



Campagne comparative 2011

RAPPORT FINAL

sur mandat de la
Société suisse des responsables de l'hygiène de l'air Cercl'Air
en collaboration avec
l'Office fédéral de Métrologie METAS
et avec l'aide de
l'Office fédéral de l'environnement OFEV

Rapport N° 20111219

Auteurs :

Jürg Brunner, chef de laboratoire

Noël Rederlechner, collaborateur scientifique

Zurich, Décembre 2011

Département de la santé et de l'environnement



Impressum

Éditeur

Ville de Zurich

Protection de l'environnement et de santé Zurich UGZ

Section Environnement

Laboratoire technique

Walchestrasse 31

Case postale 3251

8021 Zurich

Traitement spécialisé

Jürg Brunner

Noël Rederlechner

Markus Scheller

Thomas von Allmen

Nina Meyer

Traduction

William Baehler

TABLE DES MATIÈRES

Préface	1
1 Résumé	2
2 Introduction	2
3 Définitions	3
4 Méthode expérimentale	6
5 Considérations relatives aux incertitudes	11
6 Résultats	14
7 Évolution des campagnes comparatives de contrôle des stations fixes	34
8 Singularités	35
9 Littérature.....	40
Annexe.....	42

Préface

La loi fédérale sur la protection de l'environnement impose à la Confédération et aux cantons de procéder à des relevés de la pollution et d'évaluer l'effet des mesures de lutte contre celle-ci. Selon cette tâche légale, le but le plus important de cette surveillance est d'obtenir des mesures des immissions fiables tant à l'échelon fédéral qu'à l'échelon local. Les valeurs mesurées sont comparées avec les valeurs limites de l'Ordonnance fédérale sur la protection de l'air (OPair). Pour qu'une telle comparaison soit possible et suffisamment fiable, les résultats doivent être de bonne qualité et cette qualité doit être garantie sur le long terme. Les campagnes comparatives et les comparaisons de mesures constituent des éléments importants de l'assurance qualité.

En Suisse, des campagnes comparatives de contrôle des stations fixes et des campagnes comparatives de contrôle des stations mobiles sont régulièrement réalisées depuis 1988. Cependant, en raison d'une diminution progressive des stations mobiles de mesure il était devenu de plus en plus difficile d'obtenir un collectif représentatif permettant un traitement statistique satisfaisant. Depuis la campagne comparative 2007, il a été tenu compte de cette situation nouvelle en réalisant une comparaison des analyses de l'air extérieur réalisées durant plusieurs jours. Cette procédure a été reprise lors de la campagne 2011.

Le présent rapport traite des résultats des calibrations et des comparaisons de mesures de 21 stations et documente ainsi l'état actuel de la qualité des mesures d'immissions suisses.

Groupe de travail Cercl'Air "Assurance de qualité des mesures d'immissions"

1 Résumé

Une campagne comparative des mesures d'immissions a été a nouveau réalisée entre avril et septembre 2011. Des contrôles de cette nature sont effectués régulièrement depuis 1988 au moyen de mélanges de gaz étalons et sont complétés selon un tournus par des mesures parallèles. Ces comparaisons ont pour buts de documenter l'état actuel de la qualité de la mesure des immissions, d'éliminer les problèmes identifiés et d'assurer une amélioration constante de la qualité des données.

De la même manière que durant la campagne 2007, des mesures de gaz de concentration inconnue des participants ainsi que des mesures comparatives ont été entreprises. Cette procédure a permis d'examiner le fonctionnement des stations de mesure en situation réelle.

Les résultats des mesures ont confirmé le haut niveau de précision des mesures d'immissions des services techniques suisses. Depuis les premières campagnes comparatives à la fin des années 80, la qualité des mesures d'immissions pour tous les polluants s'est significativement et constamment améliorée.

Le développement des procédures, les nouveaux appareils et méthodes de mesures peuvent donner lieu à de nouveaux problèmes d'erreurs de mesure. Des problèmes d'équipements ou des dysfonctionnements peuvent survenir malgré tous les efforts. Les campagnes comparatives permettent ainsi d'identifier certains de ces problèmes.

2 Introduction

Après la campagne 2007, la société suisse des responsables de l'hygiène de l'air "Cercl'Air" a à nouveau chargé le service de protection de l'environnement et de la santé de la ville de Zurich (UGZ) d'organiser la campagne comparative 2011. Cette campagne avait pour but de déterminer la traçabilité des résultats et leur raccordement aux étalons nationaux, ainsi que d'identifier des déviations systématiques éventuelles d'appareils d'analyse et/ou de systèmes de calibrage.

Durant l'été 2011, des comparaisons de mélanges gazeux et mesures comparatives de l'air extérieur ont été réalisées à l'emplacement de 21 stations de mesures des réseaux communaux, cantonaux et fédéraux. Cette procédure avait l'avantage de permettre de tester les appareils d'analyses et les mesures d'immissions dans leurs conditions d'engagement réelles. Cette procédure se terminant par des mesures comparatives de l'air extérieur présentait le léger désavantage de se dérouler sur une assez longue période.

Lorsqu'ils n'étaient pas accompagnés d'un certificat du fournisseur, les étalons de transfert utilisés ont été comparés avant et après la campagne avec les étalons nationaux.

3 Définitions

Étalon

Mesure matérialisée, appareil de mesure, matériau de référence ou système de mesure destiné à définir, réaliser, conserver ou reproduire une unité ou une ou plusieurs valeurs d'une grandeur pour servir de référence.

Étalon de référence

Étalon, en général de la plus haute qualité métrologique disponible en un lieu donné ou dans une organisation donnée, dont dérivent les mesurages qui y sont faits.

Étalon de travail

Étalon, calibré au moyen de l'étalon de référence, qui est utilisé couramment pour étalonner ou contrôler des appareils de mesure (jusqu'ici étalon de transfert ou étalon voyageur).

Étalon voyageur

Étalon, parfois de construction spéciale, destiné au transport en des lieux différents.

Appareil de référence

L'appareil de référence est l'analyseur servant au suivi de la grandeur mesurée indépendamment de l'étalon voyageur. Il permet d'indiquer à l'appareil d'analyse testé la grandeur mesurée.

Appareil d'analyse

On désigne par ce terme l'analyseur à tester. Celui-ci se trouve dans la station de mesure et est étalonné au moyen de l'étalon de référence.

Facteur de campagne de comparaison (RKF)

Facteur définissant la relation entre la valeur mesurée par l'appareil d'analyse et la valeur étalon de la grandeur examinée X:

$$RKF = \frac{X^{\text{appareil_d'analyse}}}{X^{\text{Étalon}}}$$

Valeur moyenne (arithmétique)

La moyenne arithmétique \bar{x} est obtenue par division de la somme des valeurs individuelles indépendantes x_i d'une grandeur mesurée x par le nombre n de valeurs individuelles:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i$$

Incertitude de mesure

Paramètre caractérisant la dispersion des résultats qui peut être raisonnablement attribuée à la grandeur mesurée.

Remarques

- Le paramètre peut par exemple être une déviation standard (ou un multiple donné), ou la moitié de l'intervalle à un niveau de confiance défini.
- L'incertitude de mesure comporte en général plusieurs composants. Certains de ces composants peuvent être déterminés à partir de la distribution statistique des données mesurées et décrits par des déviations standard empiriques. D'autres, qui peuvent également être décrits par des déviations standard, sont déterminés par des distributions vraisemblables acceptées qui se basent sur l'expérience ou d'autres informations.
- Il est supposé que le résultat de mesure est la meilleure estimation de la valeur de la grandeur mesurée et que tous les composants de l'incertitude qui contribuent à la dispersion des résultats sont pris en compte, y compris ceux provenant d'effets systématiques tels que ceux dus aux corrections et aux étalons de référence.

Déviation standard des mesures d'un laboratoire (empirique)

Pour une série de n_j mesures de la même grandeur réalisées par un laboratoire j , la déviation standard s_j caractérise la dispersion des résultats et se calcule selon:

$$s_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_j} (x_{i,j} - \bar{x}_j)^2}{n_j - 1}}$$

avec $x_{i,j}$ valeur de la $i^{\text{ème}}$ mesure et \bar{x}_j moyenne arithmétique des n_j mesures.

Déviation standard de répétabilité

La déviation standard de répétitivité décrit la dispersion des mesures réalisées dans des conditions reproductibles et est définie par:

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^p [(n_j - 1) \cdot s_j^2]}{\left(\sum_{j=1}^p n_j\right) - p}}$$

avec p le nombre de laboratoires participants. Si pour tous les p laboratoires participants on dispose du même nombre de valeurs mesurées

$$n = n_1 = \dots = n_j = \dots = n_p$$

Le calcul de la déviation standard de répétitivité s_r se simplifie en

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^p s_j^2}{p}}$$

Déviatiion standard inter laboratoires

La déviatiion standard entre les p participants à la campagne comparative est définie par:

$$s_L = \sqrt{\frac{\frac{1}{p-1} \cdot \left[\sum_{j=1}^p n_j \cdot (\bar{x}_j - \bar{X})^2 \right] - s_r^2}{\bar{N}}}$$

avec \bar{X} moyenne pondérée des p moyennes \bar{x} des laboratoires:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{j=1}^p n_j \cdot \bar{x}_j}{\sum_{j=1}^p n_j}$$

Si on utilise pour tous les p participants le même nombre de valeurs mesurées pour les calculs:

$$n = n_1 = \dots = n_j = \dots = n_p$$

le calcul de la moyenne générale \bar{X} se simplifie:

$$\bar{X} = \frac{1}{p} \cdot \sum_{j=1}^p \bar{x}_j$$

\bar{N} est défini comme:

$$\bar{N} = \frac{1}{p-1} \cdot \left(\sum_{j=1}^p n_j - \frac{\sum_{j=1}^p n_j^2}{\sum_{j=1}^p n_j} \right)$$

Avec $n = n_1 = \dots = n_j = \dots = n_p$

$$\bar{N} = n$$

Déviatiion standard de la comparaison

La déviatiion standard de la comparaison est définie comme:

$$s_R = \sqrt{s_r^2 + s_L^2}$$

4 Méthode expérimentale

Une campagne comparative des mesures d'immissions a été a nouveau réalisée entre mi-avril et mi-septembre 2011 à l'emplacement de 21 stations de mesures des réseaux communaux, cantonaux et fédéraux. Le début des mesures commençait généralement le mercredi. Après la mise en service et le conditionnement des appareils (période de chauffage), les appareils de référence étaient étalonné à l'aide des étalons de référence (monoxyde d'azote et ozone).

