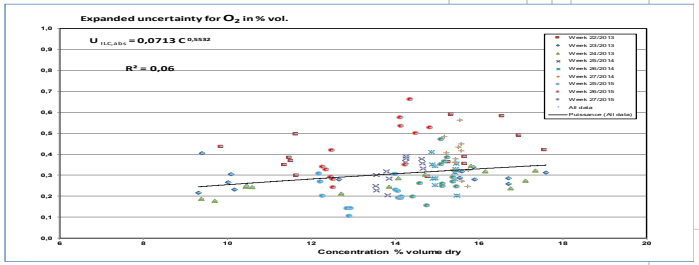
SRM

NF EN 14789 - Paramagnetic Method

(1) Average value of Paramagnetic AMSs
(2) EN 14789 Standard's Requirement

SRM implementation characteristics	
(1) LoQ in % volume	(2) U_{max} (GUM) in relative %
0,020	6





AMS

(4) GA X 43-132 recommendations (no IED requirements)
(5) when the concentration at which the uncertainty calculation was performed is not mentioned in the certificate, it is assumed that it was equal to the mentioned concentration (grey cells)

Mandated confidence interval by the IED	none
Uncertainty recommended by GA X 43-132 at the level of the measured concentrations	15% (4)

		Values obtained during certification			
		Full scale (% volume)	LoQ (% volume)	U (GUM) (relative %)	(5) C_U (% volume)
	Paramagnetic				
Para-1	Servomex Group Ltd: mini MP 5200	25	0,06	2,1	25
Para-2	Servomex Group Ltd: Servomex 4900 Multi gas analyser	25	<0.1	2,3	25
Para-3	SICK MAIHAK GmbH: MAC GMS 800 Multi-Component Analyser	25	<0.1	2,36	25
Para-4	ABB Ltd: Endura AZ20/AZ30	25	<0.04	2,6	25
Para-5	ABB: AO2000 Magnos 206	10	0	4,2	10
Para-6	HORIBA: ENDA-5000	25	0,01	2,2	25
Para-7	HORIBA: PG 250	25	NC	2,3	25
Para-8	HORIBA: PG 350 E	25	0,02	2	25
Para-9	Siemens Production: Oxymat 6	5 and 25	0,01	0,32	25
Para-10	Emerson Process Management Manufacturing GmbH & Co. OHG: NGA 2000 MLT3/4	5 and 25	0,01	2,8	25
Para-11	Environnement SA: MIR9000 Multi-gas Analyser Type 2 SEC Probe & MIR9000 CLD optionType 2	10 and 25	0,02	2,7	25
Para-12	Environnement SA: MIR-IS Multi-gas Analyser Type 2 SEC	10 and 25	0,02	0,28	25
	Zirconia probe				
ZIRC-1	Dr Födisch MCA 04	25	0,06	2,3	25
ZIRC-2	Dr Födisch MCA 10	25	<0.5	1,7	25
ZIRC-3	FUJI ZFK8 + ZKM	25	NC	2,7	25
ZIRC-4	FUJI ZRE et ZRE/ZFK7+ ZKM	25	0,02	2,9	25
ZIRC-5	ABB Ltd: ENDURA AZ20	25	0,04	2,6	25
ZIRC-6	Environnement SA: MIR9000 H	25	NC	1,8	25
ZIRC-7	SICK MAIHAK GmbH: MCS 100E PD	21	0,03	3	10
ZIRC-8	SICK MAIHAK GmbH: MCS 100E FT	21	0,008	2,8	21
ZIRC-9	ABB : Advance CEMAS FTIR – NT (ACF-NT) (CEM 1230KL)	25	0,04	2,4	25
ZIRC-10	Gasmet Technologies Oy: DX 4000, CX 4000 OXITEC 500E SME 5	25	0,04	2,4	25
ZIRC-11	Pillard: Oxatex 3107 C67	21	NC	2,9	21
ZIRC-12	Emerson Process Management Rosemount analytical, Inc.: Model 6888A with zirconia probe	25	NC	2,4	25
ZIRC-13	Emerson Process Management Rosemount analytical, Inc.: Oxymitter 4000 With operator Interface LOI	25	<0.5	3,2	25
ZIRC-14	Opsis AB: 02000 Oxygen analyser	25	0,04	4,8	25
ZIRC-15	Protea LTD: ProtIR 204M Mobile FTIR	25	0,02	NC	-
ZIRC-16	SICK MAIHAK GmbH: MCS 100E HW	21	0,07	0,53	10
ZIRC-17	SICK MAIHAK GmbH: SIDOR Multi Gas Analyser with OXOR-P modules	25	0,06	1,1	10
ZIRC-18	Environnement SA: MIR-FT Multi-gas Analyser	25	0,2	0,7	25
	Electrochemical cell				
C.elec-1	ABB: AO2000 El sensor	10	0,004	4,2	10
C.elec-2	Land Instruments International Ltd: FGAII Flue Gas Analyser &	25	0,03	3,11	25
C.elec-3	SICK MAIHAK GmbH: SIDOR Multi Gas Analyser with OXOR-E module	25	0,12	1,4	10
C.elec-4	Siemens Production Automatisation S.A.S.: ULTRAMAT 23 Multi-component gas analyser with acetic acid cell for O_2	25	0,01	0,6	25

E.2 Fiche de synthèse CO

Carbon Monoxide CO

SRM

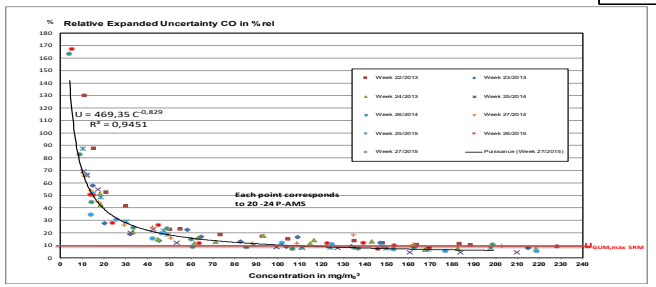
NF EN 15058

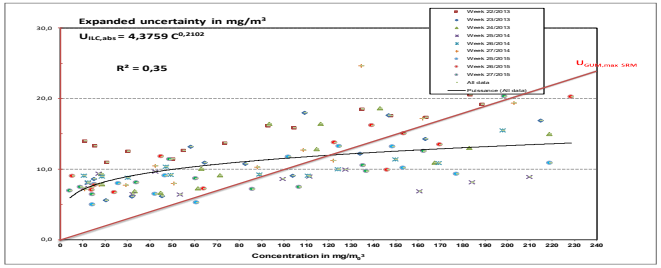
(1) Minimum ELV based on the median of AMSs measuring according to the SRM and assuming that Min. ELV = 10 LoQ
(2) Estimated expanded uncertainty based on the method's reproducibility

SRM implementation characteristics	
(1) Min ELV based on AMSs' LoQs in mg/Nm³	U_{max} (GUM) in %
8,0	6

Values obtained through ILCs organised at INERIS			
C_{SRM} in mg/Nm³	10	20	50
(2) U in %	70	39	18

C_{SRM}: Concentration level





AMS

(3) Assuming that the Minimum ELV = 5 LoQ
(4) when the concentration at which the uncertainty calculation was performed is not mentioned in the certificate, it is assumed that it was equal to 50 mg/Nm³ (grey cells)

