

« MESURES A L'EMISSION SUR BANC D'ESSAIS »

Le présent plan de campagne est complété par les dispositions définies dans les « Modalités de participation aux comparaisons interlaboratoires sur banc d'essais 2023 »

En cas de modification du programme d'essais, l'indice de la version modifiée est incrémenté (version A, puis B, C...) et la nouvelle version est déposée sur le site internet des CIL <https://comparaisons-interlaboratoires.ineris.fr/home> à la place de la version précédente.

Les participants sont informés par mail des corrections si la nouvelle version porte sur un élément important concernant le déroulement des CIL (par exemple modification du nombre d'essais, erreur sur les paramètres mesurés...).

1. CONTEXTE DES COMPARAISONS INTERLABORATOIRES

L'Ineris est mandaté par le Ministère de la Transition Ecologique pour organiser, à l'attention des organismes ayant obtenu ou désirant obtenir un agrément de la part du Ministère de la Transition Ecologique, des comparaisons interlaboratoires (CIL) portant sur le mesurage de composés gazeux ou de poussières à l'émission de sources fixes.

L'Ineris est accrédité par la section Laboratoires du COFRAC, selon la norme NF EN ISO/CEI 17043 : accréditation n°1-2291 - (portée fixe disponible sur www.cofrac.fr et portée détaillée communiquée sur demande), pour l'organisation de comparaisons interlaboratoires portant sur des mesures d'effluents gazeux en conduit, pour les paramètres suivants : mesurages des concentrations en O₂, CO₂, NO_x, CO, COV, HCl, SO₂, NH₃, poussières totales et de la teneur en vapeur d'eau.

Les essais se déroulent sur le site de Verneuil-en-Halatte (Oise) sur un banc d'essais permettant de simuler des effluents gazeux issus d'installations de combustion ou d'incinération d'ordures ménagères.

Le programme des essais porte sur la réalisation de mesurages à l'émission de sources fixes, de composés gazeux faisant l'objet d'un agrément ou requis dans le cadre des agréments (vapeur d'eau). Il a été défini en accord avec le Ministère chargé de l'écologie.

Les finalités des comparaisons interlaboratoires portant sur les mesures sont les suivantes :

- Evaluer l'aptitude de chaque participant en lui fournissant :
 - La justesse de ses résultats par rapport à la valeur assignée (valeur prise comme « référence »),
 - La répétabilité sur site¹ de ses mesurages grâce à la mise en œuvre simultanée de deux dispositifs de mesurage conformes au référentiel normatif appliqué.
- Evaluer la performance des méthodes de mesurage et l'incertitude associée à sa mise en œuvre :
 - En déterminant les intervalles de confiance de répétabilité et de reproductibilité pour les niveaux de concentration générés.

Les intervalles de confiance de reproductibilité permettent notamment d'évaluer si l'incertitude associée aux résultats des mesurages mis en œuvre par les organismes de contrôle lors de l'étalonnage des dispositifs d'autosurveillance (AMS) est suffisamment faible au regard des incertitudes imposées à ces derniers par la réglementation,

¹ Voir paragraphe E de l'annexe 2

- En suivant l'évolution de la qualité de la mise en œuvre des procédures normalisées par les organismes agréés en France, année après année.

Le tableau au paragraphe H de l'annexe 2, précise quels paramètres statistiques calculés, ou contrôles mis en œuvre pendant la CIL, relèvent :

- De l'évaluation d'aptitude des participants ;
- De l'évaluation de la performance des méthodes de mesurage en vue de leur amélioration ;
- De l'estimation de l'incertitude de mesure des méthodes de mesurage ;
- De l'évaluation de la mise en œuvre des méthodes par chaque participant.

En complément de ces essais, les deux options suivantes sont proposées, hors accréditation, aux participants volontaires : :

- Déterminer la contribution moyenne de l'analyse et du prélèvement dans la répétabilité des mesures, par application du guide EURACHEM/CITAC "Measurement uncertainty arising from sampling".
- Mettre en œuvre une méthode automatique en plus de la méthode manuelle de référence pour un ou plusieurs des composés soumis aux CIL, afin d'en évaluer les performances.

Le présent document définit les conditions de participation et de réalisation de l'exercice interlaboratoires pour les mesurages à l'émission, pour 2023.

2. PROGRAMME DES ESSAIS

Les comparaisons interlaboratoires se dérouleront sur une période de 3 jours (arrivée et mise en place des laboratoires comprises).

Il est proposé en 2023 de réaliser :

- Des CIL sous accréditation pour le mesurage par méthodes manuelles, de concentration des composés listés au § 2.1 ;
- En option 1 : une évaluation de la contribution du prélèvement et de l'analyse dans la répétabilité des mesures. L'exploitation des résultats sera réalisée hors accréditation ;
- En option 2 : une évaluation des biais de mesure de méthodes automatiques mesurant les composés proposés pour la CIL. Ces méthodes automatiques seront mises en œuvre, en parallèle des méthodes manuelles de référence par les laboratoires intéressés. L'exploitation des résultats sera réalisée hors accréditation.

2.1. COMPOSES VISES

Les composés visés sont les suivants :

- Vapeur d'eau (sauf option 1),
- SO₂,
- HCl,
- NH₃.

2.2. NOMBRE ET DUREES DES MESURAGES

Pour chaque composé, il sera réalisé **8 essais de 45 minutes à 1 heure chacun** (durée ajustée selon les niveaux de concentration générés).

Pour chaque composé, deux prélèvements seront réalisés en parallèle, **avec deux lignes de prélèvement indépendantes** (deux lignes principales séparées), afin de déterminer la répétabilité sur site de chaque laboratoire.

2.3. MISE EN ŒUVRE ET CONTROLES QUALITE

2.3.1. CIL portant sur le mesurage par méthodes manuelles

Les participants vérifieront l'étanchéité de leurs lignes de prélèvement avant chaque essai.

Le même filtre pourra être utilisé pour les essais d'une même journée.

Pour chaque composé seront réalisés **8 essais avec 2 lignes de prélèvement indépendantes** en parallèle pour SO₂, HCl, NH₃ et la vapeur d'eau.

Excepté pour la vapeur d'eau, le rendement d'absorption sera déterminé, pour l'ensemble des paramètres, lors d'un essai chaque jour, signalé par le coordonnateur pendant les CIL ; au total, 4 rendements d'absorptions seront donc effectués ;

Excepté pour la vapeur d'eau, un blanc de site sera réalisé pour l'ensemble des composés, en début et en fin de la série d'essais du premier jour, sur chaque ligne. Le blanc de site en fin de la série d'essais permettra de valider la qualité des rinçages sur site. Les blancs de site de la fin de la première série serviront de blancs de site pour le début de la seconde série ; le second jour il sera donc réalisé un blanc de site uniquement en fin des essais.

Le tableau ci-après récapitule l'ordre dans lequel seront effectués les essais et les blancs de site, ainsi que les essais pour lesquels il sera demandé de contrôler le rendement d'absorption.