Le jeudi était dévolu aux tests avec des mélanges de gaz étalons certifiés. Le mélange gazeux de l'étalon de référence était distribué simultanément à l'appareil de référence et à l'appareil d'analyse à contrôler. À la suite de ces tests, les deux appareils analysaient parallèlement l'air extérieur jusqu'au démontage de l'installation de contrôle, le mercredi suivant. Pour ces analyses, les deux appareils prélevaient l'air au même endroit.

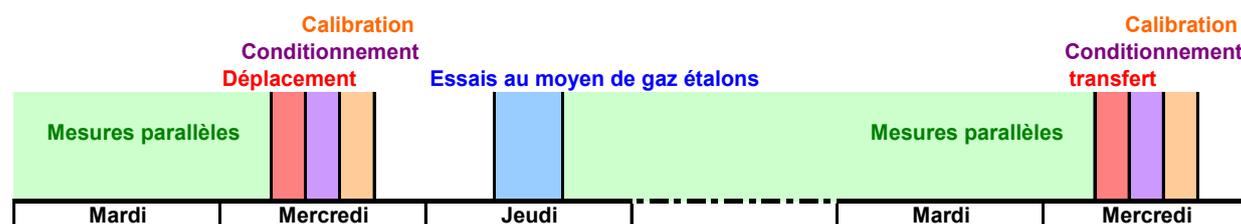


Fig. 1 Déroulement de la campagnes comparatives à une station fixes

4.1 Construction de la station de mesures de référence

Le véhicule destiné à cette campagne comparative a été construit sur des bases nouvelles et disposait de toutes les fonctionnalités d'une station normale de mesure des immissions selon la recommandation de l'OFEV [1, 2]. En complément aux appareils de mesures des immissions, les étalons de référence destinés aux tests avec des mélanges de gaz étalons certifiés ont été intégrés au véhicule. Seuls des appareils de la dernière génération ont été utilisés.

Dès le début de la campagne comparative, le fonctionnement sans faille de tous les équipements a été soigneusement vérifié.

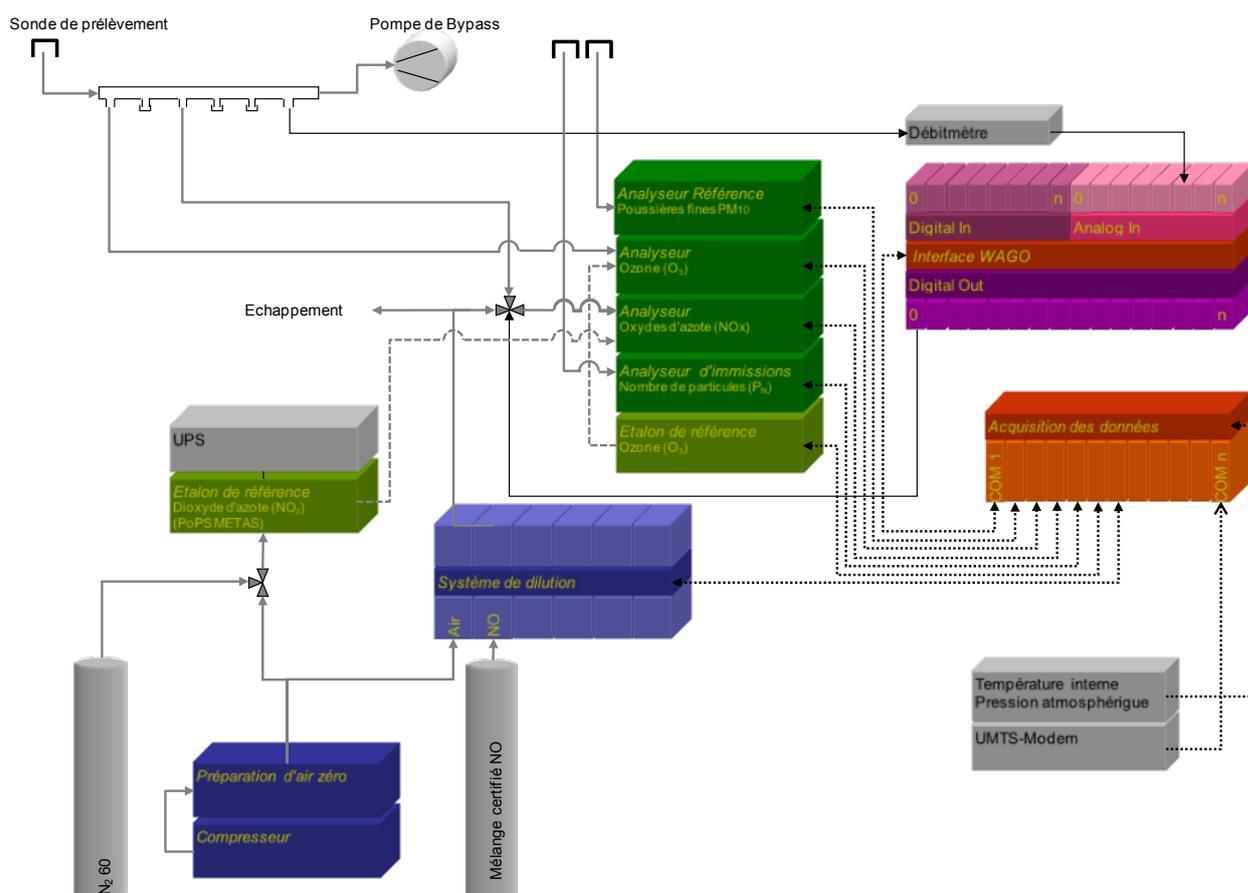


Fig. 2 Schéma de la station de mesures de référence de la campagne comparative des mesures d'immissions Cercl'Air 2011

4.2 Analyseurs de référence

Les appareils suivants ont été utilisés:

Tab. 1 Analyseurs de référence utilisés

Paramètre	Type d'appareil	N° de série	Année
Ozone	Horiba APOA 370 CE	G0100U7S	2006
Oxydes d'azote	Horiba APNA 370 CE	G0300L0L V1LSRUCU	2006 2008
Poussières fines PM10	Digitel HVS DHA-80	1211	2009
Compteur de particules	TSI CPC 3775	70745239	2007

4.3 Comparaisons à l'aide de mélanges de gaz

A l'exception des oxydes d'azote, les comparaisons réalisées à l'aide de mélanges de gaz ont été effectuées à au moins deux niveaux de concentration qui peuvent être observés dans les emplacements de mesure les plus pollués

Les mélanges gazeux ont été produits directement dans la station de référence au moyen des étalons de référence respectifs et conduits au moyen de conduites en PFA dans les appareils à tester. En ce qui concerne l'ozone, la perte due à la longueur du tuyau a été déterminée en faisant recirculer le gaz dans l'appareil de contrôle et il en a été tenu compte dans le calcul. Pour chaque paramètre on utilisait toujours la même conduite.

Dix valeurs moyennes d'une minute servaient chaque fois à l'établissement des valeurs moyennes utilisées pour la détermination des résultats des comparaisons. Ces valeurs étaient enregistrées dans la station de référence et dans la station à tester.

Monoxyde d'azote

Les mélanges gazeux étaient produits sur place au moyen de mélanges de gaz certifiés [4] dans une installation de dilution dynamique calibrée [3]. Trois niveaux de concentration (zéro et 2 concentrations) échelonnés dans le temps étaient fournis à l'appareil à tester et à l'appareil de référence.

Tab. 2 Étalon de référence du monoxyde d'azote

Appareil	Type/Fabriquant	N° de série	Année	Remarque
Fabrication d'air zéro	Tecan Zero 001	5704	1987	Mod. UGZ 2000
Diluteur dynamique	Bronkhorst E-7402	M4201816F	2004	
Mélange gazeux NO (50 µmol/mol)	Carbagas	Cylindre 3737	2011	50 µmol/mol NO ₂ < 1%

Le facteur de campagne de comparaison (RKF) est défini comme la pente d'une régression linéaire passant par zéro des données mesurées par l'appareil à tester et par l'appareil de référence après soustraction du zéro de ces données mesurées.

$$NO_{Conc. i}^{Appareil\ de\ référence} = \overline{NO}_{Conc. i}^{Appareil\ de\ référence} - \overline{NO}_{Valeur\ zéro}^{Appareil\ de\ référence}$$

$$NO_{Conc. i}^{Appareil\ à\ tester} = \overline{NO}_{Conc. i}^{Appareil\ à\ tester} - \overline{NO}_{Valeur\ zéro}^{Appareil\ à\ tester}$$

$$NO_{Appareil\ à\ tester} = RKF \cdot NO^{Etalon\ de\ référence}$$

$$NO_{Appareil\ de\ référence} = RKF \cdot NO^{Etalon\ de\ référence}$$

Dioxyde d'azote

Le mélange gazeux de NO₂ a été introduit directement à une concentration de 48.3 nmol/mol dans l'appareil de référence et dans l'appareil à tester. Pour la première fois, le prototype d'un système à perméation mobile de haute précision (tube à perméation NO₂) appartenant au METAS a également été utilisé. On a veillé à ce que toute la campagne de comparaison se déroule sans coupure de courant électrique ni d'approvisionnement de gaz de manière à ce que l'appareil soit en état de marche sans interruption.