75 % of the P relative uncertainty mandated by the IED at the Daily ELV:	7,5%

		Values obtained during certification				
		Full scale (mg/Nm³)	LoQ (mg/Nm³)	(3) Min ELV (mg/Nm³)	U(GUM) %	(4) C_U (mg/Nm³)
	Non-Dispersive InfraRed (NDIR)					
NDIR-1	ABB Automation Products GmbH: Advance Optima AO2000	75	0,03	0,15	8,5	50
NDIR-2	ABB Automation Products GmbH: EL3000	75	0,3	1,5	8,5	50
NDIR-3	HORIBA: ENDA-5000	50	1,2	6	5,6	50
NDIR-4	Siemens Production Automatisation S.A.S.: ULTRAMAT 23	50	2,4	12	7,9	80
NDIR-5	SICK MAIHAK GmbH: MAC GMS 800 (UNOR)	75	0,9	4,5	7,4	50
NDIR-6	SICK MAIHAK GmbH: MAC GMS 800 (MULTOR)	200	0,8	4	7,5	50
NDIR-7	Siemens Production Automatisation S.A.S.: ULTRAMAT 6 Multi-component gas analyser	50	0,8	4	7,3	50
NDIR-8	Emerson Process Management Manufacturing GmbH & Co. OHG: NGA 2000 MLT3/4	75	1,8	9	7,8	50
	Gas Filter Correlation InfraRed (GFCIR)					
GFCIR-1	SICK MAIHAK GmbH: MCS 100E HW Multi-Component Analyser	75	0,5	2,5	5,8	50
GFCIR-2	SICK MAIHAK GmbH: MCS 100E PD Multi-Component Analyser	50	0,6	3	6	50
GFCIR-3	Environnement SA: MIR-I5 Multi-gas Analyser Type 2 SEC	75	0,1	0,5	5,3	50
GFCIR-4	Environnement SA: MIR9000 Multi-gas Analyser Type 2 SEC Probe & MIR9000 CLD optionType 2	75	0,1	0,5	7,9	50
GFCIR-5	Environnement SA: MIR9000 H	75	NC	-	8	50
GFCIR-6	Servomex Group Ltd: Servomex 4900 Multigas Analyser	75	2,8	14	5,5	50
GFCIR-7	HORIBA: PG 250	75	0,27	1,35	3.5 or 9.3	50
GFCIR-8	HORIBA: PG 350E	75	0,3	1,5	6,7	50
GFCIR-9	Dr Födisch MCA 04 Dualwavelength method and Gas filter correlation	75	<1.5	<7.5	7,5	50
GFCIR-10	Dr Födisch MCA 10 Dualwavelength method and Gas filter correlation	75	0,09	0,45	7,5	50
GFCIR-11	Siemens Production Automatisation S.A.S.: ULTRAMAT / OXYMAT 6 Multi-component analyser	50	0,8	4	7,3	50
GFCIR-12	FUJI Electric Co Ltd: ZRE et ZRE/ZFK7	125	0,15	0,75	12,5	50
GFCIR-13	SICK MAIHAK GmbH: SIDOR Multi Gas Analyser with OXOR-E & OXOR-P modules	75	1,3	6,5	5,2	50
GFCIR-14	SICK MAIHAK GmbH: GM35 In-situ Gas Analyser Model Cross-Duct & Model Measuring Probe GMP	75	1,3	6,5	6,9	50
GFCIR-15	Unit	187	0,8	4	7,5	50
	Fourrier Transform InfraRed (FTIR)					
FTIR-1	Gasmet Technologies OY: GASMET Multi gas analyser CX 4000, DX4000 or CEM II	75	0,3	1,5	6	50
FTIR-2	ABB Automation GmbH: Advance CEMAS FTIR – NT (ACF-NT) Multigas Continous Emission Monitor	75	0,5	2,5	9,8	50
FTIR-3	SICK MAIHAK GmbH: MCS 100 FT	75	0,6	3	8,7	50
FTIR-4	MKS Intruments Inc,: MGS 300	75	0,6	3	6,2	50
FTIR-5	General Impianti GL: GIGAS 10M	75	NC	-	9	50
FTIR-6	Environnement SA: MIR-FT Multi-gas Analyser	75	0,2	1	2,8	50
FTIR-7	Protea LTD: ProtIR 204M Mobile FTIR multigas analyser	75	0,09	0,45	NC	NC
	Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS)					
DOAS	OPSIS: AR 650	75	2,4	12	6,9	50
	Electrochemical cell					
ElecC	Land Instruments International Ltd: FGAII Flue Gas Analyser & ChillerProbe	150	3,6	18	20,6	50

Data from QAL2 control reports

Cavg, ELV, S_D: expressed in mg/Nm³ on dry gas at 11% O_2
Min ELV calculated = S_D x 1.96 x 100 / P - Min ELV calculated with SD,min= SD,min x 1.96 x 100 / P

Cavg measured by SRM (mg/Nm³)	Number of measurements [AMS/SRM]	Site's ELV (mg/Nm³)	Min ELV by data reprocessing (mg/Nm³)	Min ELV calculated by S_D (mg/Nm³)	Min ELV calculated by $S_{D,min}$ (mg/Nm³)	Minimum expanded uncertainty to fulfil the variability test (%)
24,7	17	50	23,6	14,4	7,7	2,9
24,7	18	50	23,5	13,5	12,6	2,8

Min ELV >> than calculated based on the certificate, but cannot be tested lower by data reprocessing because only 3 data pairs are left for the test (lowest concentrations measured around 20 mg/Nm³)

Cavg measured by SRM (mg/Nm³)	Number of measurements [AMS/SRM]	Site's ELV (mg/Nm³)	Min ELV by data reprocessing (mg/Nm³)	Min ELV calculated by S_D (mg/Nm³)	Min ELV calculated by $S_{D,min}$ (mg/Nm³)	Minimum expanded uncertainty to fulfil the variability test (%)
21,7	15	50	18,6	25,2	22,5	5,2
25,6	16	50	17,7	22,5	11,8	4,6
51,6	18	50	Not fulfilled variability test			
48,2	17	50	16,0	17,1	8,0	3,5

Min ELV >> than calculated based on the certificate, but cannot be tested lower by data reprocessing because only 3 data pairs are left for the test (lowest concentrations measured around 15 mg/Nm³)

Different values on the TUV and MCERTS certificates

Cavg measured by SRM (mg/Nm³)	Number of measurements [AMS/SRM]	Site's ELV (mg/Nm³)	Min ELV by data reprocessing (mg/Nm³)	Min ELV calculated by S_D (mg/Nm³)	Min ELV calculated by $S_{D,min}$ (mg/Nm³)	Minimum expanded uncertainty to fulfil the variability test (%)
8,8	18	50	29,2	28,4	-	5,8
8,8	15	50	20,1	21,5	19,5	4,4

Cavg measured by SRM (mg/Nm³)	Number of measurements [AMS/SRM]	Site's ELV (mg/Nm³)	Min ELV by data reprocessing (mg/Nm³)	Min ELV calculated by S_D (mg/Nm³)	Min ELV calculated by $S_{D,min}$ (mg/Nm³)	Minimum expanded uncertainty to fulfil the variability test (%)
5,9	6	30	6,8	6,1	-	2,2
5,9	6	30	6,0	3,5	4,7	1,2

E.3 Fiche de synthèse NO_x

Nitrogen Oxide NO_x

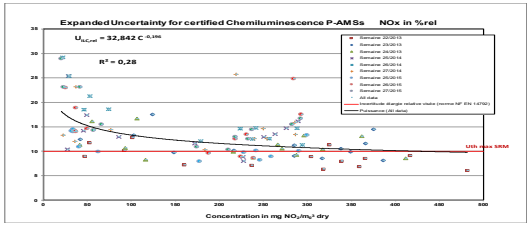
SRM

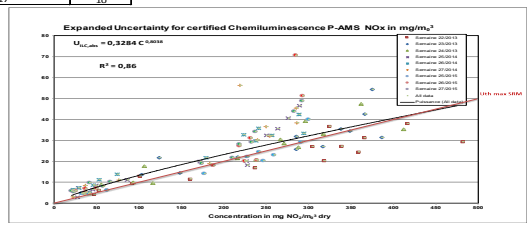
NF EN 14792: Chemiluminescence

(1) Minimum ELV based on the median of AMSs measuring according to the SRM and assuming that Min. ELV = 10 LoQ

(2) Estimated expanded uncertainty based on the method's reproducibility

SRM implementation characteristics	
(1) Min ELV based on AMSs' LoQs in mg/Nm³	U_{max} (GUM) in %
17	10





AMS

(3) Assuming that the Minimum ELV = 5 LoQ

(4) when the concentration at which the uncertainty calculation was performed is not mentioned in the certificate, it is assumed that it was equal to 200 mg/Nm³ (grey cells)