Tableau 1 : Contrôles qualité

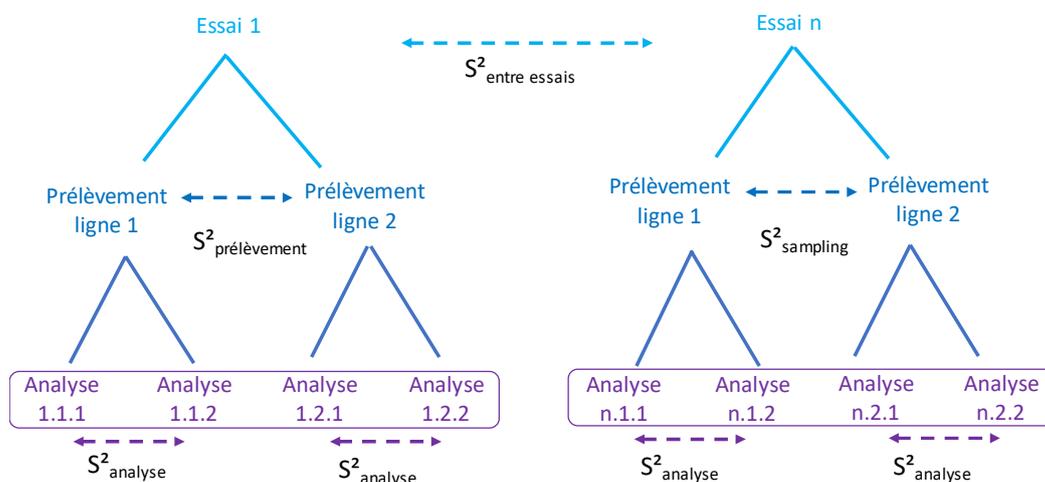
		Blancs de site (SO ₂ , HCl, NH ₃)	Contrôle du rendement d'absorption (SO ₂ , HCl, NH ₃)
Série 1 Jour 1	Blanc de site HCl, NH ₃ et SO ₂ n°1	Sur les deux lignes	
	Essai n°1		Sur les deux lignes lors d'un essai qui sera signalé par le coordonnateur pendant les CIL
	Essai n°2		
	Essai n°3		
	Essai n°4		
	Blanc de site HCl, NH ₃ et SO ₂ n°2	Sur les deux lignes	
Série 2 Jour 2	Essai n°5		Sur les deux lignes, lors d'un essai qui sera signalé par le coordonnateur pendant les CIL
	Essai n°6		
	Essai n°7		
	Essai n°8		
	Blanc de site HCl, NH ₃ et SO ₂ n°3	Sur les deux lignes	

Les résultats des contrôles qualité seront à fournir lors de la saisie des résultats.

2.3.2. Option 1 : évaluation de la contribution du prélèvement et de l'analyse dans la répétabilité des mesurages pour (hors accréditation)

Le guide EURACHEM/CITAC "Measurement uncertainty arising from sampling" propose une approche permettant d'évaluer les contributions respectives des processus d'analyse et de prélèvement dans la répétabilité du mesurage, consistant à prélever des échantillons en double et à effectuer des analyses en double de ces échantillons.

Les échantillons en double sont obtenus avec les deux lignes de prélèvement. Pour chaque essai, les analyses doivent ensuite être dupliquées par le laboratoire d'analyse, dans des conditions de répétabilité.



Pour les participants qui le souhaitent, les contributions de l'analyse et du prélèvement dans la répétabilité de leurs mesurages peuvent ainsi être évaluées en moyenne pour leurs résultats des 8 essais.

Cette option peut être retenue, au choix, **pour HCl, NH₃ et SO₂, ou seulement pour 1 ou 2 composés**. Cette exploitation des données n'est pas couverte par une accréditation. Si cette option est retenue par un participant, le résultat lui sera fourni individuellement, sous forme de tableaux et d'un graphique.

2.3.3. Option 2 : mise en œuvre de méthodes automatiques (hors accréditation)

Il est proposé, aux candidats qui le souhaitent, de mettre en œuvre jusqu'à 2 lignes de mesurage par méthodes automatiques, en plus des méthodes manuelles de référence, pour les composés soumis aux essais des CIL, et d'évaluer la performances des méthodes en calculant les biais des mesures.

Cette option peut être retenue, au choix, **pour HCl, NH₃, SO₂, vapeur d'eau ou seulement pour 1, 2 ou 3 composés**.

Si cette option est retenue par un participant, les résultats lui seront fournis individuellement, sous forme de tableaux et d'un graphique.

2.4. GENERATION DES EFFLUENTS A CARACTERISER

Pour générer les gaz, le banc dispose d'un local technique renfermant deux chaudières d'environ 50 kW chacune, la première alimentée en gaz naturel, la seconde en fioul léger. Les réglages des chaudières peuvent être modifiés afin de fonctionner à différents excès d'air, ce qui a pour effet une variation des teneurs en O₂, CO₂ mais aussi en CO, COVT et NOx.

Les gaz issus de la combustion peuvent être également réchauffés, humidifiés pour simuler des effluents sortant d'une tour de lavage, et les concentrations en certains polluants augmentées par l'ajout de gaz conditionnés en bouteilles (O₂, CO, CO₂, NO, CH₄, C₂H₆, SO₂, HCl, HF, NH₃) ou de liquides vaporisés (COV spécifiques).

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

Les gaz générés rentrent dans une boucle en titane où circule un débit de 400 kg/h. Cette boucle est maintenue en température par traçage électrique (température de consigne fixée entre 140°C et 170°C). Le diamètre intérieur du conduit est de 150 mm.

Le banc peut accueillir 12 équipes.

Les essais ne seront maintenus qu'avec un minimum de 10 participants.

L'Ineris se réserve donc le droit d'annuler toute semaine de CIL incomplète.

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

Les brides normalisées sont positionnées avec le plus grand côté placé horizontalement, et à une hauteur du sol de 0,85 m. Des contre-brides équipées de deux orifices sont à disposition des participants.

Voir photographies en annexe 1.

2.5. CHOIX DES METHODES DE MESURAGE POUR LA CIL

Les laboratoires devront mettre en œuvre les méthodes de mesurage suivantes :

- HCl : NF EN 1911 « Émissions de sources fixes — Détermination de la concentration massique en chlorures gazeux, exprimée en HCl – Méthode de référence normalisée » ;
- SO₂ : NF EN 14791 « Emissions de sources fixes – Détermination de la concentration massique des oxydes de soufre – Méthode de référence normalisée » ;
- NH₃ : NF EN ISO 21877 « Émissions de sources fixes — Détermination de la concentration en masse de l'ammoniac — Méthode manuelle » ;
- Vapeur d'eau : NF EN 14790 « Émissions de sources fixes - Détermination de la vapeur d'eau dans les conduits - Méthode de référence normalisée ».

Les participants appliqueront également les dispositions prévues dans la norme NF X 43-551 concernant le prélèvement simultané de plusieurs composés avec la même sonde de prélèvement.

- NF X 43-551 « Qualité de l'air - Emissions de sources fixes - Exigences spécifiques de mesurage (ressources, processus de mise en œuvre, rapportage) »

Chaque laboratoire dispose du temps nécessaire pour mettre en œuvre les procédures d'assurance qualité permettant de valider les mesurages, requises par les référentiels normatifs : tests d'étanchéité des lignes de prélèvement, blancs de site, rinçages des lignes de prélèvement, rendements d'absorption...

Du fait de la dimension réduite du conduit d'où sont extraits les effluents à caractériser, nous attirons l'attention des participants sur la nécessité de veiller à l'absence de points froids sur les lignes de prélèvement qui ne sont pas rincées. Pour information, la longueur de sonde pouvant être introduite à l'intérieur du conduit est au maximum de 200 mm.

2.6. DOMAINES DE CONCENTRATION COUVERTS

Les composés à mesurer seront générés à des concentrations variables, comprises dans les plages suivantes :

- HCl : 0-20 mg/m⁰³,
- SO₂ : 0 - 80 mg/m⁰³,
- NH₃ : 0 - 30 mg/m⁰³,
- Teneur en vapeur d'eau : 5 à 20 % volume.

2.7. REMISE DES DONNEES BRUTES PAR LES PARTICIPANTS, AU COORDONNATEUR DES CIL

- A la fin des essais, chaque participant devra remettre au coordonnateur un formulaire sous format papier récapitulatif :
 - les volumes de solutions d'absorption utilisés pour HCl, NH₃ et SO₂,
 - les masses ou volumes d'eau piégée pour la vapeur d'eau,
 - les volumes de gaz prélevés,
 - les températures moyennes aux compteurs volumiques,

Le formulaire à renseigner sera remis aux participants sur place, avant le lancement des essais.