Tab. 3 Étalon de référence du dioxyde d'azote

Appareil	Type/Fabriquant	N° de série	Année
Système à perméation NO ₂	Inetronic / METAS PoPS	Prototype	2011

Pour calculer le facteur de campagne de comparaison (RKF) on a utilisé les données de mesures de l'appareil à tester et de l'appareil de référence après soustraction de leurs valeurs zéro. L'appareil à tester et de l'appareil de référence ont tout d'abord été comparés par rapport à l'étalon de référence (*RKF 1*):

$$RKF\ 1 = \frac{\overline{NO_2}^{\text{Appareil à tester, Comparaison à l'aide de gaz}} - \overline{NO_2}^{\text{Appareil à tester, Valeur zéro}}}{\overline{NO_2}^{\text{Etalon de référence}}}$$

En raison des différences systématiques entre l'appareil à tester et l'étalon de référence, de même qu'entre l'appareil de référence et l'étalon de référence, il a été procédé à la comparaison de l'appareil à tester et de l'appareil de référence (*RKF 2*):

$$RKF\ 2 = \frac{\overline{NO_2}^{\text{Appareil à tester, Comparaison à l'aide de gaz}} - \overline{NO_2}^{\text{Appareil à tester, Valeur zéro}}}{\overline{NO_2}^{\text{Appareil de référence, Comparaison à l'aide de gaz}} - \overline{NO_2}^{\text{Appareil de référence, Valeur zéro}}}$$

Ozone

La campagne de comparaison de gaz a été réalisée au moyen d'un étalon de référence ozone avec une partie analyseur [5] étalonné au METAS. Cinq concentrations ont été utilisées (zéro et 4 concentrations d'ozone dans le domaine de 22 – 110 nmol/mol).

Tab. 4 Étalon de référence ozone

Appareil	Type/Fabriquant	N° de série	Année
Étalon de référence ozone	Horiba APOA 370 CE OZGU	CHTTF316	2009

Le facteur de campagne de comparaison (RKF) est défini comme la pente d'une régression linéaire passant par zéro des données mesurées par l'appareil à tester et par l'appareil de référence après soustraction du zéro de ces données mesurées.

$$O_3^{\text{Appareil de référence}} = \overline{O_3}^{\text{Appareil de référence}} - \overline{O_3}^{\text{Appareil de référence}}$$

$$O_3^{\text{Appareil à tester}} = \overline{O_3}^{\text{Appareil à tester}} - \overline{O_3}^{\text{Appareil à tester}}$$

$$O_3^{\text{Appareil à tester}} = RKF \cdot O_3^{\text{Etalon de référence}}$$

$$O_3^{\text{Appareil de référence}} = RKF \cdot O_3^{\text{Etalon de référence}}$$

À la fin de la campagne de comparaisons le fonctionnement de l'étalon de référence a été contrôlé par comparaison avec deux étalons de transfert.

4.4 Mesure du débit du Digitel HVS

Le contrôle du débit a été réalisé à l'aide d'un compteur à turbine à roue radiale [6]. Le débit de gaz a été déterminé en tenant compte de la pression actuelle et des conditions de température annuelles moyennes (conditions de mesure M) appliquées par chacun des services participants (conditions de référence B).

$$\dot{V}_{(T_B, p_B)} = \frac{V}{t} \cdot \frac{T_B \cdot p_M}{p_B \cdot T_M}$$

4.5 Incertitude de l'étalon de référence utilisé

Tous les étalons de référence peuvent être comparés à des étalons nationaux [3-7].

Tab. 5 Étendue des incertitudes des moyens de calibration et des étalons de référence (k=2)

Appareils, équipements	Donnée	Incertitude élargie
Inetronic PoPS (Dioxyde d'azote)	48.3 nmol/mol	± 0.7 nmol/mol
Horiba APOA 370 CE OZGU (Ozone)	25 nmol/mol	± 2.5 nmol/mol
	50 nmol/mol	± 3.1 nmol/mol
	75 nmol/mol	± 4.0 nmol/mol
	100 nmol/mol	± 4.9 nmol/mol
Carbagas (Monoxyde d'azote)	50 µmol/mol	± 1.1%
Régulateur de débit massique Bronkhorst M4201816G	6015.2 Nml/min	± 36.0 Nml/min
Régulateur de débit massique Bronkhorst M4201816H	20.04 Nml/min	± 0.18 Nml/min
Régulateur de débit massique Bronkhorst M4201816H	40.14 Nml/min	± 0.28 Nml/min
Compteur de gaz à turbine radiale GWF G25	Lecture	± 0.2%

4.6 Mesures comparatives d'air extérieur

Pour les mesures comparatives des polluants gazeux, les échantillons de la station de référence et de la station à tester ont été introduits parallèlement. Un capteur de flux surveillait le temps de transit (<3 s) dans la longue sonde de la station de référence.

Pour des raisons techniques, les échantillons de poussières fines PM10 et le comptage des particules de la station de référence et ceux de la station à tester n'ont pu être effectués au même endroit. Dans le cas normal, la distance entre les échantillons était d'environ 5 m.

Lors de la mesure du nombre de particules à l'aide de l'appareil de référence (TSI CPC 3775), il a été volontairement renoncé à un système de dilution généralement utilisé. L'appareil de référence fonctionnait avec le flux d'échantillonnage élevé et la ligne de prélèvement a été conduite par le plus court chemin directement à travers le toit de la station de référence.

L'appareil de référence a été comparé avec l'étalon national avant et après la campagne et ceci dans les 2 modes de mesure (comptage individuel et mode de dispersion de la lumière) [8, 9].

Le traitement des données pour les paramètres gazeux a été effectué sur la base des données semi-horaires épurées et pour les poussières fines PM10 sur la base des moyennes journalières selon:

$$X_{\text{Appareil à tester}} = b \cdot X_{\text{Appareil de référence}} + a$$

5 Considérations relatives aux incertitudes

5.1 Mesures de gaz de concentration inconnue des participants

Lors de toutes les mesures de gaz de concentration inconnue des participants, on a tenté de présenter les résultats accompagnés de l'incertitude de mesure. Dans le cas des facteurs de campagne de comparaison (voir Fig. 3) il s'agit d'une évaluation de l'incertitude de mesure combinée tenant compte du calcul du facteur de campagne de comparaison (pente de la droite de régression b), ainsi que des incertitudes de l'étalon de référence et de l'étalon utilisé pour la calibration de l'appareil à tester.

$$u_{RKF} = \sqrt{u_b^2 + u_{\text{Etalon de référence}}^2 + u_{\text{Etalon, Appareil à tester}}^2}$$

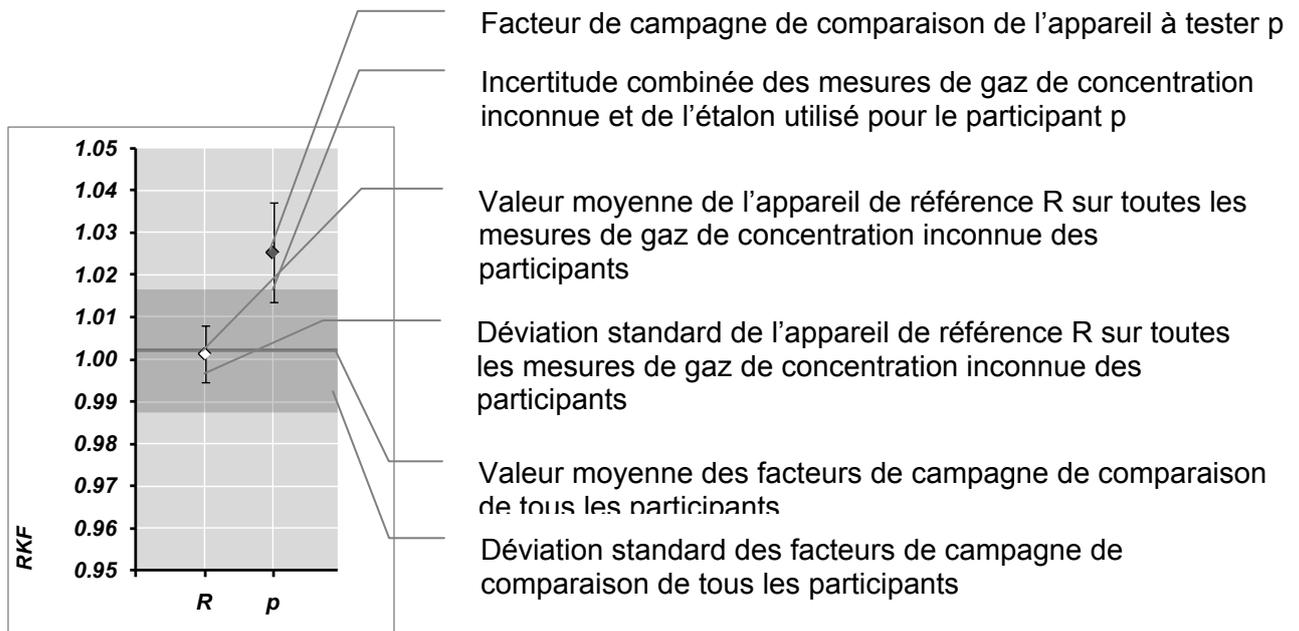


Fig. 3 Schéma explicatif de la représentation graphique des facteurs de campagne de comparaison

L'incertitude sur le point zéro est équivalente à celle résultant de la combinaison de la déviation standard de l'évaluation des données de l'appareil à tester et d'une incertitude empirique d'une mesure du point zéro ($u_{Zéro} = 0.5 \text{ nmol/mol}$), et pour l'appareil de référence la déviation standard du point zéro de toutes les mesures de gaz de concentration inconnue des participants.

$$u_{\text{Point zéro}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} + u_{Zéro}^2}$$