75 % of the P relative uncertainty mandated by the IED at the Daily ELV:	15%

Data from QAL2 control reports
Cavg, ELV, S_D: expressed in mg/Nm³ on dry gas at 11% O_2
Min ELV calculated = S_D x 1.96 x 100 / P - Min ELV calculated with SD,min= SD,min x 1.96 x 100 / P

		Values obtained during certification				
		Full scale (mg/Nm³)	LoQ (mg/Nm³)	(3) Min ELV (mg/Nm³)	U(GUM) %	(4) C_U (mg/Nm³)
	Chemiluminescence Reference Method NF EN 14792					
Chemilu-1	Eco Physics AG: Eco Physics CLD 82Mh & 822Mh chemiluminescence NO/NO_x analyser	90	0,7	3,5	19	33
Chemilu-2	Environnement SA: MIR9000 Multi-gas Analyser Type 2	100	0,08	0,4	7,2	20
Chemilu-3	Environnement SA: MIR9000 CLD optionType 2, range 9000 CD	20	NC	-	6,1	20
Chemilu-4	Emerson Process Management Manufacturing GmbH & Co. OHG: NGA 2000 MLT3/4	200	7,2	36	9,2	131
Chemilu-5	Emerson Process Management Manufacturing GmbH & Co. OHG: NGA 2000 CLD	134	<2.7	<13.5	12,5	100
Chemilu-6	HORIBA: PG 350E	134	<2.7	<13.5	6,6	131
Chemilu-7	HORIBA: PG 250	134	0,2	1	8,5	131
	Non-Dispersive InfraRed (NDIR)					
NDIR-1	ABB Automation Products GmbH: AO2000 Series Multigas Analysers with SCC-K NO/NO_2 converter	100	0,28	1,4	7,9	200
NDIR-2	ABB Automation Products GmbH: EL3000 Series Multigas Analysers with SCC-K NO/NO_2 converter	150	0,12	0,6	7,9	200
NDIR-3	Siemens Production Automatisation S.A.S.: ULTRAMAT 23 Multi-component gas analyser	250	8	40	10,4	32,6
NDIR-4	Siemens Production Automatisation S.A.S.: ULTRAMAT / OXYMAT 6 Multi-component analyser	100	1,6	8	10,6	32,6
NDIR-5	HORIBA: ENDA-5000	100	0,4	2	5,1	131
NDIR-6	SICK MAIHAK GmbH: MAC GMS 800 UNOR	100	1,6	8	11,7	50
NDIR-7	SICK MAIHAK GmbH: MAC GMS 800 MULTOR	250	8	40	11,9	200
NDIR-8	SICK MAIHAK GmbH: MAC GMS 800 DEFOR	50	0,2	1	11,1	30
NDIR-9	FUJI Electric Co Ltd: ZRE et ZRE/ZFK7	268	0,6	3	14,7	200
NDIR-10	Siemens Production Automatisation S.A.S.: ULTRAMAT 6 Multi-component gas analyser	100	1,6	8	10,6	32,6
	Gas Filter Correlation InfraRed (GFCIR)					
GFCIR-1	SICK MAIHAK GmbH: MCS 100E HW Multi-Component Analyser	15	0,6	3	7,0	130
GFCIR-2	SICK MAIHAK GmbH: MCS 100E PD Multi-Component Analyser	50	0,4	2	6	130
GFCIR-3	Servomex Group Ltd: Servomex 4900 Multigas Analyser	268	0,8	4	7,3	
GFCIR-4	Dr Födisch MCA 04 Dualwavelength method and Gas filter correlation	200	0,8	4	11,4	98
GFCIR-5	Dr Födisch MCA 10 Dualwavelength method and Gas filter correlation	200	<4	<20	5,9	130
GFCIR-6	Siemens AG.: Set CEM CERT 7MB 1957 with SIPROCESS UV600_7MB2621 module	50	NC	-	8,5	100
GFCIR-7	Environnement SA: MIR9000 Multi-gas Analyser Type 2 SEC Probe & MIR9000 CLD optionType 2	20	0,02	0,1	7,2	20
GFCIR-8	Environnement SA: MIR9000 H	200	NC	-	12,6	100
GFCIR-9	Environnement SA: MIR-IS Multi-gas Analyser Type 2 SEC	100	0,08	0,4	4,8	
GFCIR-10	Kittiwake Procal Ltd: Procal 2000 Series Continuous Emission Monitor with ACU MK3 Control Unit or with Procal 1000 Control Unit	320	2	10	11,6	
GFCIR-11	SICK MAIHAK GmbH: SIDOR Multi Gas Analyser with OXOR-E or OXOR-P modules	75	3,9	19,5	6,1	130
	Fourrier Transform InfraRed (FTIR)					
FTIR-1	MKS Intruments Inc.: MGS 300	200	0,8	4	6,8	131
FTIR-2	General Impianti GL: GIGAS 10M	200	NC	-	9,1	131
FTIR-3	ABB Automation GmbH: Advance CEMAS FTIR – NT (ACF-NT)	200	4,5	22,5	8,2	131
FTIR-4	analyser	200	2,4	12	6,5	131
FTIR-5	SICK MAIHAK GmbH: MCS 100 FT	200	1,5	7,5	9,5	131
FTIR-6	Protea LTD: ProtIR 204M Mobile FTIR multigas analyser	200	2,2	11	NC	NC
FTIR-7	Environnement SA: MIR-FT Multi-gas Analyser	200	1,8	9	9,8	
	UV Absorption					
UV-1	AMETEK Process Instruments: Model 910 Hot/Wet Multi-Gas Mass Flow CEM / Model 920 Hot/Wet Multi-Gas CEM / Model 919 Hot/Wet Single-Gas CEM Model 919 Hot/Wet Single-Gas CEM / Model 909 Hot/Wet Single-Gas Mass Flow CEM	670	2	10	12,1	268
UV-2	ABB Automation: AO2000- Limas11 UV canal NO and NO_2	33,5	0,54	2,7	4,65	
UV-3	Siemens Sensors & Communications: SIPROCESS UV600	50	0,2	1	11,1	
	Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS)					
DOAS-1	OPSIS AB: AR 602 Z/N GM32 In-situ Multi-Component Analyser (Cross Duct version)	150	0,6	3	4,5	100
DOAS-2	SICK Maihak GmbH: GM32 In-situ Multi-Component Analyser (Cross Duct version)	70	0,3	1,5	11,6	40
DOAS-3	SICK Maihak GmbH: GM32 In-situ Multi-Component Analyser (GMP measuring probe version)	70	0,4	2	11,8	40
	Electrochemical cell					
ElecC	Land Instruments International Ltd: FGAII Flue Gas Analyser & ChillerProbe	200	2,1	10,5	12,7	130

Cavg measured by SRM (mg/Nm³)	Number of measurements [AMS/SRM]	Site's ELV (mg/Nm³)	Min ELV by data reprocessing (mg/Nm³)	Min ELV calculated by S_D (mg/Nm³)	Min ELV calculated by $S_{D,min}$ (mg/Nm³)	Minimum expanded uncertainty to fulfil the variability test (%)
74,1	18	80	43.0 *	26,3	29,9	6,9
74,1	18	80	44.3 *	13,5	17,7	3,5

*: Min ELV >> than calculated based on the certificate, but cannot be tested lower by data reprocessing because only 3 data pairs are left for the test (lowest concentrations measured around 40 mg/Nm³)

Cavg measured by SRM (mg/Nm³)	Number of measurements [AMS/SRM]	Site's ELV (mg/Nm³)	Min ELV by data reprocessing (mg/Nm³)	Min ELV calculated by S_D (mg/Nm³)	Min ELV calculated by $S_{D,min}$ (mg/Nm³)	Minimum expanded uncertainty to fulfil the variability test (%)
166,9	18	200	141.9 *	64,4	93,6	6,6
168,4	17	200	144.0 *	77,8	101,0	7,9
187,1	18	200	184,8	138,7	163,8	14,4
187,1	18	200	152.1 *	46,6	2,8	4,8

*: Min ELV >> than calculated based on the certificate, but, except for the 3rd case, the ELV cannot be tested lower by data reprocessing because only 3 data pairs are left for the text (lowest concentrations measured around 60 mg/Nm³ for the first 2 and 40 mg/Nm³ for the last)