- Le laboratoire devra également transmettre le bulletin d'analyse de ses échantillons au coordonnateur quand il le recevra, et en tout état de cause, au plus tard à la date limite de saisie des résultats sur le site internet des CIL organisées par l'Ineris (cf. dates limites indiquées dans le § 6 des modalités de participation aux CIL).

Le bulletin d'analyse sera envoyé à l'adresse mail suivante :
 coordonnateur_banc_emission@cil-ineris.fr

3. TRAITEMENT DES RESULTATS DES ESSAIS

3.1. TRAITEMENT STATISTIQUE DES ESSAIS RELATIFS AUX MESURAGES PAR METHODES MANUELLES

Le traitement statistique des données conduira à la détermination :

- De la valeur prise comme « référence » (ou valeur assignée) de chaque composé à chaque essai et son incertitude associée,
- Du biais de chaque participant par rapport aux valeurs prises comme « référence » (statistique de performance),
- Des valeurs aberrantes des participants,
- Des intervalles de confiance de répétabilité et de reproductibilité pour chaque composé.

Les comparaisons interlaboratoires sont réalisées sur des effluents réels issus d'une chaudière et dopés. Il est difficile de connaître, tant la part issue de la chaudière que celle issue du dopage. Par ailleurs, le réglage des ventilateurs de fonctionnement du banc d'essais (ventilateur d'extraction de la chaudière, ventilateur de circulation et ventilateur d'extraction du banc d'essais), qui assure à la fois le bon fonctionnement de la chaudière utilisée, une dépression dans le conduit dans le local chaudière et une surpression dans le banc d'essais, a pour effet de modifier le débit d'air de dilution dans le banc sans que ce taux de dilution puisse être connu précisément. Il n'est donc pas possible de disposer de la valeur de concentration de référence.

Le traitement statistique ne sera pas appliqué aux essais, pour lesquels le polluant considéré n'a pas été généré.

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

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

Le traitement statistique qui sera appliqué aux données est décrit en annexe 2.

NOTE 1 : Préalablement au traitement statistique des résultats bruts fournis par les laboratoires, un examen des données sera effectué et pourra conduire à **écarter, pour les calculs statistiques, les couples de données brutes** (couple de données = couple de résultats issus des mesurages en parallèle sur les 2 lignes pour un même essai) dans lesquels une des valeurs présente une erreur d'unité ou de décimale, est inférieure à la LQ (et à la LD), est jugée non exploitable par l'analyste des données sur la base des commentaires transmis par le participant ou par comparaison aux niveaux de concentrations des valeurs fournies par les autres participants, laissant suspecter par exemple une erreur de mise en œuvre de la méthode de mesurage. Des couples de données pourront également être écartés s'il est constaté une collusion ou une falsification de résultat.

Si le résultat d'une des deux lignes est cependant valide, il sera effectué le test de performance sur cette valeur, même si elle n'a pas été prise en compte pour la détermination de la moyenne robuste. Ceci permettra au participant de situer sa mesure par rapport à la moyenne robuste, à l'objectif d'incertitude et à celle des autres participants. Les résultats ainsi traités seront clairement identifiés afin de les distinguer de ceux pour lesquels le traitement statistique complet est appliqué.

Dans les autres cas, les données seront conservées pour les calculs statistiques même si le participant a noté dans les observations qu'une valeur lui semblait aberrante. Si la valeur est réellement aberrante, l'analyse robuste des données minimisera le poids de cette valeur. Lors de l'examen des résultats des tests de performance et de valeurs aberrantes, il sera rappelé dans le rapport d'essais les commentaires fournis par les participants sur ces valeurs.

NOTE 2 : Les valeurs inférieures à LQ ou à LQ/3 rendues respectivement égales à LQ/2 et à 0, sont clairement identifiées dans les tableaux présentant les résultats. Elles ne sont pas prises en compte pour l'exploitation statistique des données, c'est-à-dire pour déterminer la valeur assignée, l'écart-type robuste qui peut être utilisé pour les tests de performance (cf. annexe 2, § D), et pour les calculs des intervalles de confiance de répétabilité et de reproductibilité.

Dans le cas de valeurs $< LQ$ conduisant à rapporter les résultats égaux à LQ/2 : les biais sont fournis à titre indicatif.

Dans le cas de valeurs $< LQ/3$ conduisant à rapporter les résultats égaux à 0 : les biais ne sont pas calculés.

NOTE 3 : Dans le cas où la proportion de valeurs $< LQ$ ou $< LQ/3$ pour un essai, et/ou de valeurs exclues par avis d'expert, conduit à disposer de moins de 5 données à exploiter, les estimateurs robustes de la moyenne (valeur assignée) et de l'écart-type des résultats (écart-type robuste) deviennent peu fiables. L'exploitation statistique est menée de façon simplifiée comme décrit en annexe 2, § G.

De même, lorsque la proportion de résultats détectés comme aberrants par le test de Mandel est supérieure à 20 %, si les résultats présentent une distribution avec plusieurs modes ou avec une asymétrie importante, cela peut affecter la fiabilité de la moyenne robuste, et de l'écart-type robuste. Si un tel cas se présente, il sera mentionné dans le rapport. Si deux populations distinctes sont détectées et si la cause est identifiée, le coordonnateur a la possibilité de traiter statistiquement les deux ensembles de résultats séparément, mais dans ce cas le mode d'exploitation statistique des données par population sera fonction du nombre de résultats par population.

3.2. TRAITEMENT DES EVALUATION DE LA CONTRIBUTION DU PRELEVEMENT ET DE L'ANALYSE DANS LA REPETABILITE DE LA MESURE (HORS ACCREDITATION)

Le traitement des données, basé sur le guide EURACHEM/CITAC "Measurement uncertainty arising from sampling", permet par approche robuste, d'évaluer :

- la répétabilité du participant pour ses résultats d'essais,
- et la répétabilité respective du prélèvement et de l'analyse du fait des prélèvements et des analyses en double.

Il peut être alors calculé la contribution de chaque écart-type en % de l'écart-type de répétabilité de la mesure.

3.3. TRAITEMENT DES ESSAIS RELATIFS AUX MESURAGES PAR METHODES AUTOMATIQUES ALTERNATIVES (HORS ACCREDITATION)

Le traitement des données conduira à la détermination du biais de chaque mesure par rapport aux valeurs prises comme « référence » pour le traitement des essais relatifs aux mesurages par méthodes manuelles (statistique de performance).

4. OBSERVATION DES PRATIQUES DES PARTICIPANTS

Les comparaisons interlaboratoires sont un outil important dans la démarche de progrès des organismes de contrôle.

Une dispersion importante est parfois observée sur les résultats des mesurages.

Les écarts de mesurage constatés ne pouvant être expliqués avec les seuls éléments d'information disponibles dans le formulaire de résultats, le Ministère de la Transition Ecologique a jugé nécessaire de disposer d'éléments d'information technique supplémentaires permettant de mieux cerner les points à améliorer dans la connaissance et l'application des méthodes, en procédant à l'observation des pratiques des participants et en appréciant leur connaissance des procédures utilisées ; ceci de façon à favoriser une meilleure dynamique de progrès au sein de chaque organisme.

C'est pourquoi il sera effectué un suivi de la mise en œuvre des normes pendant les essais par des évaluateurs du COFRAC (évaluateurs des essais du domaine des mesures à l'émission de sources fixes) comme précisé dans l'arrêté définissant les modalités d'agrément des laboratoires.

Les observations de la mise en œuvre des méthodes de mesurage pendant les CIL seront réalisées par des évaluateurs externes ou internes à l'Ineris.