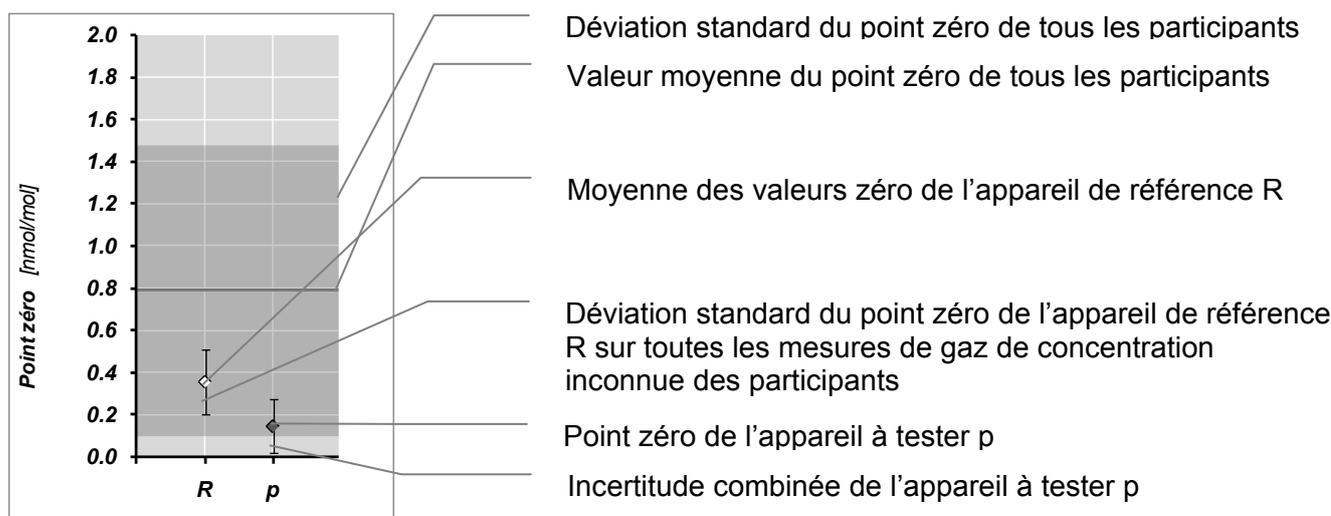


Fig. 4 Schéma explicatif de la représentation graphique du point zéro

5.2 Comparaisons des analyses de l'air extérieur

Les mesures de comparaison ont été évaluées sur la base des moyennes semi-horaires à l'aide d'un calcul de régression linéaire.

$$X_{\text{Appareil à tester}} = b \cdot X_{\text{Appareil de référence}} + a$$

$$\text{Coefficient de détermination } r^2$$

L'incertitude sur la pente b est une estimation de l'incertitude combinée comportant d'une part une contribution de la différence de l'appareil à tester par rapport à la valeur limite à court terme KGW (si elle existe) sur la base d'une régression linéaire des mesures comparatives et, d'autre part, d'une contribution des incertitudes de l'étalon de référence et de l'étalon utilisé pour la calibration de l'appareil à tester.

$$u_b = \sqrt{\left(\frac{(KGW - (b \cdot KGW + a))}{KGW}\right)^2 + u_{\text{Etalon de référence, Appareil de référence}}^2 + u_{\text{Etalon, Appareil à tester}}^2}$$

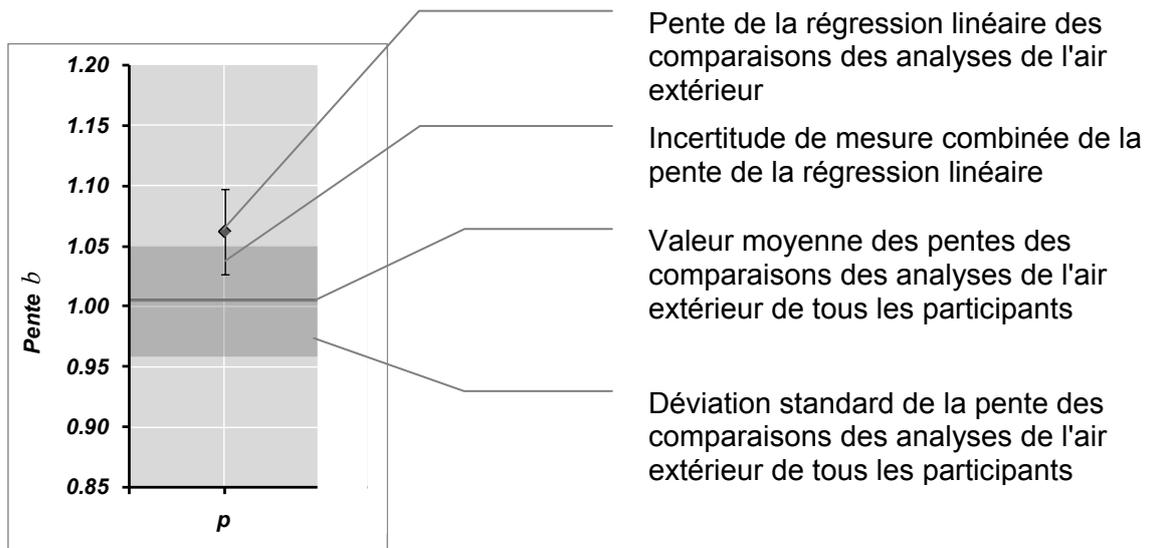


Fig. 5 Schéma explicatif de la représentation graphique des pentes des comparaisons des analyses de l'air extérieur.

L'incertitude concernant le point où la droite coupe l'axe es t une incertitude combinée avec une contribution du calcul de la régression des mesures de comparaison et une contribution de l'incertitude estimée des points zéro de l'appareil de référence et de l'appareil à tester.

$$u_a = \sqrt{(u_{a, \text{Régression}})^2 + 2 \cdot (u_{\text{Zéro}})^2}$$

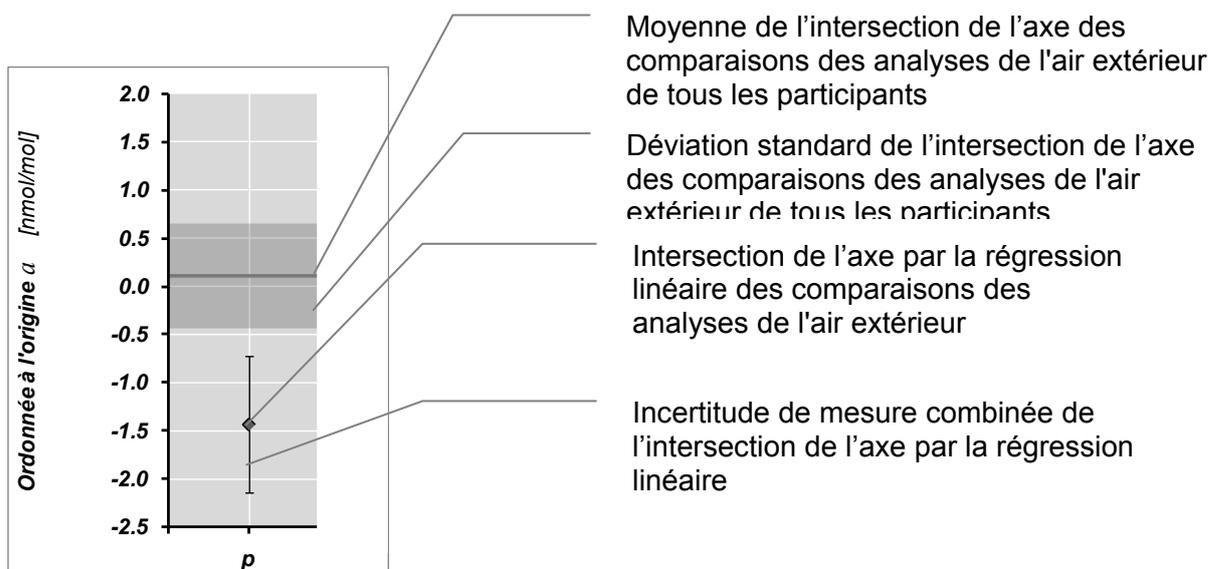


Fig. 6 Schéma explicatif de la représentation graphique de l'intersection de l'axe lors des comparaisons des analyses de l'air extérieur

6 Résultats

6.1 Mesures de gaz de concentration inconnue des participants

Monoxyde d'azote

Tab. 6 Résultats des comparaisons pour le monoxyde d'azote

Code de station	Point zéro [nmol/mol]	$u_{\text{Point zéro}}$ [nmol/mol]	RKF	u_{RKF}
R	0.36	0.15	1.001	0.007
1	0.14	0.52	1.025	0.012
2	0.32	0.51	1.009	0.012
3	0.66	0.50	1.013	0.012
4	0.48	0.51	1.018	0.012
5	1.75	0.65	1.007	0.026
6	1.05	0.60	1.026	0.012
7	0.37	0.52	1.018	0.012
8	0.63	0.56	0.990	0.011
9	0.52	0.51	0.997	0.011
10	0.60	0.51	1.000	0.012
11	0.49	0.53	0.989	0.011
12	0.84	0.52	0.964	0.011
13	3.07	0.91	0.995	0.013
14	0.57	0.52	1.000	0.010
15	0.64	0.59	0.998	0.009
16	0.15	0.58	1.006	0.012
17	0.41	0.62	0.987	0.012
18	0.38	0.51	1.009	0.011
19	0.53	0.54	1.005	0.009
20	0.72	0.57	0.989	0.012
21	1.81	0.67	0.996	0.012
Moyenne	0.77		1.002	
Dév. std	0.68		0.014	