Cavg measured by SRM (mg/Nm³)	Number of measurements [AMS/SRM]	Site's ELV (mg/Nm³)	Min ELV by data reprocessing (mg/Nm³)	Min ELV calculated by S_D (mg/Nm³)	Min ELV calculated by $S_{D,min}$ (mg/Nm³)	Minimum expanded uncertainty to fulfil the variability test (%)
67,8	17	80	67.9 *	30,7	33,5	8,0
67,8	15	80	69,0	76,1	64,3	19,6

*: Min ELV >> than calculated based on the certificate, but cannot be tested lower by data reprocessing because only 3 data pairs are left for the test (lowest concentrations measured around 60 mg/Nm³)

Cavg measured by SRM (mg/Nm³)	Number of measurements [AMS/SRM]	Site's ELV (mg/Nm³)	Min ELV by data reprocessing (mg/Nm³)	Min ELV calculated by S_D (mg/Nm³)	Min ELV calculated by $S_{D,min}$ (mg/Nm³)	Minimum expanded uncertainty to fulfil the variability test (%)
78,2	17	70	*	12,6		
78,2	18	70	*	5,3		

*: impossible to test lower ELVs because at 69 mg/Nm³, only 2 data pairs are left

E.4 Fiche de synthèse COVT

Total Organic Compounds TOC

SRM

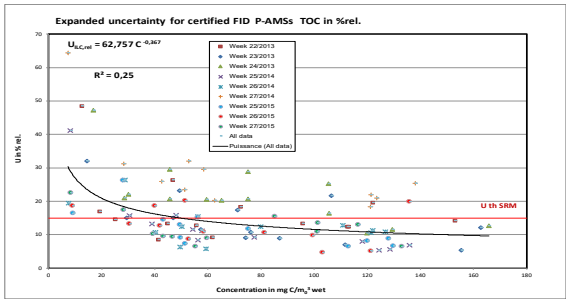
EN 12619

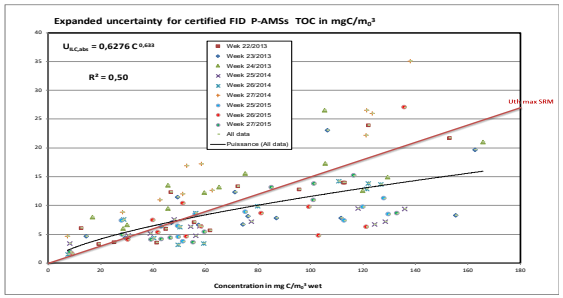
(1) Minimum ELV based on the median of AMSs measuring according to the SRM and assuming that Min. ELV = 10 LoQ
(2) Estimated expanded uncertainty based on the method's reproducibility

SRM implementation characteristics	
(1) Min ELV based on AMSs' LoQs in mg/Nm³	U_{max} (GUM) in %
0,40	15

Values obtained through ILCs organised at the INERIS or when validating the EN 12619 Standard						
C_{SRM} in mg/Nm³	1.0 - 5.0	5.0 - 10.0	10.0 - 20.0	20 - 120	120 - 170	
(2) U TOC in %	50	30	20			EN 12619
(2) U TOC in %			23	13	10	INERIS ILC

C_{SRM}: Concentration level





AMS

75 % of the P relative uncertainty mandated by the IED at the Daily ELV:	23%

(4) Assuming that Min ELV = 5 LQ

		Values obtained during certification				
		Full scale (mg/Nm³)	LoQ (mg/Nm³)	(3) Min ELV (mg/Nm³)	U(GUM) %	(4) C_u (mg/Nm³)
FID						
FID-1	SK Elektronik GmbH: Thermo FID	15	0,06	0,3	11,8	10
FID-2	ABB Automation GmbH: AO2000 MultiFID 14	10	0,036	0,18	18,2	10
FID-3	SICK AG: GMS810-FIDOR TOC analyser	15	0,06	0,3	8,6	10
FID-4	SICK AG: MCS 100 FT FID	15	<0.03	<0.15	21	10
FID-5	Dr Födisch MCA 04	15	0,012	0,06	12,8	10
FID-6	Dr Födisch MCA 10	15	0,012	0,06	8,7	10
FID-7	Environnement SA: Graphite 52 M	15	0,06	0,3	8,7	10
FTIR						
FTIR-1	ABB Automation GmbH: Advance CEMAS FTIR – NT (ACF-NT)	15	0,042	0,21	18,2	10

Data from QAL2 control reports

Cavg, ELV, S_D: expressed in mg/Nm³ on dry gas at 11% O_2
Min ELV calculated = S_D x 1.96 x 100 / P - Min ELV calculated with SD,min= SD,min x 1.96 x 100 / P

Cavg measured by SRM (mg/Nm³)	Number of measurements [AMS/SRM]	Site's ELV (mg/Nm³)	Min ELV by data reprocessing (mg/Nm³)	Min ELV calculated by S_D (mg/Nm³)	Min ELV calculated by $S_{D,}$min (mg/Nm³)	Minimum expanded uncertainty to fulfil the variability test (%)
1,2	13	10	4,6	4,4	-	
1,2	17	10	Does not fulfil the variability test			

Cavg measured by SRM (mg/Nm³)	Number of measurements [AMS/SRM]	Site's ELV (mg/Nm³)	Min ELV by data reprocessing (mg/Nm³)	Min ELV calculated by S_D (mg/Nm³)	Min ELV calculated by $S_{D,}$min (mg/Nm³)	Minimum expanded uncertainty to fulfil the variability test (%)
0,94	18	10	1,7	1,6	-	4,9
0,91	18	10	4,2	4,0	-	12,3
0,91	18	10	1,3	2,5	1,4	7,6
0,91	18	10	1,7	3,6	1,6	11,1

Non-certified FID Analyser

SICK MAIHAK - EUROFID 3000

Cavg measured by SRM (mg/Nm³)	Number of measurements [AMS/SRM]	Site's ELV (mg/Nm³)	Min ELV by data reprocessing (mg/Nm³)	Min ELV calculated by S_D (mg/Nm³)	Min ELV calculated by $S_{D,}$min (mg/Nm³)	Minimum expanded uncertainty to fulfil the variability test (%)
1,6	15	10	3,5	3,4	-	10,4
1,6	15	10	3,2	3,3	3,1	10,2

Non-certified FTIR Analyser

Environnement SA Analyser - MIR FT (certified for other parameters)

Cavg measured by SRM (mg/Nm³)	Number of measurements [AMS/SRM]	Site's ELV (mg/Nm³)	Min ELV by data reprocessing (mg/Nm³)	Min ELV calculated by S_D (mg/Nm³)	Min ELV calculated by $S_{D,}$min (mg/Nm³)	Minimum expanded uncertainty to fulfil the variability test (%)
0,8	6	10	0,8	0,6	0,3	1,9
0,8	6	10	0,8	0,8	0,0	2,5

Min ELV >> than calculated based on the certificate, but cannot be tested lower by data reprocessing because only 3 data pairs are left for the test (lowest concentrations measured around 20 mg/Nm³)

E.5 Fiche de synthèse Poussières

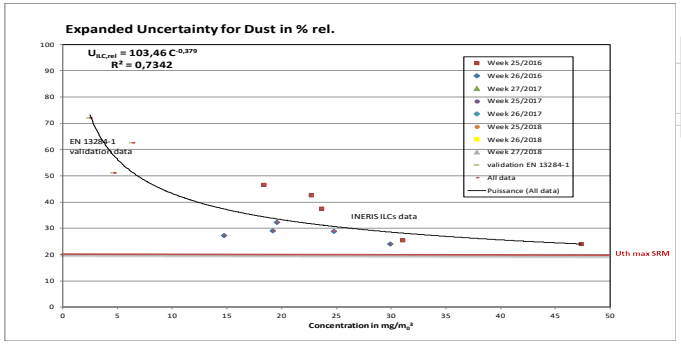
Dust

SRM

NF EN 13284-1 Manual method: filter sampling and gravimetric determination

(1) Assuming a Min ELV = 10 LoQ
(2) Based on 1 hour of sampling and of 1 m³ sampled
(3) Requirement mandated by the Standard being revised