Une fiche de synthèse des observations faites lors de la mise en œuvre des méthodes de mesurage sera envoyée à chaque organisme participant. L'objectif est de permettre aux participants, le cas échéant, de mettre en place des actions correctives ou curatives afin d'améliorer la qualité de ses mesurages.

Si les résultats des évaluations de mise en œuvre des mesurages sont pris en compte pour l'interprétation des biais ou dispersion des résultats, ils seront repris de façon anonyme en utilisant les identifiants des laboratoires.

Ces évaluations ne sont pas couvertes par l'accréditation du COFRAC.

Avertissement : Une pratique non conforme peut être détectée par les participants eux-mêmes ou signalée par l'évaluateur lors des observations des pratiques. Si l'une d'elles portant sur la mise en œuvre des mesures est corrigée pendant les essais, cela peut conduire à des résultats différents de ceux qui auraient été obtenus sans cette correction, et améliorer les performances du participant.

Le risque d'impact sur les résultats est accepté, car l'amélioration des pratiques des participants grâce aux CIL est considérée comme un objectif prioritaire. L'échange sur la non-conformité est donc préféré, à sa consignation dans la synthèse des observations sans explication. La non-conformité étant tracée dans la fiche de synthèse des observations, cela ne dispense en outre pas le participant d'effectuer une analyse de l'impact et de l'étendue de la non-conformité.

5. RAPPORT DE LA COMPARAISONS INTERLABORATOIRES

5.1. MODE DE TRANSMISSION DES RESULTATS PAR LES PARTICIPANTS

Voir document « Modalités de participation aux comparaisons interlaboratoires sur banc d'essais 2023 »

5.1.1. Résultats relatifs aux mesurages par méthodes manuelles

Les données à transmettre via l'application comprendront :

- La description des dispositifs de mesurage utilisés :
 - Caractéristiques de la ligne de prélèvement : avec ou sans dérivation, type d'absorbeur utilisé (barboteur avec fritté, impinger...),
 - Filtration : nature du filtre, température de filtration mesurée
 - Nature de la solution d'absorption,
 - Volume de solution d'absorption utilisée,
 - Pour la vapeur d'eau : mode de piégeage retenu (condensation + absorption ou absorption seule),
- Les résultats des mesurages :
 - Les concentrations mesurées,
 - Les résultats des contrôles qualité : blancs de site, rendements d'absorption ; il sera indiqué si les concentrations des blancs de site et celles dans chaque absorbeur lors de la détermination des rendements d'absorption, sont supérieures à la LQ, ou inférieures à la LQ ou à LQ/3 ;
 - Les limites de quantification analytique et les limites de quantification des mesures de concentrations ;
 - Les incertitudes élargies (coefficient d'élargissement $k=2$) relatives pour les analyses et pour les mesures de concentration ;
 - Les gammes analytiques validées par le laboratoire d'analyse.

Les participants veilleront à fournir leurs résultats au format et dans les unités suivantes :

- Pour les concentrations mesurées : en % vol pour la vapeur d'eau et en mg/m_0^3 sur gaz secs pour les autres composés, avec deux décimales,
- Pour les incertitudes élargies relatives de mesure et d'analyse : en % de la mesure, avec une décimale,
- Pour les limites de quantification de mesure : en mg/m_0^3 sur gaz secs, avec deux décimales,
- Pour les limites de quantification analytiques : **en mg de HCl / NH₃ et SO₂** / L de solution de barbotage avec 1 décimale,

- Pour les gammes analytiques validées par le laboratoire d'analyse : en mg de HCl/NH₃ et SO₂ / L de solution de barbotage.
- Pour les blancs de site (le cas échéant) : en mg/m³ sur gaz secs, avec deux décimales,
- Pour les rendements d'absorption (le cas échéant) : en % relatifs, avec 1 décimale.

5.1.2. Option 1 : évaluation de la contribution du prélèvement et de l'analyse dans la répétabilité (hors accréditation)

Pour les participants ayant retenu l'option 1, il sera nécessaire d'analyser 2 fois chaque échantillon dans des conditions de répétabilité, pour l'ensemble des essais, et de calculer les concentrations obtenues avec chaque réplique.

Ainsi 4 résultats de concentration seront fournis pour chaque essais mg/m³ sur gaz secs, avec 2 décimales.

Note : le guide EURACHEM recommande de disposer des résultats d'au moins 8 essais. Si les 4 résultats ne sont pas disponibles pour les 8 essais, il sera procédé au traitement des données. Mais les résultats seront moins robustes.

5.1.3. Option 2 : mesurages par méthodes automatiques (hors accréditation)

Les données à fournir dans le formulaire de résultats comprendront pour les méthodes alternatives :

- La description des dispositifs de mesurage utilisés :
 - Modèle et principe de mesurage des analyseurs,
 - Si l'analyseur mis en œuvre a été ajusté,
 - Caractéristiques des lignes d'échantillonnage et du traitement des gaz,
 - La(les) gamme(s) utilisée(s) et la(les) limite(s) de quantification associée(s),
 - Caractéristiques du dispositif pour ajustage : bouteilles/diluteur, composition et concentration.
- Les résultats des mesurages et contrôles qualité :
 - Les concentrations mesurées pour chaque mesurande pendant les essais, en % volume humide pour la vapeur d'eau et en mg/m³ **sur gaz sec** pour les autres composés, **avec 2 décimales**.

Note : l'attention est attirée sur la nécessité de rendre les résultats sur gaz sec, pour qu'ils puissent être comparés aux valeurs assignées qui seront calculées sur gaz sec.

Dans la zone de commentaires, il devra être précisé, le cas échéant, si des mesures sont inférieures à LQ ou LQ/2 et rendues respectivement égales à LQ/2 et 0.

 - Si un contrôle des dérives a été réalisé.

5.2. RAPPORTS DE SYNTHÈSE

L'Ineris établira :

- Pour la CIL portant sur les mesurages par méthodes manuelles : un rapport d'essais **sous couvert de l'accréditation** pour chaque semaine d'essais, qui sera téléchargeable sur le site internet dédié aux CIL comme décrit dans les modalités de participation aux campagnes de comparaisons interlaboratoires,
- Pour les deux options proposées : les résultats sous forme de tableaux, **non couverts par l'accréditation** seront envoyés à chaque laboratoire individuellement. Ces résultats ne feront pas l'objet de commentaires, ni d'analyse détaillée comme pour les CIL portant sur les mesurages par méthodes manuelles.

5.2.1. Résultats relatifs aux mesurages par méthodes manuelles

Le rapport d'essais fournira :

- Les caractéristiques du banc d'essais et le mode de génération des polluants,
- Le programme suivi,
- La procédure de traitement statistique des résultats : valeurs détectées comme aberrantes ou douteuses, valeurs assignées, statistiques de performance, intervalles de confiance interne et externe,
- Les résultats individuels bruts fournis par les participants, en précisant, le cas échéant, ceux écartés du traitement statistique et la raison pour laquelle ils ont été retirés ;
- Les commentaires des participants relatifs aux valeurs qu'ils considèrent ou supposent comme aberrantes ou non valides,
- Les résultats du traitement statistique des données :
 - Les valeurs prises comme « référence » (valeurs assignées),
 - Les indices de performance de chaque participant par composé et niveau de concentration,
 - Les résultats représentés sur des graphiques,
 - Ainsi que les intervalles de confiance de répétabilité et de reproductibilité de la campagne.
- Les conclusions relatives aux sources d'écarts entre laboratoires et aux points à améliorer.

5.2.2. Option 1 : évaluation de la contribution du prélèvement et de l'analyse dans la répétabilité (hors accréditation)

Les synthèses individuelles de chaque participant présenteront :

- Les résultats individuels bruts fournis par les participants;
- Les contributions relatives de l'analyse et du prélèvement dans la répétabilité de chaque essai réalisé pour les composés retenus, présentées sous forme graphique.