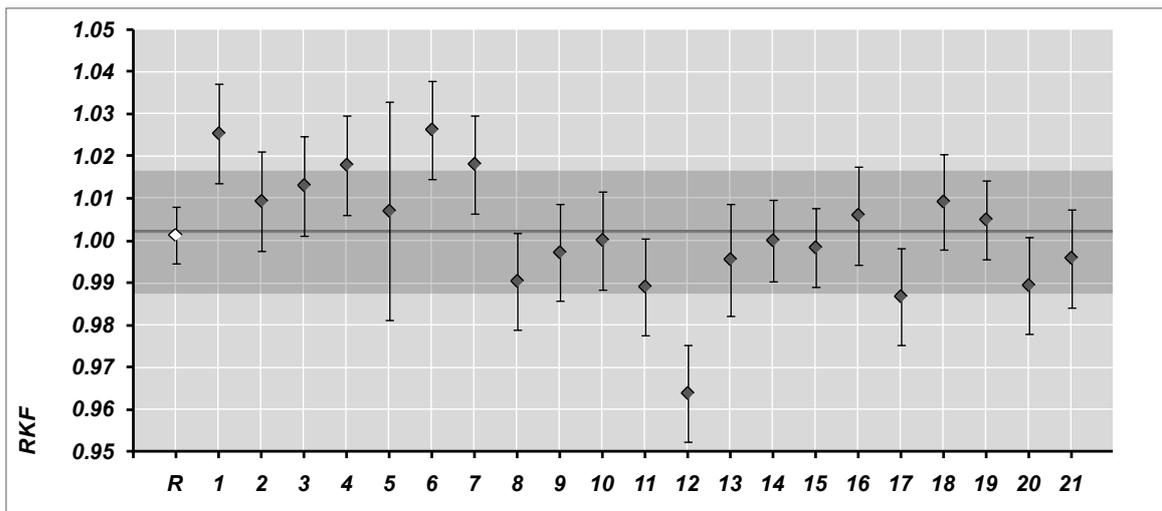


Fig. 7 Facteur de campagne de comparaison pour le monoxyde d'azote

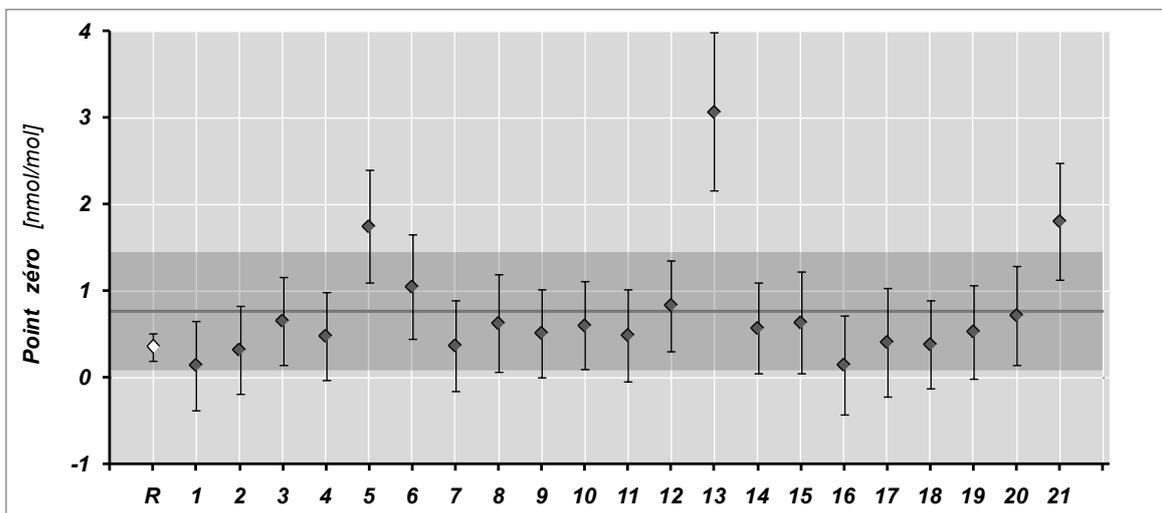


Fig. 8 Points zéro des comparaisons pour le monoxyde d'azote

Remarques:

- Appareil à tester 5* Incertitude sur le facteur de campagne de comparaison augmentée en raison de l'étalon utilisé dans cette station de mesure.
Point zéro relativement haut
- Appareil à tester 12* Divergence du facteur de campagne de comparaison dépassant les tolérances des moyens de calibrations utilisés
- Appareil à tester 13* Point zéro élevé et dispersion inhabituellement forte des données
- Appareil à tester 21* Point zéro relativement élevé

Dioxyde d'azote

Tab. 7 Résultats des comparaisons pour le dioxyde d'azote

Code de station	Point zéro [nmol/mol]	$u_{\text{Point zéro}}$ [nmol/mol]	RKF 1	$u_{RKF 1}$	RKF 2	$u_{RKF 2}$
R	-0.10	0.27	0.974	0.013	-	-
1	-2.14	0.54	1.056	0.015	1.041	0.015
2	-0.14	0.51	0.983	0.013	1.012	0.014
3	-0.28	0.51	0.944	0.015	0.981	0.015
4	-0.01	0.52	0.996	0.014	1.022	0.015
5	-0.06	0.65	0.986	0.031	1.016	0.031
6	0.60	0.53	0.968	0.014	1.013	0.015
7	-0.48	0.53	1.021	0.009	1.037	0.010
8	-0.09	0.57	0.959	0.014	0.976	0.015
9	-0.45	0.52	0.998	0.014	1.031	0.015
10	0.17	0.51	0.967	0.013	1.006	0.014
11	-0.29	0.52	0.962	0.013	0.984	0.014
12	-0.03	0.52	0.924	0.013	0.942	0.014
13	2.22	0.72	0.904	0.020	0.976	0.021
14	0.34	0.52	0.946	0.012	0.981	0.013
15	0.21	0.56	0.964	0.014	0.996	0.014
16	0.97	0.56	0.963	0.014	1.009	0.015
17	0.42	0.64	0.962	0.020	0.997	0.021
18	-0.32	0.50	0.959	0.013	0.981	0.014
19	0.41	0.50	0.951	0.011	0.981	0.012
20	-0.50	0.59	0.975	0.015	0.994	0.016
21	0.53	0.52	0.973	0.013	0.999	0.014
Moyenne	0.05		0.970		0.999	
Dév. std	0.79		0.032		0.024	

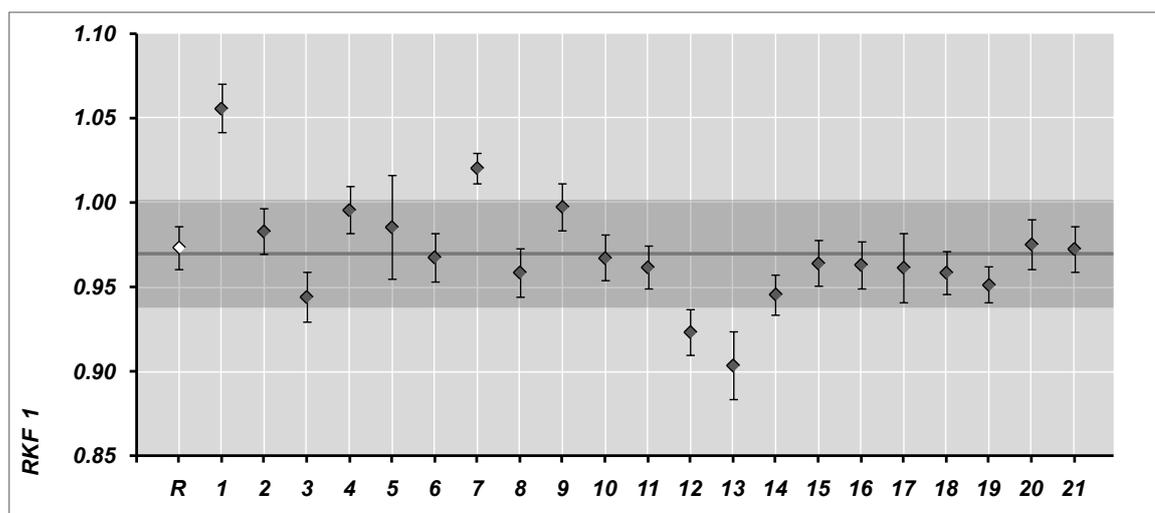


Fig. 9 Facteurs de campagne de comparaison RKF par rapport à l'étalon de référence

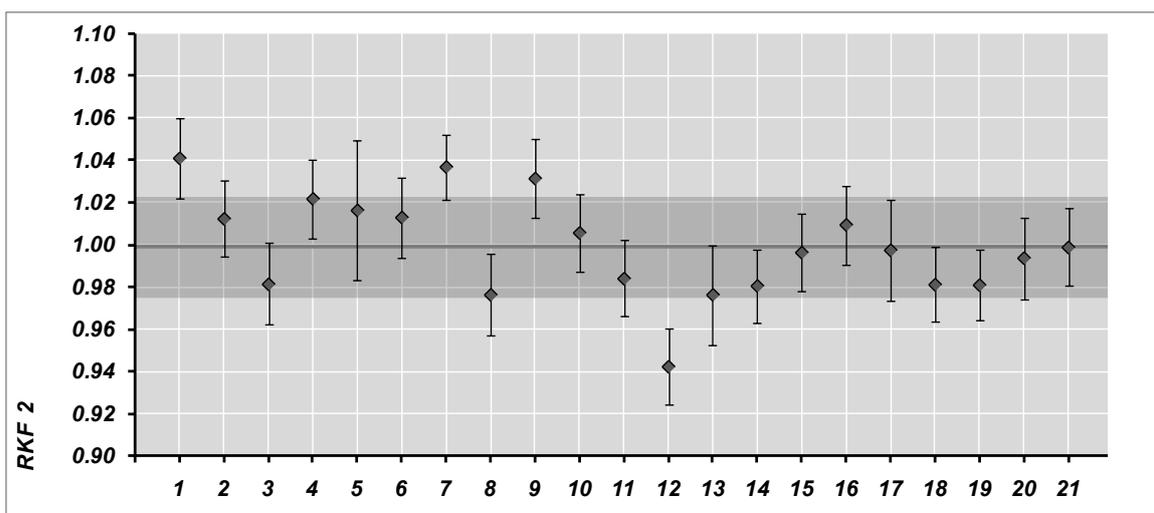


Fig. 10 Facteurs de campagne de comparaison RKF par rapport à l'appareil de référence