	SRM implementation characteristics			
	Analytical LoQ in mg	(1) LoQ in mg/Nm³	(2) Min ELV in mg/Nm³	(3) U_{max} (GUM) in %
filter	1,0	1,0	34,0	20%
rinsing	2,0	2,0		



AMS

(5) Assuming that the Minimum ELV = 5 LoQ
(6) when the concentration at which the uncertainty calculation was performed is not mentioned in the certificate, it is assumed that it was equal to 10 mg/Nm³ (grey cells)

75 % of the P relative uncertainty mandated by the IED at the Daily ELV:	23%

		Values obtained during certification				
		Full scale (mg/Nm³)	LoQ (mg/Nm³)	(3) Min ELV (mg/Nm³)	U(GUM) %	(4) C_U (mg/Nm³)
	Opacity measurement / transmission					
TRANS-1	PCME Ltd Stack 710	15	NC	-	6,8	10
TRANS-2	Pillard: OPASTOP EM--D 5100	20	NC	-	13,4	10
TRANS-3	HORIBA EM-D 5100	15	NC	-	5,2	10
TRANS-4	CODEL D-CEM2100 model	15	0,00018	0,0009	6	10
TRANS-5	Land Instruments 4500 MKIII	15	0,06	0,3	6,8	10
TRANS-6	SICK AG: FWE 200	15	0,06	0,3	6,2	10
TRANS-7	SICK AG: DUSTHUNTER T200	15	0,06	0,3	8,4	10
TRANS-8	SICK AG: DUSTHUNTER T100	15	0,06	0,3	6	10
TRANS-9	SICK AG: DUSTHUNTER C 200	15	0,06	0,3	8,4	10
TRANS-10	SICK AG: DUSTHUNTER SF100	15	0,078	0,39	7	10
TRANS-11	DURAG GmbH: D-R 290	15	0,06	0,3	5,2	10
	Diffusion optics					
DIFF-1	SICK AG: DUSTHUNTER SP100	18	0,022	0,11	3,9	10
DIFF-2	DURAG GmbH: D-R 300	3	<0.006	<0.03	0,9	3
DIFF-3	DURAG GmbH: D-R 320	7,5	NC	-	7	5
DIFF-4	SICK AG: DUSTHUNTER C 200	15	0,06	0,3	7	10
DIFF-5	DURAG GmbH: D-R 800	15	<0.03	<0.15	5,3	15
DIFF-6	DURAG GmbH: D-R 820	15	0,9	4,5	12,3	10
DIFF-7	PCME Limited: PCME QAL 181	15	0,078	0,39	6,4	10
DIFF-8	Dr Födisch PFM 06ED	15	NC	-	12,3	10
DIFF-9	SICK AG: DUSTHUNTER SB100	15	0,23	1,15	5,3	10
	Triboelectric probe					
TRIBO-1	DURAG D-RX 250	15	<0.03	<0.15	8,2	10
TRIBO-2	PCME Limited QAL 991	7,5	0,012	0,06	9,5	5
TRIBO-3	PCME 980	15	<0.03	<0.15	NC	-

Data from QAL2 control reports

Cavg, ELV, S_D: expressed in mg/Nm³ on dry gas at 11% O_2
Min ELV calculated = S_D x 1.96 x 100 / P - Min ELV calculated with SD,min= SD,min x 1.96 x 100 / P

Cavg measured by SRM (mg/Nm³)	Number of measurements [AMS/SRM]	Site's ELV (mg/Nm³)	Min ELV by data reprocessing (mg/Nm³)	Min ELV calculated by S_D (mg/Nm³)	Min ELV calculated by $S_{D,min}$ (mg/Nm³)	Minimum expanded uncertainty to fulfil the variability test (%)
3,6	17	10	3,1 *	3,7	1,1	11,2
3,6	17	10	3,1 *	3,7	1,1	11,4
3,6	17	10	3,1 *	3,6	1,9	11,0
3,6	17	10	3,1 *	3,6	1,9	11,0

*: Min ELV >> than calculated based on the certificate, but cannot be tested lower by data reprocessing because only 3 data pairs are left for the test (lowest concentrations measured around 40 mg/Nm³)

Cavg measured by SRM (mg/Nm³)	Number of measurements [AMS/SRM]	Site's ELV (mg/Nm³)	Min ELV by data reprocessing (mg/Nm³)	Min ELV calculated by S_D (mg/Nm³)	Min ELV calculated by $S_{D,min}$ (mg/Nm³)	Minimum expanded uncertainty to fulfil the variability test (%)
0,12	16	5	1,5	1,4	-	8,4
0,12	16	5	1,5	1,4	-	8,4

Cavg measured by SRM (mg/Nm³)	Number of measurements [AMS/SRM]	Site's ELV (mg/Nm³)	Min ELV by data reprocessing (mg/Nm³)	Min ELV calculated by S_D (mg/Nm³)	Min ELV calculated by $S_{D,min}$ (mg/Nm³)	Minimum expanded uncertainty to fulfil the variability test (%)
4,3	16	10	2,7	4,4	2,3	13,7
4,3	16	10	3,4	4,0	3,2	12,4
6.6 *	7	10	4,0	4,8	-	15,9
6.6 *	7	10	5,1	6,1	-	20,0

*: average concentration increased by results made by doping the effluent for 2 trials

OLDHAM Analyser - EP 1000 Model (no certification data available)

Cavg measured by SRM (mg/Nm³)	Number of measurements [AMS/SRM]	Site's ELV (mg/Nm³)	Min ELV by data reprocessing (mg/Nm³)	Min ELV calculated by S_D (mg/Nm³)	Min ELV calculated by $S_{D,min}$ (mg/Nm³)	Minimum expanded uncertainty to fulfil the variability test (%)
0,12	16	5	1,5	1,4	-	8,4
0,12	16	5	1,5	1,4	-	8,4

E.6 Fiche de synthèse SO_2

Sulphur Dioxide SO_2

SRM

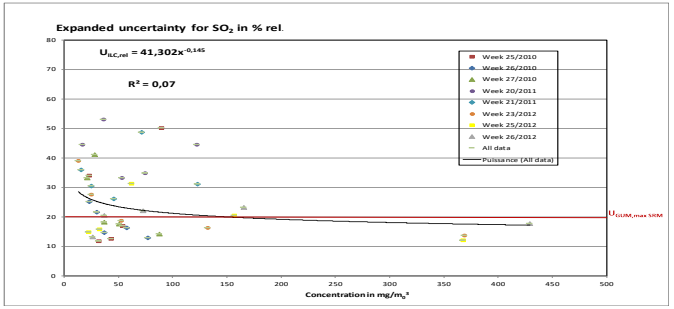
NF EN 14791 Manual method: bubbling and ionic chromatography

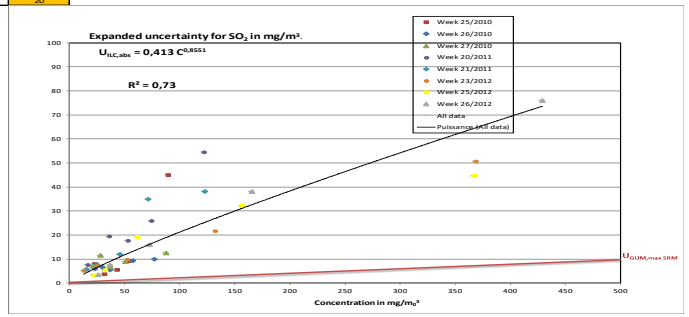
(1) Assuming the Min ELV = 10 LQ

(2) Based on 1 hour sampling

(3) Estimated expanded uncertainty based on the method's reproducibility

SRM implementation characteristics			
Analytical LoQ in mg	(1) LoQ in mg/Nm³	(2) Min ELV in mg/Nm³	(3) U_{max} (GUM) in %
0,1	0,167	1,667	20