Un exemple de rendu de format de rendu des résultats est présenté en annexe 3.

5.2.3. Option 2 : mesurages par méthodes automatiques (hors accréditation)

Les synthèses individuelles de chaque participant présenteront, pour chaque composé :

- Les résultats individuels bruts fournis par les participants;
- Les valeurs issues de l'exploitation des résultats de mesure par méthodes manuelles prises comme « référence » (valeurs assignées),
- Le biais pour chaque essai,
- Les résultats représentés sur des graphiques.

6. ENQUÊTE DE SATISFACTION

Une enquête de satisfaction sera remise aux participants lors de leur intervention à l'Ineris afin de recueillir « à chaud » leurs avis sur la préparation et sur le déroulement des CIL sur site, afin d'améliorer au besoin leur organisation.

En fin de la campagne d'essais, une enquête de satisfaction portant sur l'ensemble du déroulement des CIL depuis l'inscription jusqu'à la remise du rapport de synthèse, sera mise en ligne sur le site internet des CIL, en même temps que le rapport d'essais de la campagne.

7. PLANNING DES COMPARAISONS INTERLABORATOIRES

1^{er} jour (mardi) :

Arrivée des participants souhaitée entre **9h00** et **13h30** au plus tard :

Accueil des laboratoires

Chaque laboratoire met en place ses équipements de mesurage

Réunion d'ouverture et rappel du programme (14h00)

2^{ème} jour (mercredi) :

Réalisation des blancs de site pour HCl, NH₃ et SO₂ avant les essais,

4 essais de 45 minutes à 1 heure, pour le mesurage simultané des concentrations en HCl, NH₃, SO₂ et vapeur d'eau

3^{ème} jour (jeudi) :

4 essais de 45 minutes à 1 heure, pour le mesurage simultané des concentrations en HCl, NH₃ SO₂ et vapeur d'eau

Réalisation de blancs de site pour HCl, NH₃ et SO₂, à la fin des essais,

Remise des données brutes (formulaire à compléter sur site)

Rangement du matériel et retour des équipes.

8. MODALITÉS D'INSCRIPTION ET PARTICIPATION FINANCIÈRE

Les modalités d'inscription via le site internet de l'Ineris dédié aux CIL organisées par l'Ineris, sont décrites dans le document « Modalités de participation aux comparaisons interlaboratoires sur banc d'essai 2023 ».

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Florence DEL GRATTA	Cécile RAVENTOS	Isaline FRABOULET
QUALITE	Coordonnateur des CIL « Mesures à l'émission sur banc d'essais »	Coordonnateur des CIL « Mesures à l'émission sur banc d'essais »	Responsable de l'unité « Caractérisation des émissions atmosphériques et aqueuses »
VISA			

ANNEXE 1 : Banc d'essais



ANNEXE 2 : Traitement statistique des données de la CIL portant sur les mesures

Les comparaisons interlaboratoires étant réalisées sur des effluents réels, la conséquence est que les valeurs de concentration prises comme « référence » sur lesquelles sont basées les évaluations de la performance des laboratoires en termes de justesse et de fidélité, ne sont pas connues.

La valeur assignée c'est-à-dire la valeur prise comme « référence », doit donc être calculée à partir des valeurs consensuelles des laboratoires participants. Elle est déterminée par analyse robuste des données telle que décrite dans les normes NF ISO 13528 et NF ISO 5725-5.

A- Principe de l'analyse robuste des essais

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

NOTE 1 : Préalablement au traitement statistique des résultats bruts fournis par les laboratoires, un examen des données est effectué et peut toutefois conduire à **écarter des calculs statistiques, des données ou des couples de données brutes (cf. § 3.1)**. Bien que le traitement des données retenu par application de statistiques robustes n'exige pas de repérer les valeurs suspectes ou aberrantes, il est de bonne pratique, comme le précise la norme NF ISO 5725-5, d'appliquer aux données les tests de vérification de cohérence (statistiques h et k de Mandel), de façon à ce que les participants et le coordonnateur des essais, dans une démarche d'amélioration, tirent profit d'une recherche des causes ayant conduit à l'obtention de ces valeurs « isolées » ou « aberrantes ».

NOTE 2 : Les valeurs $< LQ$ ou $< LQ/3$ rendues respectivement égales à $LQ/2$ et à 0, sont clairement identifiées dans les tableaux présentant les résultats. Elles ne sont pas prises en compte pour l'exploitation statistique des données, c'est-à-dire pour déterminer la valeur assignée, l'écart-type robuste (qui peut être utilisé pour les tests de performance (cf. § D)), et pour les calculs des intervalles de confiance de répétabilité et de reproductibilité.

Dans le cas de valeurs $< LQ$ conduisant à rapporter les résultats égaux à $LQ/2$: les biais sont fournis à titre indicatif.

Dans le cas de valeurs $< LQ/3$ conduisant à rapporter les résultats égaux à 0 : les biais ne sont pas calculés.

NOTE 3 : Dans le cas où la proportion de valeurs $< LQ$ ou $< LQ/3$ pour un essai, et/ou de valeurs exclues par avis d'expert, conduit à disposer de moins de 5 données à exploiter, les estimateurs robustes de la moyenne (valeur assignée) et de l'écart-type des résultats (écart-type robuste) deviennent peu fiables. L'exploitation statistique est menée de façon simplifiée comme décrit au § G.

De même, lorsque la proportion d'aberrants est supérieure à 20 %, si les résultats présentent une distribution avec plusieurs modes ou avec une asymétrie importante, cela peut affecter la fiabilité de la moyenne robuste, et de l'écart-type robuste. Si un tel cas se présente, il sera mentionné dans le rapport. Si deux populations distinctes sont détectées et si la cause est identifiée, le coordonnateur a la possibilité de traiter statistiquement les deux ensembles de résultats séparément, mais dans ce cas le mode d'exploitation statistique des données par population sera fonction du nombre de résultats par population.

B- Tests de cohérences

Les tests de cohérence intralaboratoire k et interlaboratoires h (tests de Mandel) décrits dans les normes NF ISO 5725-2 et NF ISO 5725-5 sont appliqués aux résultats des participants afin de détecter d'éventuelles valeurs douteuses ou aberrantes (dans le cas des poussières : test k pour les essais de détermination de la variance intralaboratoire, et test h pour les essais de détermination de la variance intralaboratoire et de détermination la variance interlaboratoires). En cas d'identification de valeurs suspectes, il sera recherché si les commentaires fournis par le laboratoire dans le formulaire de résultats ou les observations pendant la mise en œuvre des méthodes de mesure, permettent d'établir un lien de causalité entre valeur aberrante et par exemple une anomalie ou un dysfonctionnement du dispositif de mesure, un écart d'application à une norme, une erreur de calcul ou de conversion d'unités.

C- Détermination de la valeur assignée

La valeur assignée $x_{pt,j}$ pour chaque composé au niveau de concentration j faisant l'objet d'une CIL, est déterminée conformément aux procédures des normes NF ISO 13528 et NF ISO 5725-5, en appliquant la méthode robuste d'analyse des données.

La valeur assignée $x_{pt,j}$ est prise égale à la moyenne robuste x_j^* au niveau de concentration j, calculée en appliquant l'algorithme A. Les itérations sont répétées jusqu'à ce que la convergence soit assurée c'est à dire que le 3^{ième} chiffre après la virgule de la moyenne robuste et de l'écart-type robuste ne change plus.

D- Test statistique de performance (évaluation d'aptitude)

La performance de chaque laboratoire, peut être évaluée au travers du calcul du biais du laboratoire.