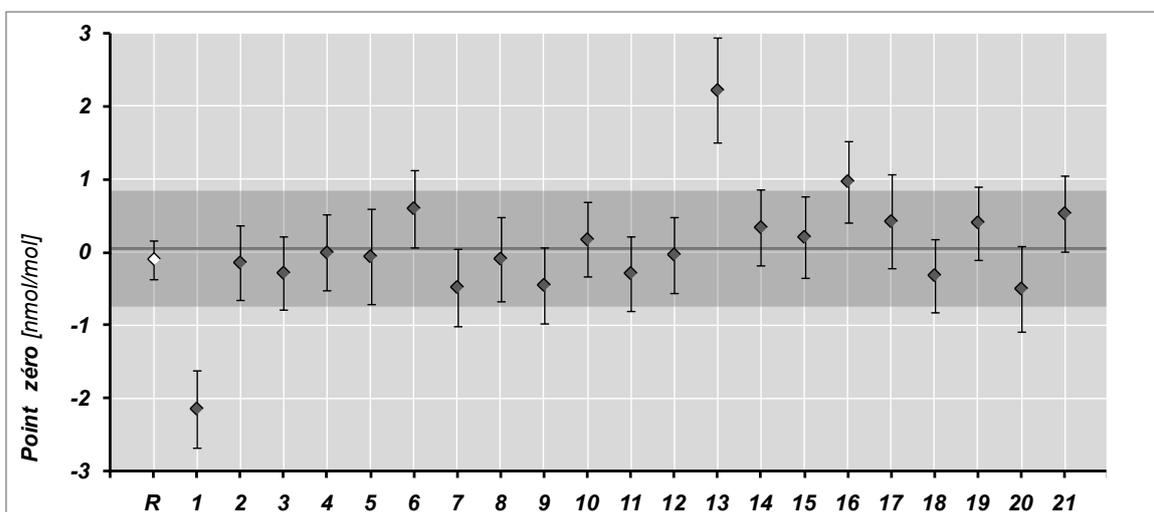


Fig. 11 Points zéro lors des comparaisons des mélanges gazeux de dioxyde d'azote

Remarques:

- Appareil à tester 1* Point zéro nettement négatif. Il se peut que la proportion de dioxyde d'azote aie été plus faible dans l'étalon de travail de la station.
- Appareil à tester 5* Incertitude sur le facteur de campagne de comparaison augmentée en raison de l'étalon utilisé dans cette station de mesure.
- Appareil à tester 12* Divergence du facteur de campagne de comparaison dépassant les tolérances des moyens de calibrations utilisés.
- Appareil à tester 13* point zéro élevé

Ozone

Tab. 8 Résultat des comparaisons avec l'ozone

Code de station	Point zéro [nmol/mol]	$u_{\text{Point zéro}}$ [nmol/mol]	RKF	u_{RKF}
R	0.16	0.19	0.999	0.015
1	0.14	0.53	1.023	0.020
2	0.50	0.54	1.032	0.020
3	0.18	0.51	1.025	0.020
4	-0.31	0.51	1.019	0.020
5	-0.25	0.50	1.059	0.020
6	0.88	0.55	1.009	0.022
7	-0.59	0.50	0.982	0.020
8	-0.23	0.51	1.005	0.022
9	0.39	0.66	1.011	0.022
10	0.40	0.51	1.016	0.020
11	-	-	-	-
12	0.21	0.51	1.036	0.020
13	1.23	0.72	1.018	0.022
14	-	-	-	-
15	0.17	0.51	1.000	0.020
16	0.06	0.51	1.012	0.016
17	-0.58	0.53	1.038	0.017
18	0.50	0.52	1.000	0.020
19	0.53	0.52	1.010	0.020
20	0.06	0.51	0.994	0.022
21	0.55	0.52	1.013	0.023
Moyenne	0.20		1.016	
Dév. std	0.47		0.018	

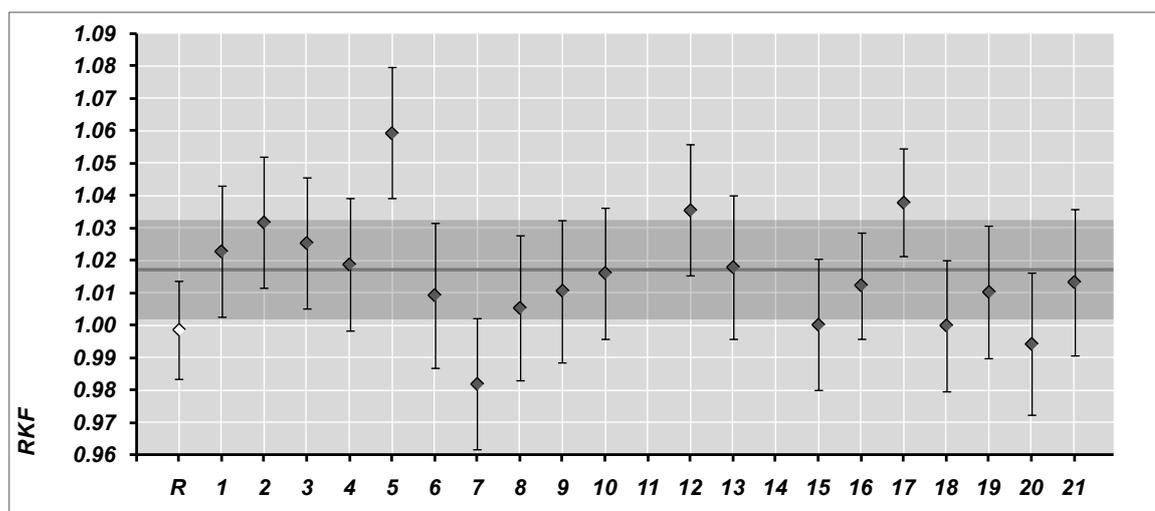


Fig. 12 Facteurs de campagne de comparaison RKF par rapport à l'étalon de référence

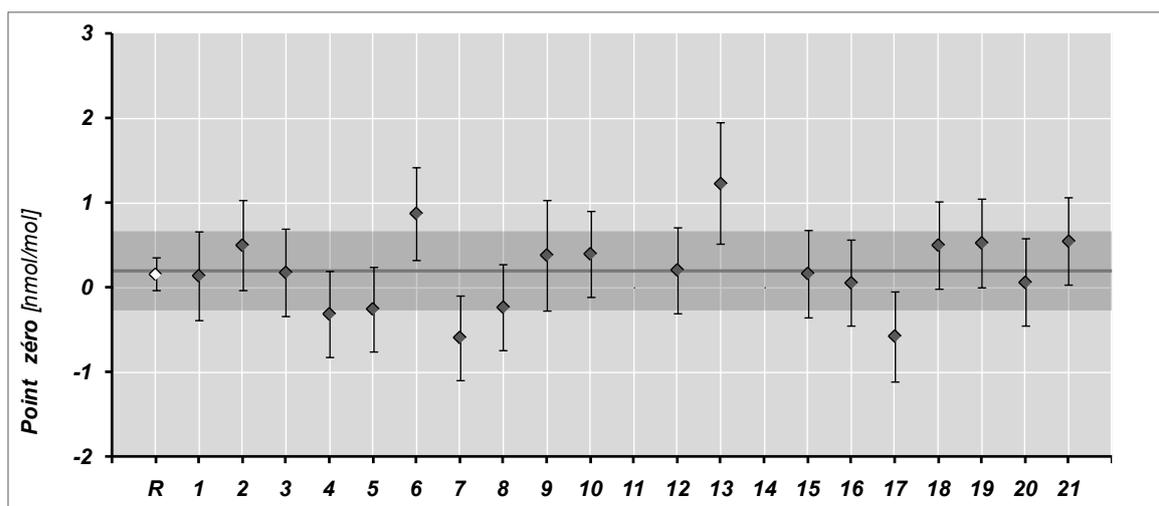


Fig. 13 Points zéro lors des comparaisons Ozone

Remarques

En général

divergence systématique entre l'étalon de référence des campagnes de comparaison et les facteurs des campagnes de comparaison déterminés. La cause n'est pas claire et il convient de discuter de nouvelles investigations à ce sujet.

- Appareil à tester 5* nettes divergences du facteur de campagne de comparaison par rapport à la valeur attendue.
- Appareil à tester 7* point zéro trop bas
- Appareil à tester 9* forte dispersion des données du point zéro
- Appareil à tester 13* forte dispersion des données du point zéro
- Appareil à tester 17* point zéro trop bas

6.2 Tests de débit du Digitel HVS

Tab. 9 Mesures de débit du Digitel HVS rapportées aux conditions de référence actuelles de la station de mesure.

Code de station	Débit [l/min]	u_{Fleuve} [l/min]	RKF	u_{RKF}
1	499.4	1.3	0.999	0.011
2	-	-	-	-
3	494.9	0.4	0.990	0.009
4	502.2	0.5	1.004	0.009
5	-	-	-	-
6	-	-	-	-
7	-	-	-	-
8	497.9	2.2	0.996	0.013
9	494.3	0.2	0.989	0.009
10	501.0	0.5	1.002	0.010
11	500.0	0.4	1.000	0.009
12	508.4	0.2	1.017	0.009
13	-	-	-	-
14	496.5	0.3	0.993	0.009
14b	490.2	0.3	0.980	0.009
15	494.8	0.9	0.990	0.010
16	509.5	0.6	1.019	0.010
17	512.4	0.7	1.025	0.010
18	496.3	0.6	0.993	0.010
19	510.1	1.3	1.020	0.011
20	493.9	0.7	0.988	0.010
21	500.2	0.5	1.000	0.010
Moyenne	500.1		1.000	
Dév. std	6.5		0.013	

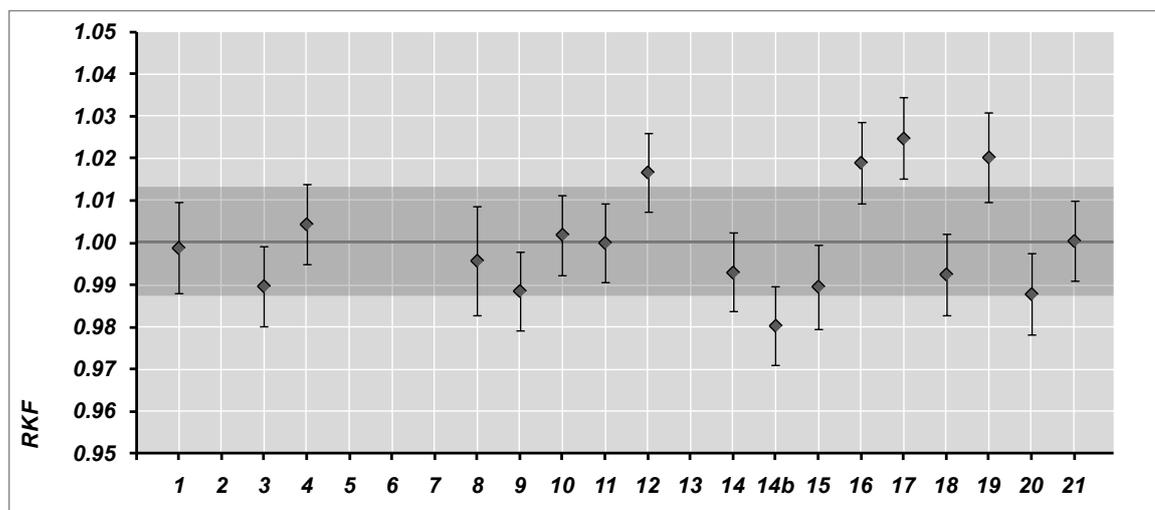


Fig. 14 Facteurs de campagne de comparaison RKF du débit du Digitel HVS

Remarques

- Appareil à tester 12* légères divergences du facteur de campagne de comparaison par rapport à la valeur attendue
- Appareil à tester 14b* légère divergence du facteur de campagne de comparaison par rapport à la valeur attendue
- Appareil à tester 16* légères divergences du facteur de campagne de comparaison par rapport à la valeur attendue
- Appareil à tester 17* légères divergences du facteur de campagne de comparaison par rapport à la valeur attendue
- Appareil à tester 19* légères divergences du facteur de campagne de comparaison par rapport à la valeur attendue