AMS

75 % of the P relative uncertainty mandated by the IED at the Daily ELV:	15%

(4) Assuming that the Minimum ELV = 5 LoQ

		Values obtained during certification				
		Full scale (mg/Nm³)	LoQ (mg/Nm³)	(4) Min ELV (mg/Nm³)	U(GUM) %	(4) C_{U} (mg/Nm³)
	Non-Dispersive InfraRed (NDIR)					
NDIR-1	ABB Automation Products GmbH: URAS 26 (AO2000-EL3000)	75	0,39	1,95	10,2	50
NDIR-2	Siemens Production Automatisation S.A.S.: ULTRAMAT 6 Multi-component gas analyser	75	0,9	4,5	7,6	50
NDIR-3	HORIBA: ENDA-5000	75	0,3	1,5	8,8	50
NDIR-4	SICK MAIHAK GmbH: MAC GMS 800 UNOR	75	0,6	3	11,5	50
NDIR-5	SICK MAIHAK GmbH: MAC GMS 800 DEFOR	75	0,6	3	10,9	50
NDIR-6	SICK MAIHAK GmbH: MAC GMS 800 MULTOR	250	7	35	10,7	150
NDIR-7	Siemens Production Automatisation S.A.S.: ULTRAMAT 23 Multi-component gas analyser	400	8	40	7,9	200
NDIR-8	Emerson Process Management Manufacturing GmbH & Co. OHG: NGA 2000 MLT3/4	120	2,7	13,5	15,3	50
	Gas Filter Correlation InfraRed (GFCIR)					
GFCIR-1	SICK MAIHAK GmbH: MCS 100E HW Multi-Component Analyser	75	0,8	4	7,8	50
GFCIR-2	SICK MAIHAK GmbH: MCS 100E PD Multi-Component Analyser	10	0,2	1	9	50
GFCIR-3	Siemens Production Automatisation S.A.S.: ULTRAMAT / OXYMAT 6 Multi-component analyser	75	0,9	4,5	7,6	50
GFCIR-4	Dr Födisch MCA 04 Dualwavelength method and Gas filter correlation	75	<1.5	<7.5	11,4	50
GFCIR-5	Dr Födisch MCA 10 Dualwavelength method and Gas filter correlation	75	<1.5	<7.5	7,7	50
GFCIR-1	Environnement SA: MIR9000 Multi-gas Analyser Type 2 SEC Probe & MIR9000 CLD optionType 2	75	0,3	1,5	8,3	50
GFCIR-2	Servomex Group Ltd: Servomex 4900 Multigas Analyser	572	3	15	13,7	200
GFCIR-3	HORIBA: PG 350E	143	<2.9	<14.5	13,8	50
GFCIR-4	Siemens AG.: Set CEM CERT 7MB 1957 with SIPROCESS UV600_7MB2621 module	400	NC	-	13,3	200
GFCIR-5	Environnement SA: MIR9000 H	500	NC	-	13,2	200
GFCIR-6	Environnement SA: MIR-IS Multi-gas Analyser Type 2 SEC	75	0,3	1,5	4,1	50
GFCIR-7	FUJI Electric Co Ltd: ZRE and ZRE/ZFK7	571	0,5	2,5	6,9	200
GFCIR-8	HORIBA: PG 250	460	22,9	114,5	16,7	33,3
GFCIR-9	Kittiwake Procal Ltd : Procal 2000 Series Continuous Emission Monitor with ACU MK3 Control Unit or with Procal 1000 Control Unit	429	2,3	11,5	11,7	200
GFCIR-10	SICK MAIHAK GmbH: SIDOR Multi Gas Analyser with OXOR-E ou OXOR-P modules	150	2,2	11	7,4	50
	Fourrier Transform InfraRed (FTIR)					
FTIR-1	Gasmet Technologies OY : GASMET Multi gas analyser CX 4000 , DX4000 & EN4000 Multi-gas analyser	75	0,9	4,5	9,4	50
FTIR-2	ABB Automation GmbH: Advance CEMAS FTIR – NT (ACF-NT)	75	1,35	6,75	10	50
FTIR-3	MKS Intruments Inc,: MGS 300	75	0,9	4,5	7	50
FTIR-4	Protea LTD: ProtIR 204M Mobile FTIR multigas analyser	75	0,06	0,3	NC	NC
FTIR-5	Genral Impianti GL: GIGAS 10M	75	NC	-	11,5	50
FTIR-6	SICK MAIHAK GmbH: MCS 100 FT	75	0,5	2,5	10,5	50
FTIR-7	Environnement SA: MIR-FT Multi-gas Analyser	75	0,4	2	4,4	50
	Non-Dispersive UltraViolet (NDUV)					
NDUV-1	AMETEK Process Instruments: Model 910 Hot/Wet Multi-Gas Mass Flow CEM / Model 920 Hot/Wet Multi-Gas CEM / Model 919 Hot/Wet Single-Gas CEM	571	<5.7	<29	14	200
	Gas Filter Correlation UltraViolet (GFCUV)					
GFCUV-1	ABB Automation Products GmbH: LIMAS 11 UV	75	3,7	18,5	11,4	50
GFCUV-2	Siemens Sensors & Communications: SIPROCESS UV600	75	0,6	3	11	50
	Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS)					
DOAS-1	OPSIS AB: AR 602 Z/N GM32 In-situ Multi-Component Analyser (Cross Duct version)	75	0,3	1,5	5,2	50
DOAS-2	SICK Maihak GmbH: GM32 In-situ Multi-Component Analyser (Cross Duct version)	75	0,8	4	13,3	30
DOAS-3	SICK Maihak GmbH: GM32 In-situ Multi-Component Analyser (GMP measuring prob version)	75	1,14	5,7	13,6	35

Data from QAL2 control reports

Cavg, ELV, S_D: expressed in mg/Nm³ on dry gas at 11% O_2

Min ELV calculated = S_D x 1.96 x 100 / P - Min ELV calculated with SD,min= SD,min x 1.96 x 100 / P

Cavg measured by SRM (mg/Nm³)	Number of measurements [AMS/SRM]	Site's ELV (mg/Nm³)	Min ELV by data reprocessing (mg/Nm³)	Min ELV calculated by S_D (mg/Nm³)	Min ELV calculated by $S_{D,}$min (mg/Nm³)	Minimum expanded uncertainty to fulfil the variability test (%)
20,2	18	50	15,2 *	12,7	4,0	5,2
20,2	17	50	14,0 *	10,8	9,3	4,4

*: Min ELV >> than calculated based on the certificate, but cannot be tested lower by data reprocessing because only 3 data pairs are left for the test (lowest concentrations measured around 14 mg/Nm³)

Cavg measured by SRM (mg/Nm³)	Number of measurements [AMS/SRM]	Site's ELV (mg/Nm³)	Min ELV by data reprocessing (mg/Nm³)	Min ELV calculated by S_D (mg/Nm³)	Min ELV calculated by $S_{D,}$min (mg/Nm³)	Minimum expanded uncertainty to fulfil the variability test (%)
9,99	16	50	25,1	25,0	24,3	10,2
10,9	18	50	7,1	12,5	6,9	5,1
10,9	18	50	Does not fulfil the variability test			
10,9	18	50	18,0	16,5	17,5	6,7

Cavg measured by SRM (mg/Nm³)	Number of measurements [AMS/SRM]	Site's ELV (mg/Nm³)	Min ELV by data reprocessing (mg/Nm³)	Min ELV calculated by S_D (mg/Nm³)	Min ELV calculated by $S_{D,}$min (mg/Nm³)	Minimum expanded uncertainty to fulfil the variability test (%)
7,2	19	50	20,6	22,5	20,4	9,2
7,2	19	50	27,6	26,2	27,0	10,7

Cavg measured by SRM (mg/Nm³)	Number of measurements [AMS/SRM]	Site's ELV (mg/Nm³)	Min ELV by data reprocessing (mg/Nm³)	Min ELV calculated by S_D (mg/Nm³)	Min ELV calculated by $S_{D,}$min (mg/Nm³)	Minimum expanded uncertainty to fulfil the variability test (%)
7,7	6	35	10,2	10,2	9,3	6,2
7,7	6	35	10,7	9,2	9,7	5,6