Calcul du biais de la concentration moyenne :

Le biais du laboratoire i pour un essai donné, est l'écart entre la valeur assignée et la concentration moyenne mesurée par le laboratoire.

$$B_{ij} = \overline{x_{ij}} - x_{pt,j}$$

Où :

B_{ij} est le biais exprimé dans la même unité que les résultats des concentrations,

$\overline{x_{ij}}$ est la concentration moyenne mesurée par le laboratoire i au niveau de concentration j,

$x_{pt,j}$ est la valeur assignée pour le niveau de concentration j considéré.

Calcul du biais de la concentration mesurée avec chaque ligne de mesure :

Le biais du laboratoire i pour un essai donné, est l'écart entre la valeur assignée et la concentration mesurée par le laboratoire.

$$B_{ijk} = x_{ijk} - x_{pt,j}^*$$

où :

B_{ijk} est le biais de la concentration mesurée sur la ligne k (k=1 à 2) exprimé dans la même unité que les résultats des concentrations,

x_{ijk} est la concentration mesurée par le laboratoire i au niveau de concentration j, avec la ligne de prélèvement k,

$x_{pt,j}^*$ est la valeur assignée pour le niveau de concentration j considéré ; l'algorithme A est appliqué à l'ensemble des valeurs des participants.

Calcul des biais relatifs

Les essais étant réalisés à plusieurs niveaux de concentration, il est calculé les biais relatifs pour apprécier si les écarts de chaque laboratoire par rapport à la valeur assignée, sont les mêmes aux différents niveaux de concentration.

$$B_{rel,ij} = \frac{B_{ij}}{x_{pt,j}} \times 100 \text{ en \% pour le biais de la concentration moyenne}$$

$$B_{rel,ijk} = \frac{B_{ijk}}{x_{pt,j}^*} \times 100 \text{ en \% pour le biais de la concentration mesurée sur chaque ligne.}$$

Seuils d'avertissement et d'alerte

Les biais du laboratoire sont appréciés au regard de seuils correspondant à un signal d'avertissement ou un signal d'action, calculés à partir de **l'écart-type pour l'évaluation d'aptitude** $\sigma_{pt,j}$.

L'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude $\sigma_{pt,j}$, au niveau de concentration j , peut être déterminé de deux façons :

- A partir des résultats des participants, comme la valeur assignée ; dans ce cas il est pris égal à l'écart-type robuste s_j^* estimé en appliquant l'Algorithme A aux concentrations moyennes des participants ou aux concentrations de chaque ligne, selon que le biais est calculé pour les concentrations moyennes des participants ou pour les concentrations mesurées sur chaque ligne ; cela permet de situer la performance de chaque laboratoire par rapport à la performance moyenne des participants
- A partir d'une valeur fixe $u_{c,ref}$, prise égale, pour chaque composé, à l'incertitude imposée dans la norme décrivant la méthode de référence quand elle existe : cf. tableau 1 au § F ; cette valeur, exprimée sous forme d'incertitude-type relative est notée $u_{c,ref}$; ce traitement des données permet de situer la performance de chaque laboratoire par rapport aux critères d'incertitude normatifs pour mettre davantage en évidence les composés pour lesquels des améliorations ou des corrections sont à apporter.

La seconde option est retenue quand un critère d'incertitude normatif est défini, afin d'évaluer l'aptitude de la méthode de mesurage pour le composé considéré, au regard de ce critère. Toutefois si le nombre de dépassements est trop important, en raison d'un critère d'incertitude trop contraint par rapport à la fidélité et à la justesse de mise en œuvre de la méthode, il peut être difficile pour chaque participant de situer sa performance par rapport à la performance des autres participants. Dans ce cas une présentation des résultats selon la première option peut être ajoutée.

Prise en compte de l'incertitude de la valeur assignée $u(x_{pt,j})$:

Selon la norme NF ISO 13528, si $u(x_{pt,j}) \leq 0,3 \times \sigma_{pt,j}$, alors, l'incertitude de la valeur assignée est considérée comme négligeable et ne nécessite pas d'être incluse dans l'interprétation des résultats de l'essai d'aptitude, c'est-à-dire dans le test statistique de performance.

$u(x_{pt,j})$ est déterminée comme suit : $u(x_{pt,j}) = 1,25 \times s_j / \sqrt{p}$, où q est le nombre de mesures pris en compte.

L'incertitude associée à x_{pt} est fournie pour chaque essai dans le rapport, et il est indiqué si $u(x_{pt})$ est prise en compte dans l'écart-type pour l'évaluation d'aptitude.

Prise en compte de l'écart-type inter-trappes :

La norme NF ISO 13528 prévoit également que soit pris en compte l'écart-type inter-échantillons = l'écart-type inter-trappes S_s , dans l'écart-type pour l'évaluation d'aptitude, lorsque qu'il est supérieur à $0,3 \times \sigma_{pt,j}$, afin de ne pas imputer aux laboratoires le biais lié à la variabilité du banc d'essais. Cet écart-type inter-trappes a été déterminé lors de la validation du banc ayant consisté à vérifier l'homogénéité de la concentration entre les 12 trappes.

La valeur de l'écart-type inter-trappes et l'information sur sa prise en compte ou pas dans l'écart-type pour l'évaluation d'aptitude sont fournies dans le rapport de la campagne d'essais.

Calcul des seuils d'avertissement et d'alerte :

⇒ Si l'écart-type pour l'évaluation d'aptitude $\sigma_{pt,j}$ basé sur la moyenne robuste s_j^*

	$\sigma_{pt,j}$
$u(x_{pt,j}) < 0,3 \times s_j^*$ et $S_s < 0,3 \times s_j^*$	$\sigma_{pt,j} = s_j^*$
$u(x_{pt,j}) > 0,3 \times s_j^*$ et $S_s < 0,3 \times s_j^*$	$\sigma_{pt,j} = \sqrt{(s_j^*)^2 + u(x_{pt,j})^2}$
$u(x_{pt,j}) < 0,3 \times s_j^*$ et $S_s > 0,3 \times s_j^*$	$\sigma_{pt,j} = \sqrt{(s_j^*)^2 + S_s^2}$
$u(x_{pt,j}) > 0,3 \times s_j^*$ et $S_s > 0,3 \times s_j^*$	$\sigma_{pt,j} = \sqrt{(s_j^*)^2 + u(x_{pt,j})^2 + S_s^2}$

⇒ Si l'écart-type pour l'évaluation d'aptitude $\sigma_{pt,j}$ est basé sur l'objectif d'incertitude de mesure $u_{c,ref}$ de la méthode de mesurage du composé considéré

	$\sigma_{pt,j}$
$u(x_{pt,j}) < 0,3 \times u_{c,ref}$ et $S_s < 0,3 \times u_{c,ref}$	$\sigma_{pt,j} = u_{c,ref}$
$u(x_{pt,j}) > 0,3 \times u_{c,ref}$ et $S_s < 0,3 \times u_{c,ref}$	$\sigma_{pt,j} = \sqrt{u_{c,ref}^2 + u(x_{pt,j})^2}$
$u(x_{pt,j}) < 0,3 \times u_{c,ref}$ et $S_s > 0,3 \times u_{c,ref}$	$\sigma_{pt,j} = \sqrt{u_{c,ref}^2 + S_s^2}$
$u(x_{pt,j}) > 0,3 \times u_{c,ref}$ et $S_s > 0,3 \times u_{c,ref}$	$\sigma_{pt,j} = \sqrt{u_{c,ref}^2 + u(x_{pt,j})^2 + S_s^2}$

Déclenchement d'un signal d'avertissement ou d'alerte

Lorsque le biais B_{ij} ou B_{ijk} est :

- $\geq 3,0 \sigma_{pt,j}$ ou $\leq -3,0 \sigma_{pt,j}$ ⇒ le résultat doit être considéré comme donnant lieu à un « signal d'action » ;
- $> 2,0 \sigma_{pt,j}$ ou $< -2,0 \sigma_{pt,j}$ ⇒ le résultat doit être considéré comme donnant lieu à un « signal d'avertissement ».