6.3 Résumé et déviations standard

Monoxyde d'azote ($n=10, p=21$)

Proportion attendue	nmol/mol	0.00	166.40	331.40
Incertitude standard	nmol/mol	0.50	0.92	1.83
Incertitude standard relative	%	-	0.55	0.55
Valeur moyenne appareil de référence	nmol/mol	0.36	166.94	331.74
Incertitude standard	nmol/mol	0.15	0.75	1.21
Valeur minimum	nmol/mol	-0.04	165.94	330.07
Valeur maximum	nmol/mol	0.59	168.49	334.23
Valeur moyenne appareils à tester	nmol/mol	0.77	166.44	332.28
Déviations standard appareils à tester	nmol/mol	0.68	2.54	4.81
Valeur minimum	nmol/mol	0.14	160.02	319.64
Valeur maximum	nmol/mol	3.07	170.22	340.49
s_r	nmol/mol	0.33	0.42	0.57
s_L	nmol/mol	0.67	2.53	4.81
Déviations standard inter laboratoires s_R	nmol/mol	0.75	2.57	4.85
en % de la moyenne de l'appareil à tester	%	-	1.54	1.46
Intervalle de confiance 95% ($t_{p,\alpha} \cdot s_R$)	nmol/mol	1.56	5.34	10.08
en % de la moyenne de l'appareil à tester	%	-	3.21	3.03

Dioxyde d'azote ($n=10, p=21$) (Détails, différences par rapport à l'étalon de référence, voir A4)

Proportion attendue	nmol/mol	0.00	48.33
Incertitude standard	nmol/mol	0.50	0.36
Incertitude standard relative	%	-	0.75
Valeur moyenne appareil de référence	nmol/mol	-0.10	46.96
Incertitude standard	nmol/mol	0.27	0.32
Valeur minimum	nmol/mol	-0.53	46.22
Valeur maximum	nmol/mol	0.44	47.60
Valeur moyenne appareils à tester	nmol/mol	0.05	46.91
Déviations standard appareils à tester	nmol/mol	0.79	1.08
Valeur minimum	nmol/mol	-2.14	44.60
Valeur maximum	nmol/mol	2.22	48.89
s_r	nmol/mol	0.26	0.38
s_L	nmol/mol	0.79	1.07
Déviations standard inter laboratoires s_R	nmol/mol	0.83	1.14
en % de la moyenne de l'appareil à tester	%	-	2.42
Intervalle de confiance 95% ($t_{p,\alpha} \cdot s_R$)	nmol/mol	1.73	2.36
en % de la moyenne de l'appareil à tester	%	-	5.04

Ozone (n=10, p=19)

Proportion attendue	nmol/mol	0.00	23.65	47.72	72.21	96.20
Incertitude standard	nmol/mol	0.50	1.22	1.52	1.93	2.39
Incertitude standard relative	%	-	5.15	3.19	2.68	2.48
Valeur moyenne appareil de référence	nmol/mol	0.16	23.83	47.65	72.25	96.13
Incertitude standard	nmol/mol	0.19	0.16	0.25	0.40	0.47
Valeur minimum	nmol/mol	-0.16	23.50	47.29	71.64	95.49
Valeur maximum	nmol/mol	0.61	24.21	48.14	73.00	96.98
Valeur moyenne appareils à tester	nmol/mol	0.20	24.12	48.46	73.30	97.78
Déviati on standard appareils à tester	nmol/mol	0.47	0.53	0.86	1.29	1.65
Valeur minimum	nmol/mol	-0.59	23.18	47.01	70.87	94.42
Valeur maximum	nmol/mol	1.23	25.21	50.59	76.51	101.84
s_r	nmol/mol	0.20	0.29	0.28	0.29	0.30
s_L	nmol/mol	0.46	0.53	0.85	1.29	1.64
Déviati on standard inter laboratoires s_R	nmol/mol	0.50	0.60	0.90	1.32	1.67
en % de la moyenne de l'appareil à tester	%	-	2.48	1.86	1.80	1.71
Intervalle de confiance 95% ($t_{p,\alpha} \cdot s_R$)	nmol/mol	1.05	1.25	1.87	2.74	3.48
en % de la moyenne de l'appareil à tester	%	-	5.17	3.86	3.74	3.56

Débit HVS (n=5, p=17)

Proportion attendue	l/min	500.00
Incertitude standard	l/min	1.00
Incertitude standard relative	%	0.20
Valeur moyenne appareils à tester	l/min	500.12
Incertitude standard	l/min	6.49
Valeur minimum	l/min	490.17
Valeur maximum	l/min	512.39
s_r	l/min	0.87
s_L	l/min	6.51
Déviati on standard inter laboratoires s_R	l/min	6.56
en % de la moyenne de l'appareil à tester	%	1.31
Intervalle de confiance 95% ($t_{p,\alpha} \cdot s_R$)	l/min	13.61
en % de la moyenne de l'appareil à tester	%	2.72

6.4 Comparaison des analyses de l'air extérieur

Dioxyde d'azote

Tab. 10 Données de régression et moyennes des comparaisons pour le dioxyde d'azote

Code de station	b	u_b	a [nmol/mol]	u_a [nmol/mol]	r^2	Référence [nmol/mol]	App. à tester [nmol/mol]
1	1.062	0.029	-1.43	0.71	0.989	4.8	3.7
2	0.978	0.020	0.21	0.71	0.992	14.1	14.0
3	1.043	0.046	0.07	0.72	0.965	7.8	8.2
4	0.946	0.046	0.37	0.71	0.991	12.4	12.1
5	1.048	0.048	-0.07	0.71	0.996	7.1	7.4
6	1.094	0.095	-0.01	0.71	0.988	4.1	4.4
7	1.070	0.063	-0.30	0.71	0.977	6.7	6.9
8	0.992	0.013	0.05	0.71	1.000	13.5	13.5
9	1.034	0.036	0.01	0.71	0.997	13.4	13.9
10	0.954	0.041	0.29	0.71	0.997	19.8	19.2
11	0.966	0.043	-0.30	0.71	1.000	22.3	21.3
12	0.938	0.054	0.38	0.71	0.999	11.8	11.4
13	0.956	0.024	0.92	0.71	0.985	6.6	7.2
14	0.973	0.012	1.00	0.72	0.996	25.0	25.4
15	0.985	0.011	0.63	0.71	0.998	21.4	21.7
16	1.028	0.035	0.21	0.71	0.999	13.0	13.6
17	1.053	0.052	-0.09	0.71	0.999	18.3	19.2
18	1.036	0.022	-0.71	0.71	0.989	7.1	6.6
19	0.965	0.018	0.85	0.71	0.995	6.8	7.4
20	1.003	0.012	0.05	0.71	0.996	13.1	13.2
21	0.980	0.019	0.19	0.71	0.996	11.7	11.7
Moyenne	1.005		0.11				
Dév. std	0.046		0.55				