E.7 Fiche de synthèse HCl

Hydrogen Chloride HCl

SRM

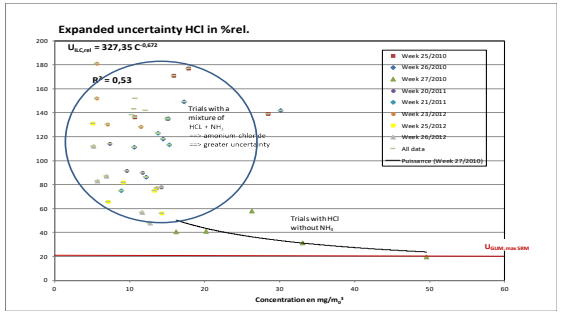
NF EN 1911 Manual method: bubbling sampling and ionic chromatography analysis

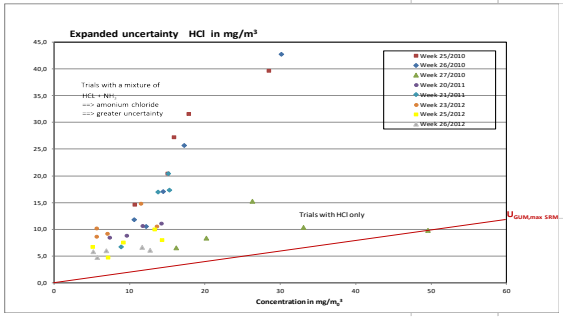
(1) Assuming the Min ELV = 10 LoQ

(2) Based on 1 hour sampling

(3) Estimated expanded uncertainty based on the method's reproducibility

SRM implementation characteristics de la SRM			
Analytical LoQ in mg	(1) LoQ in mg/Nm³	(2) Min ELV in mg/Nm³	(3) U_{max} (GUM) in %
0.05-0.2	0.083-0.33	0.83-3.3	20





AMS

(4) Assuming that the Minimum ELV = 5 LoQ

(5) when the concentration at which the uncertainty calculation was performed is not mentioned in the certificate, it is assumed that it was equal to 10 mg/Nm³ (grey cells)

75 % of the P relative uncertainty mandated by the IED at the Daily ELV:	30%

		Values obtained during certification				
	Gas Filter Correlation InfraRed (GFCIR)	Full scale (mg/Nm³)	LoQ (mg/Nm³)	(3) Min ELV (mg/Nm³)	U(GUM) %	(4) C_U (mg/Nm³)
GFCIR-1	SICK AG: MCS 100E PD	10	0,3	1,5	10	10
GFCIR-2	SICK AG: MCS 100E HW	15	0,23	1,15	8,6	10
GFCIR-3	Dr Födisch MCA 04	15	0,42	2,1	12,5	10
GFCIR-4	Dr Födisch MCA 10	15	0,042	0,21	12,8	10
GFCIR-5	Environnement SA: MIR-IS	15	0,0078	0,039	7,9	10
GFCIR-6	Environnement SA: MIR9000	15	0,0078	0,039	11,9	10
	Fourrier Transform InfraRed (FTIR)					
FTIR-1	Gasmet Technologies OY: CX 4000, DX4000 & EN4000	15	0,18	0,9	12	10
FTIR-2	ABB Automation GmbH: Advance CEMAS FTIR – NT (ACF-NT)	15	0,32	1,6	11,8	10
FTIR-3	MKS Instruments Inc: MGS300	15	0,24	1,2	8,1	10
FTIR-4	Protea Ltd: MGS300 ProtIR-204M	15	0,51	2,55		
FTIR-5	SICK AG: MCS 100 FT	15	0,16	0,8	12,2	10
FTIR-6	Environnement SA: MIR-FT	15	0,06	0,3	8,8	10
	Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS)					
TDLAS -1	Neo monitors AS: LaserGas II monitor	15	0,06	0,3	7,7	10
TDLAS -2	Siemens: LDS 6	15	0,06	0,3	13,4	10
	Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS)					
DOAS-1	OPSIS: AR 650	15	1,08	5,4	12,5	10

Data from QAL2 control reports

Cavg, ELV, S_D: expressed in mg/Nm³ on dry gas at 11% O_2

Min ELV calculated = S_D x 1.96 x 100 / P - Min ELV calculated with SD,min= SD,min x 1.96 x 100 / P

Cavg measured by SRM (mg/Nm³)	Number of measurements [AMS/SRM]	Site's ELV (mg/Nm³)	Min ELV by data reprocessing (mg/Nm³)	Min ELV calculated by S_D (mg/Nm³)	Min ELV calculated by S_D,min (mg/Nm³)	Minimum expanded uncertainty to fulfil the variability test (%)
2,3	16	10	2,4	1,7	2,2	7,0
2,3	17	10	2,2	1,3	1,9	5,5

Cavg measured by SRM (mg/Nm³)	Number of measurements [AMS/SRM]	Site's ELV (mg/Nm³)	Min ELV by data reprocessing (mg/Nm³)	Min ELV calculated by S_D (mg/Nm³)	Min ELV calculated by S_D,min (mg/Nm³)	Minimum expanded uncertainty to fulfil the variability test (%)
9.0 *	17	10	5,2	4,4	4,8	18,2
20.4 *	17	10	5,2	5,1	4,8	20,9
12.1 *	18	10	6,8	6,6	6,4	27,7
11.2 *	17	10	9,6	9,2	-	38,1

*: average concentration increased by trials made by doping the effluent

Cavg measured by SRM (mg/Nm³)	Number of measurements [AMS/SRM]	Site's ELV (mg/Nm³)	Min ELV by data reprocessing (mg/Nm³)	Min ELV calculated by S_D (mg/Nm³)	Min ELV calculated by S_D,min (mg/Nm³)	Minimum expanded uncertainty to fulfil the variability test (%)
1,3	19	10	3,8	5,0	3,7	20,2
1,3	19	10	3,7	4,3	3,6	17,4

Cavg measured by SRM (mg/Nm³)	Number of measurements [AMS/SRM]	Site's ELV (mg/Nm³)	Min ELV by data reprocessing (mg/Nm³)	Min ELV calculated by S_D (mg/Nm³)	Min ELV calculated by S_D,min (mg/Nm³)	Minimum expanded uncertainty to fulfil the variability test (%)
1,3	16	8	4,9	4,8	-	24,3
1,3	16	8	4,9	4,7	-	24,1

E.8 Fiche de synthèse HF

Hydrofluoric Acid HF

SRM

NF X 43-304 Manual method

(1) Assuming Min ELV = 10 LoQ
(2) Based on 1 hour sampling
(3) Estimated expanded uncertainty based on the method's reproducibility

	SRM implementation characteristics			
	Analytical LoQ in mg	(1) LoQ in mg/Nm³	(2) Min ELV in mg/Nm³	(3) U_{max} (GUM) in %
filter	0.05-0.1	0.083-0.17	0.83-1.7	-
bubblers	0.025-0.05	0.041-0.08	0.83-1.7	-

AMS

75 % of the P relative uncertainty mandated by the IED at the Daily ELV:	30%

(4) Assuming Min ELV = 5 LoQ

		Values obtained during certification				
		Full scale (mg/Nm³)	LoQ (mg/Nm³)	(3) Min ELV (mg/Nm³)	U(GUM) %	(4) C_U (mg/Nm³)
	Gas Filter Correlation InfraRed (GFCIR)					
GFCIR-1	Dr Födisch MCA 10	20	0,096	0,48	10,6	10
	Fourrier Transform InfraRed (FTIR)					
FTIR-1	ABB Automation GmbH: Advance CEMAS FTIR – NT (ACF-NT)	5	0,2	1	31,5	2
FTIR-2	General Impianti GL GIGAS 10M	5	NC	-	19,9	2
FTIR-3	Gasmet Technologies OY: CX 4000, DX4000 & EN4000	3	<0.006	<0.03	18,4	1
FTIR-4	MKS Instruments Inc: MGS300	3	0,06	0,3	19,3	1
FTIR-5	SICK AG: MCS 100 FT	3	0,16	0,8	30,3	1
	Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS)					
TDLAS-1	SICK AG: GM700-2	5	NC	-	37,9	1
TDLAS-2	Unisearch associates LasIR	5	NC	-	16,4	1
TDLAS-3	Neo monitors AS: LaserGas II monitor	2	0,008	0,04	10,8	1
	Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS)					
DOAS-1	OPSIS: AR 650	3	0,16	0,8	18,4	1