Une comparaison similaire du biais relatif $B_{rel,ij}$ ou $B_{rel,ijk}$ est effectuée par rapport aux valeurs critiques : si le biais relatif est :

- $> \frac{3 \times 100 \times \sigma_{pt,j}}{x_{pt,j}}$ ou $< \frac{-3 \times 100 \times \sigma_{pt,j}}{x_{pt,j}}$ ⇒ le résultat doit être considéré comme donnant lieu à un « signal d'action » ;

- $> \frac{2 \times 100 \times \sigma_{pt,j}}{x_{pt,j}}$ ou $< \frac{-2 \times 100 \times \sigma_{pt,j}}{x_{pt,j}}$ \Rightarrow le résultat doit être considéré comme donnant lieu à un « signal d'avertissement ».

E- Détermination de la répétabilité sur site de chaque participant

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

NOTE : dans le cas des CIL dans le domaine des mesurages à l'émission de sources fixes :

- Les « individus » correspondent au composé gazeux ou particulaire faisant l'objet de la CIL.
- La norme XP X 43-331 considère que la réalisation de deux déterminations sur le même échantillon par un laboratoire, avec deux équipements conformes aux exigences de performance de la méthode de mesurage peut être considérée comme équivalente au fait de réaliser deux déterminations avec le même échantillon et le même appareil pour l'évaluation de la répétabilité. Cette convention a été également adoptée au niveau européen.

Il est également admis que l'intervalle de confiance de répétabilité peut être déterminé avec des appareils de marques ou modèles différents, dès lors que leurs caractéristiques de performances sont conformes aux critères de performances définis dans la norme de référence décrivant la méthode de mesurage.

Pour chaque niveau de concentration j , l'écart-type relatif de répétabilité sur site $S_{rij,site}$ du laboratoire i est calculé comme suit :

$$S_{rij,site} = \frac{100}{x_{pt,j}} \times \sqrt{\frac{(x_{ij-L1} - x_{ij-L2})^2}{2}}$$

Où :

x_{ij-L1} et x_{ij-L2} sont les concentrations mesurées par le laboratoire i au niveau de concentration j , sur les lignes de mesurage $L1$ et $L2$.

La répétabilité sur site est présentée sous forme de graphes, afin que chaque participant puisse situer sa répétabilité sur site par rapport à celle des autres participants et par rapport à l'écart-type de répétabilité moyenne, et pour visualiser si cette variabilité varie en fonction du niveau de concentration :

- Présentation sur un même graphe, pour chaque essai, de l'écart-type de répétabilité sur site relatif de chaque participant et de l'écart-type de répétabilité moyenne ;
- Présentation pour chaque essai, de la courbe de répartition statistique indiquant la moyenne et l'écart-type de répétabilité sur site de chaque participant.

F- Détermination des intervalles de confiance

F.1 Objectifs d'intervalle de confiance à atteindre

Les directives européennes imposent que les Systèmes de Mesurages Automatiques (AMS) utilisés pour l'autosurveillance des rejets atmosphériques, mesurent au niveau des valeurs limites d'émission (VLE) avec une incertitude élargie associée qui ne dépasse pas 10 % pour le CO, 20 % pour SO₂,....

Il conviendrait que la méthode de référence utilisée par les laboratoires agréés pour étalonner ces AMS sur site, selon la norme européenne NF EN 14181, soit mise en œuvre avec soin pour obtenir une incertitude élargie qui n'excède pas 50 % de l'incertitude requise par les directives pour les AMS. Les demi-intervalles de confiance à atteindre pour les méthodes de référence mises en œuvre par les laboratoires de contrôle, si le principe précédent est appliqué, sont donnés dans le tableau 1.

Le tableau 1 fournit également les critères d'incertitude des normes lorsqu'ils sont définis. Pour certains composés, les normes décrivant les méthodes de mesurage de référence imposent un seuil d'incertitude élargie à respecter, équivalent à 50 % du critère imposé aux AMS, mais pour d'autres, elles imposent un seuil plus élevé lorsque la validation de la méthode de mesurage a montré qu'un critère égal à 50% de celui imposé aux AMS est trop sévère.

Tableau 1 : Seuils d'incertitude élargie pour les AMS et les méthodes de référence

	Incertitudes élargies ou demi-intervalles de confiance imposés aux AMS par la réglementation	Demi-intervalles de confiance de reproductibilité pour les méthodes de référence si pris égaux à 50% de ceux des AMS	Incertitude élargie requise par les normes décrivant les méthodes de référence à la VLE, ou à la valeur de référence (pour O ₂)
O ₂	-	-	± 6 % pour C ≥ 5%vol ±0,3 % vol. pour C ≤ 5%vol (NF EN 14789)
CO ₂	-	-	± 6 % pour C ≥ 5%vol ±0,3 % vol. pour C ≤ 5%vol (XP CEN/TS 17405)
CO	± 10 %	± 5 %	± 6 % (NF EN 15058) pour C ≥ 100 mg/m ³ ± 6 mg/m ³ (NF X 43-551) pour C < 100 mg/m ³
NO _x	± 20 %	± 10 %	± 10 % (NF EN 14792) pour C ≥ 120 mg/m ³ ± 12 mg/m ³ (NF X 43-551) pour C < 120 mg/m ³
COVT	± 30 %	± 15 %	± 15 % (XP X 43-554) pour C ≥ 25 mg/m ³ ± 3,75 mg/m ³ (NF X 43-551) pour C < 25 mg/m ³
CH ₄	-	-	± 15 % (XP X 43-554)
HCl	± 40 %	± 20 %	± 20 % (NF EN 16249) pour C ≥ 5 mg/m ³ ± 1 mg/m ³ (NF X 43-551) pour C < 5 mg/m ³
H ₂ O	-	-	± 20 % (NF EN 14790)
HF	± 40 %	± 20 %	± 30 % pour C ≥ 2 mg/m ³ ± 0,6 mg/m ³ pour C < 2 mg/m ³ (NF CEN/TS 17340)
NH ₃	± 40 %	± 20 %	± 20 % (NF EN ISO 21877) pour C ≥ 8 mg/m ³ ± 1,6 mg/m ³ (NF X 43-551) pour C < 8 mg/m ³
HCl	± 40 %	± 20 %	± 30 % (NF EN 1911) pour C ≥ 5 mg/m ³ ± 1,5 mg/m ³ (NF X 43-551) pour C < 5 mg/m ³
SO ₂	± 20 %	± 10 %	± 20 % (NF EN 14791) pour C ≥ 10 mg/m ³ ± 2 mg/m ³ (NF X 43-551) pour C < 10 mg/m ³
Poussières	± 30 %	± 15 %	± 20 % (NF EN 13284-1) pour C ≥ 5 mg/m ³ ± 1 mg/m ³ (NF X 43-551) pour C < 5 mg/m ³

F.2 Calcul du demi-intervalle de confiance de reproductibilité

La réalisation de deux mesurages par un même laboratoire permet d'obtenir les informations nécessaires à la détermination de la répétabilité. La participation simultanée de plusieurs organismes permet de déterminer la variance de reproductibilité à partir des variances de répétabilité et interlaboratoires. Les variances de répétabilité et interlaboratoires sont déterminées par une estimation robuste en suivant la procédure décrite dans la norme NF ISO 5725-5.

Le demi-intervalle de confiance de reproductibilité est calculé à partir de la variance de reproductibilité, qui caractérise la dispersion maximale entre plusieurs laboratoires mettant en œuvre la même méthode de mesurage, en intégrant à la fois la variabilité interne à chaque laboratoire et la variabilité entre laboratoires.

Pour chaque essai au niveau de concentration j , la variance de reproductibilité S_{Rj}^2 est égale à la somme de la variance de répétabilité S_{rj}^2 et de la variance interlaboratoires S_{Lj}^2 .

Variance de répétabilité S_{rj}^2

La variance de répétabilité est calculée en appliquant « l'algorithme S » aux résultats des laboratoires, comme décrit au §6.3 de la norme NF ISO 5725-5.

$$S_{rj}^2 = \frac{(w_j^*)^2}{2}$$

où : w_j^* est l'étendue robuste au niveau de concentration j , obtenue par application de « l'algorithme S » aux concentrations moyennes obtenues lors des essais de détermination de la variance intralaboratoire, exprimée dans les mêmes unités que les concentrations.

Le demi-intervalle de confiance de répétabilité I_{crj} est obtenu comme suit :

$$\frac{1}{2} I_{crj} = \pm t_{1-\frac{\alpha}{2}} \times S_{rj}$$

Avec :

- S_{rj} et I_{crj} exprimés dans les mêmes unités que les concentrations.
- $t_{1-\frac{\alpha}{2}}$: fractile d'ordre $(1 - \frac{\alpha}{2})$ de la loi de Student à $(v=p-1)$ degrés de liberté ; on prendra $\alpha=0,05$ pour un intervalle de confiance de 95 %.

Variance interlaboratoires S_{Lj}^2 :

La variance interlaboratoires, S_{Lj}^2 , exprimée dans les mêmes unités que les concentrations, est égale à :

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

Avec :

- S_{dj} : écart-type des moyennes des laboratoires au niveau de concentration j ; L'estimation robuste de $\frac{S_{dj}^2}{n_j}$ est donnée par l'écart-type robuste S_j^{*2} par application de l'algorithme A aux concentrations mesurées lors des essais de détermination de la variance interlaboratoires.
- n_{ij} est le nombre de mesurages en parallèle de chaque laboratoire i au niveau de concentration j .

$$\overline{n_j} = \frac{1}{p-1} \left[\sum_{i=1}^p n_{ij} - \frac{\sum_{i=1}^p n_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p n_{ij}} \right]$$

Variance de reproductibilité :

La variance de reproductibilité S_{Rj}^2 et le demi-intervalle de confiance de reproductibilité $\frac{1}{2} I_{CRj}$ au niveau de concentration j sont donnés par les équations qui suivent :

$S_{Rj}^2 = S_{rj}^2 + S_{Lj}^2$ et $\frac{1}{2} I_{CRj} = \pm t_{1-\frac{\alpha}{2}} \times S_{Rj}$ avec I_{CRj} exprimés dans les mêmes unités que les concentrations.

$\frac{1}{2} I_{CRj,rel} = \frac{I_{CRj}}{x_j} \times 100$ en % relatifs.

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

G- Cas où le nombre de données exploité est inférieur à 5

Dans le cas où pour un essai, les valeurs exclues de l'exploitation statistique des données, soit sur avis d'expert, soit en raison de valeurs $< LQ$ ou $< LQ/2$, conduisent à disposer de moins de 5 données à exploiter, les estimateurs de la moyenne et de l'écart-type des résultats par analyse robuste deviennent peu fiables.

L'exploitation statistique des données est alors menée de façon « simplifiée », comme décrit ci-après.

Valeur assignée, estimation de la dispersion des résultats, incertitude associée à la valeur assignée

- La valeur assignée est prise égale à la médiane des x_i données ($i=2$ à p) :

$$x_{pt} = \text{Med}(x)$$

- La variabilité des mesures sera appréciée en calculant l'écart absolu médian pondéré MADe comme suit :

$$MADe = 1,483 \times \text{Med}(|x_i - \text{Med}(x)|)_{i=1 \text{ à } p}$$

- L'incertitude associée à la valeur assignée est égale à :

$$u(x_{pt}) = 1,25 \times MADe / \sqrt{p}$$

Statistique de performance

- Dans le cas de valeurs $< LQ/2$ conduisant à rapporter les résultats égaux à 0 : les biais ne sont pas calculés.
- Dans le cas de valeurs $< LQ$ conduisant à rapporter les résultats égaux à $LQ/2$: les biais sont fournis à titre indicatif.
- Les biais ne sont pas comparés à des seuils d'alerte ou d'avertissement.
- Les laboratoires sont classés par ordre de biais croissant.

Intervalle de confiance de répétabilité et de reproductibilité

Les demi-intervalles de répétabilité et de reproductibilité sont estimés comme décrit au § F mais en remplaçant l'étendue robuste dans le calcul de S_{rj} par la médiane des étendues $\text{Med}(w)$.

Variance de répétabilité au niveau de concentration j : $S_{rj}^2 = \frac{\text{Med}(w)^2}{2}$

Variance de répétabilité interlaboratoires au niveau de concentration j : $S_{Lj}^2 = MADe^2 - \frac{S_{rj}^2}{2}$

Variance de reproductibilité au niveau de concentration j : $S_{Rj}^2 = S_{rj}^2 + S_{Lj}^2$

H - Utilisation des résultats

Les résultats issus de la CIL peuvent être exploités de la façon suivante :

	Evaluation d'aptitude des participants	Evaluation de la mise en œuvre des mesurages	Incertitude de mesure de la méthode de mesurage	Performance de la méthode
Répétabilité sur site	X			
Biais	X			
Tests de cohérence de Mandel	X			
Intervalles de confiance de répétabilité				X
Intervalle de confiance de reproductibilité			X	X
Résultats des contrôles qualité*		X		
Observations des pratiques		X		

Annexe 3

Exemple de présentation des résultats issus pour l'évaluation de la contribution du prélèvement et de l'analyse dans la répétabilité de la mesure

Participant : xxxxxx
Semaine de CIL xx-2022

Date : xx/xx/2022
Référence MIV-208043-xxxxx

Contribution du prélèvement et de l'analyse dans la variabilité de la mesure de HCl

Mesures pour chaque ligne et chaque réplicat ; moyennes robustes de la CIL - (mg/m_0^3)

	Ligne 1		Ligne 2		Valeur assignée
	Mesure 1.1	Mesure 1.2	Mesure 2.1	Mesure 2.2	
Essai 1	2,47	2,48	2,49	2,5	2,40
Essai 2	5,29	5,47	5,1	5	5,50
Essai 3	10,94	11,07	11,09	11,51	10,23
Essai 4	3,35	3,43	3,17	3,18	2,66
Essai 5	3,28	3,3	2,89	2,92	3,40
Essai 6	4,87	4,79	5,28	5,31	4,36
Essai 7	9,81	9,45	9,77	9,44	6,81
Essai 8	18,2	17,64	16,65	17,03	16,38

Valeur assignée = moyenne robuste de la CIL

Contributions moyennes du prélèvement et de l'analyse dans la répétabilité de la mesure, en moyenne pour les 8 essais

Nombre d'essais	8		
Moyenne des mesures des 8 essais ($\text{mg}/\text{m}_0^3 \text{ sec}$)	6,63		
Etendue des moyennes robustes ($\text{mg}/\text{m}_0^3 \text{ sec}$)	2,4 - 16,4		
Etendue des mesures ($\text{mg}/\text{m}_0^3 \text{ sec}$)	2,5 - 18,2		
Ecart-type total (répétabilité moyenne et variabilité entre essais) ($\text{mg}/\text{m}_0^3 \text{ sec}$)	4,64		
Ecart-type de répétabilité ($\text{mg}/\text{m}_0^3 \text{ sec}$)	Prélèvement	+ Analyse	⇒ Mesure
	0,25	0,16	0,30
Contribution à la variance de la mesure (%)	70,4	29,6	