Data from QAL2 control reports

Cavg, ELV, S_D: expressed in mg/Nm³ on dry gas at 11% O_2
Min ELV calculated = S_D x 1.96 x 100 / P - Min ELV calculated with SD,min= SD,min x 1.96 x 100 / P

Non-certified FTIR Analyser

Environnement SA Analyser - MIR FT (certified for other parameters)

Cavg measured by SRM (mg/Nm³)	Number of measurements [AMS/SRM]	Site's ELV (mg/Nm³)	Min ELV by data reprocessing (mg/Nm³)	Min ELV calculated by S_D (mg/Nm³)	Min ELV calculated by S_D,min (mg/Nm³)	Minimum expanded uncertainty to fulfil the variability test (%)
0,1	6	1	0,2	0,020	-	0,8
0,1	6	1	0,1	0,005	-	0,2

E.9 Fiche de synthèse NH_3

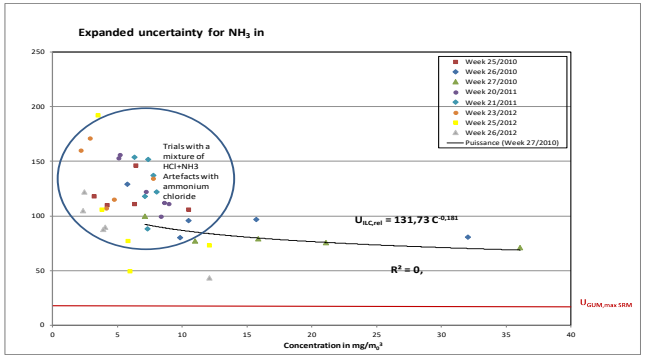
Ammonia NH_3

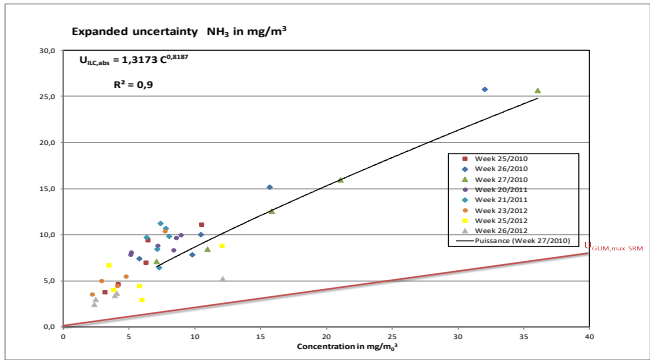
SRM

NF X 43-303 Manual method

(1) Assuming Min ELV = 10 LoQ
(2) Based on 1 hour sampling
(3) Estimated expanded uncertainty based on the method's reproducibility

SRM implementation characteristics			
Analytical LoQ in mg/l	(1) LoQ in mg/Nm³	(2) Min ELV in mg/Nm³	(3) U_{max} (GUM) in %
0,05	0,083	0,833	-





AMS

75 % of the P relative uncertainty mandated by the IED at the Daily ELV:	30%

(4) Assuming Min ELV = 5 LoQ

		Values obtained during certification				
		Full scale (mg/Nm³)	LoQ (mg/Nm³)	(3) Min ELV (mg/Nm³)	U(GUM) %	(4) C_U (mg/Nm³)
Non-Dispersive InfraRed (NDIR)						
NDIR-1	SICK AG: MCS 100E HW Multi-Component Analyser	20	0,22	1,1	12,4	10
Gas Filter Correlation InfraRed (GFCIR)						
GFCIR-1	Environnement SA: MIR-9000 H	15	NC	-	6,9	10
GFCIR-2	Dr Födisch MCA 04	30	<0.06	<0.3	22,4	10
GFCIR-3	Dr Födisch MCA 10	10	0,012	0,06	14,2	5
Fourrier Transform InfraRed (FTIR)						
FTIR-1	ABB Automation GmbH: Advance CEMAS FTIR – NT (ACF-NT)	15	0,68	3,4	12,5	10
FTIR-2	Environnement SA: MIR-FT	15	0,24	<1.2	6,6	10
FTIR-3	Protea Ltd: ProtIR 204 M	15	0,84	4,2	NC	NC
FTIR-4	Genral Impianti Ltd: GIGAS 10M	15	NC	-	10,6	10
FTIR-5	SICK AG: MCS 100 FT	10	0,092	0,46	6,4	10
FTIR-6	MKS Instruments Inc: MGS300	10	0,2	1	6,2	10
FTIR-7	Gasmet Technologies OY: CX 4000, DX4000 & EN4000	15	0,12	0,6	9,6	10
Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS)						
TDLAS-1	Siemens SAS: LDS 6 Ammonia	20	0,88	4,4	19,7	10
TDLAS-2	Neo monitors AS: LaserGas II monitor	10	NC	-	5,4	10
TDLAS-3	Servomex Group Ltd: Servo tough Laser SP Model 2930	10	0,04	0,2	5,4	10
Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS)						
DOAS-1	OPSIS: AR 650	20	0,64	3,2	24,5	10
DOAS-2	OPSIS AB: AR 602Z	10	NC	-	5,5	10

Data from QAL2 control reports

Cavg, ELV, S_D: expressed in mg/Nm³ on dry gas at 11% O_2
Min ELV calculated = S_D x 1.96 x 100 / P - Min ELV calculated with SD,min= SD,min x 1.96 x 100 / P

Cavg measured by SRM (mg/Nm³)	Number of measurements [AMS/SRM]	Site's ELV (mg/Nm³)	Min ELV by data reprocessing (mg/Nm³)	Min ELV calculated by S_D (mg/Nm³)	Min ELV calculated by $S_{D,min}$ (mg/Nm³)	Minimum expanded uncertainty to fulfil the variability test (%)
0,7	18	30	0,8	2,0	0,7	2,7
0,7	18	30	1,0	1,7	0,9	2,2

Cavg measured by SRM (mg/Nm³)	Number of measurements [AMS/SRM]	Site's ELV (mg/Nm³)	Min ELV by data reprocessing (mg/Nm³)	Min ELV calculated by S_D (mg/Nm³)	Min ELV calculated by $S_{D,min}$ (mg/Nm³)	Minimum expanded uncertainty to fulfil the variability test (%)
9,9	18	10	8,2	7,5	7,0	31,5
9,9	18	10	8,2	7,5	7,2	31,5

E.10 Fiche de synthèse Hg

Mercury Hg

SRM

NF EN 13211 Manual method

(1) Assuming Min ELV = 10 LoQ

(2) Based on 1 hour sampling

(3) Estimated expanded uncertainty based on the method's reproducibility

	SRM implementation characteristics			
	Analytical LoQ in µg/l or µg	(1) LoQ in µg/Nm^3	(2) Min ELV in en µg/Nm^3	U_{max} (GUM) in %
filter	0.013-0.1	0.8-1.8	8-18	-
bubblers	0.5-1.0			

Values obtained through validation of EN 13211		
C_{SRM} en µg/m$_0^3$	04 - 10	40 - 100
(3) U en %	42	26

C_{SRM}: Concentration level

AMS

(4) Assuming Min ELV = 5 LoQ

Mandatory IED uncertainty at the Daily ELV (75% U_{max})	-

	Values obtained during certification				
Zeeman Effect Atomic Absorption	Full scale	LoQ	(4) Min ELV	U (GUM)	(5) C_U
SICK Maihak: MERCEM 300Z	10	0,08	0,4	2,3	30
UV CVAAS Cold Vapour Atomic Absorption Catalytic Reduction					
Mercury Instruments GmbH: SM-4	30	0,024	0,12	12,7	20
Verewa GmbH: HM 1400 TRX Mercury Analyser	45	0,2	1	8,4	30
UV DOAS Catalytic Reduction					
OPSIS AB: AR 602Z	45	0,72	3,6	10,7	30
	median	**0,14**	**0,7**	**9,55**	

Institut national de l'environnement industriel et des risques
Parc technologique Alata • BP 2 • F-60550 Verneuil-en-Halatte
03 44 55 66 77 • ineris@ineris.fr • www.ineris.fr

INERIS

maîtriser le risque
pour un développement durable