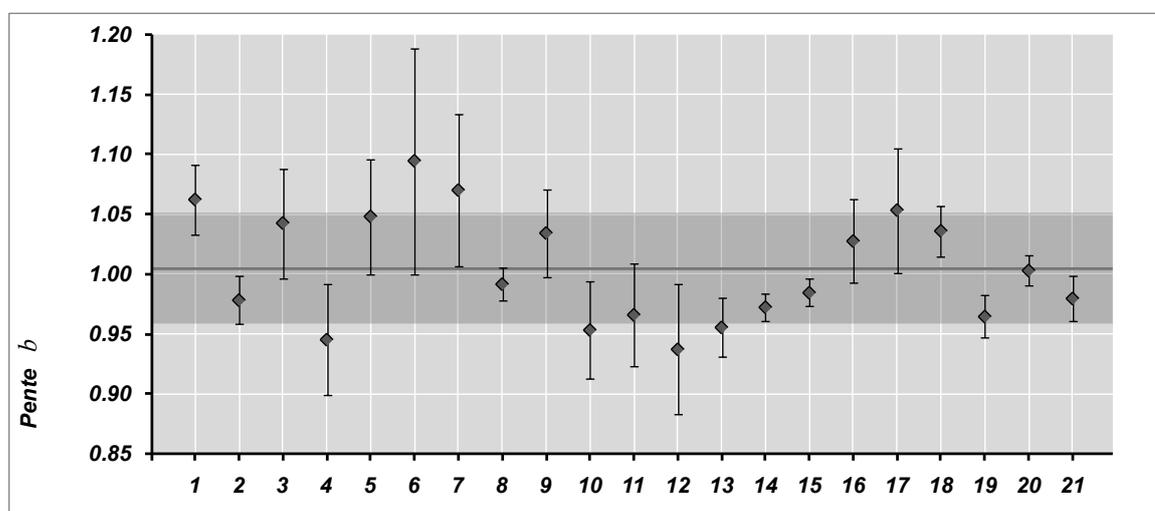


Fig. 15 Pentés des droites de régression

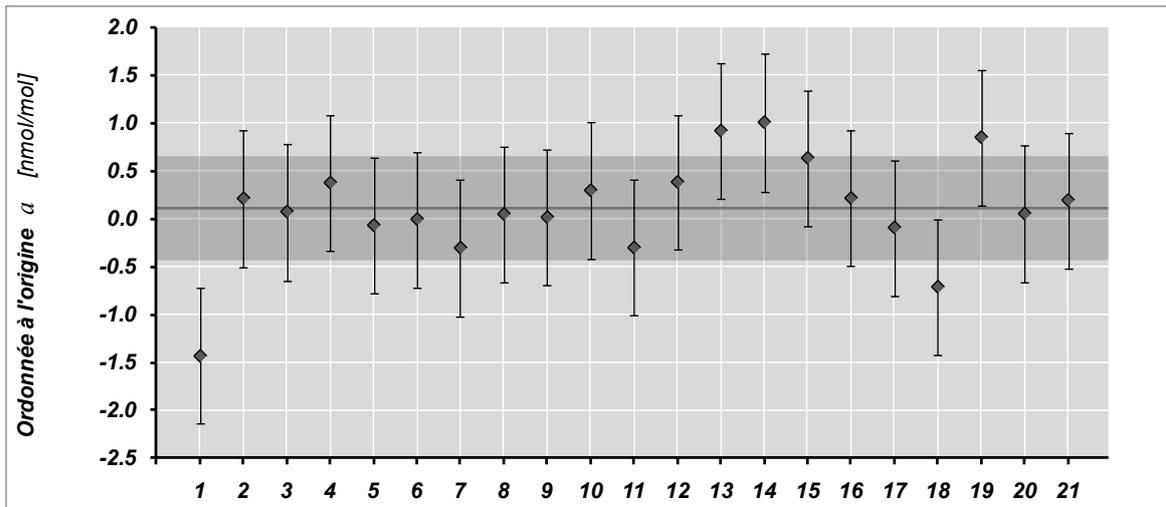


Fig. 16 Intersection de l'axe et des droites de régression

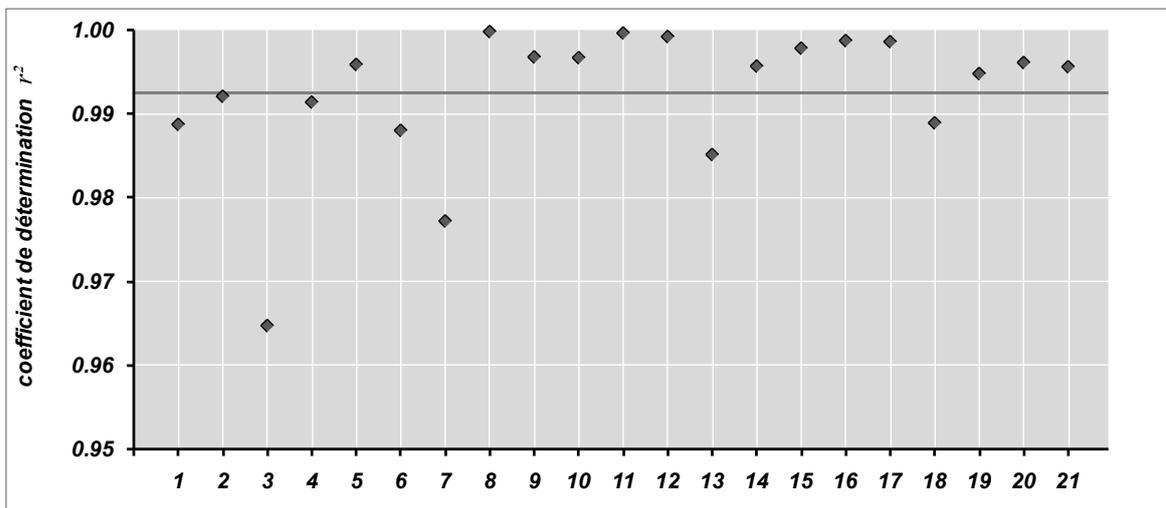


Fig. 17 coefficients de détermination des fonctions de corrélation

Remarques

- Appareil à tester 1* intersection de l'axe nettement négative (voir mesures de gaz de concentration inconnue de dioxyde d'azote)
- Appareil à tester 3* dispersions excessives des données de régression
- Appareil à tester 7* dispersions excessives des données de régression

Ozone

Tab. 11 Données de régression et moyennes des comparaisons pour l'ozone

Code de station	b	u_b	a [nmol/mol]	u_a [nmol/mol]	r^2	Référence [nmol/mol]	App. à tester [nmol/mol]
1	1.037	0.038	-0.30	0.71	0.999	25.5	26.1
2	1.035	0.052	0.79	0.71	0.998	17.2	18.6
3	1.010	0.021	-0.93	0.71	0.999	24.7	24.0
4	0.953	0.067	-1.04	0.71	0.996	26.0	23.7
5	1.029	0.048	0.84	0.71	0.999	29.6	31.3
6	1.027	0.032	-0.15	0.72	0.996	34.0	34.7
7	1.022	0.038	0.58	0.71	0.996	23.5	24.6
8	0.990	0.029	-0.61	0.71	1.000	41.0	39.9
9	0.992	0.020	0.36	0.71	1.000	28.8	28.9
10	1.012	0.032	0.77	0.71	0.998	17.1	18.1
11	-	-	-	-	-	-	-
12	1.034	0.032	-0.54	0.71	0.999	34.4	35.0
13	1.027	0.042	0.60	0.71	0.999	27.4	28.8
14	-	-	-	-	-	-	-
15	0.993	0.021	0.15	0.71	1.000	33.8	33.7
16	1.011	0.023	-0.01	0.71	1.000	42.4	42.9
17	1.024	0.024	-0.66	0.71	0.999	33.7	33.9
18	1.033	0.037	-0.12	0.72	0.997	38.4	39.5
19	1.018	0.034	0.52	0.71	0.999	36.6	37.8
20	1.005	0.028	-1.43	0.71	0.999	23.8	22.5
21	1.007	0.021	-0.07	0.71	0.998	29.7	29.8
Moyenne	1.014		-0.07				
Dév. std	0.021		0.67				

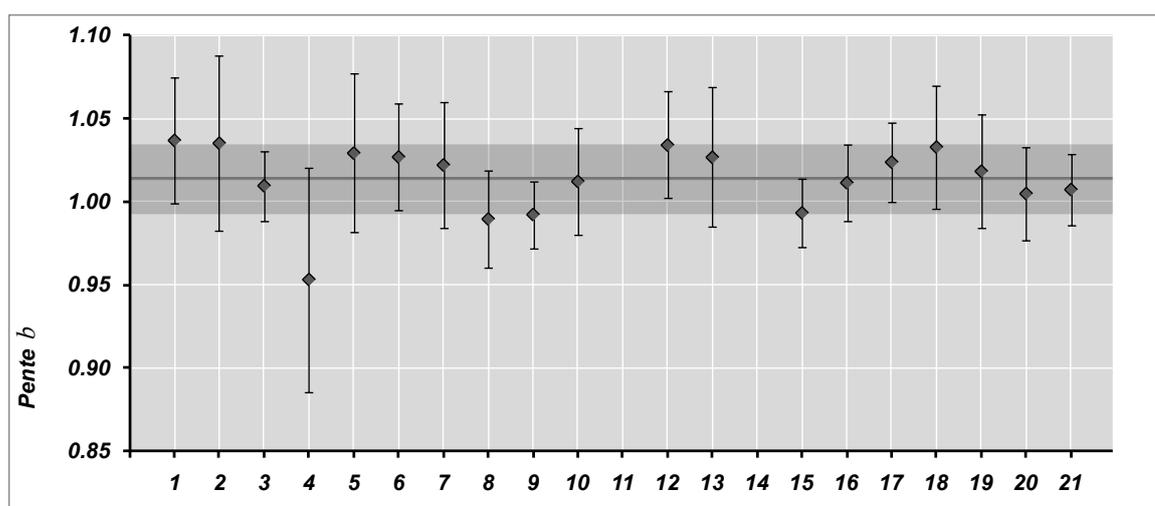


Fig. 18 Pentés des droites de régression

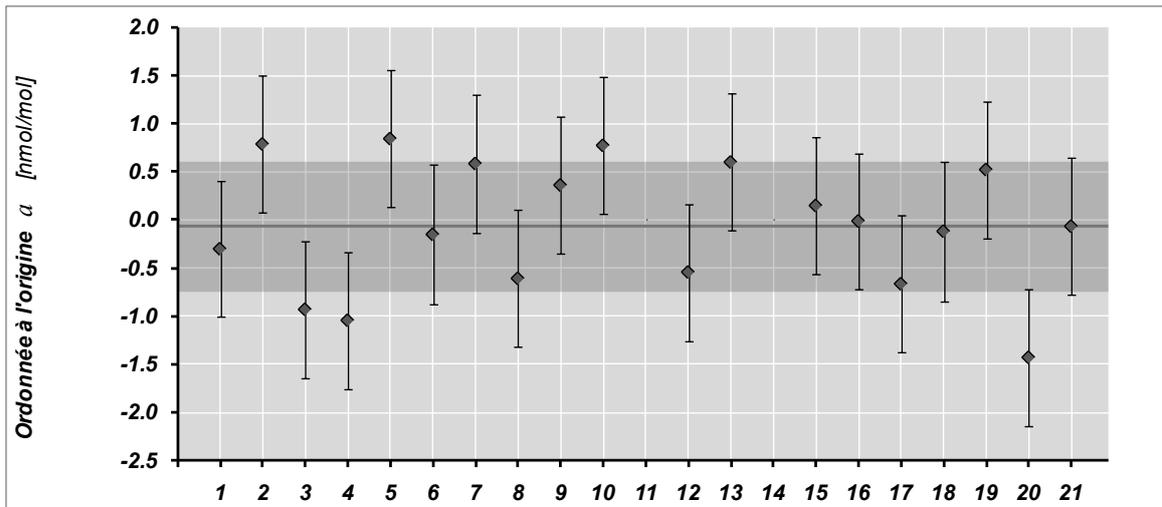


Fig. 19 Intersection de l'axe et des droites de régression

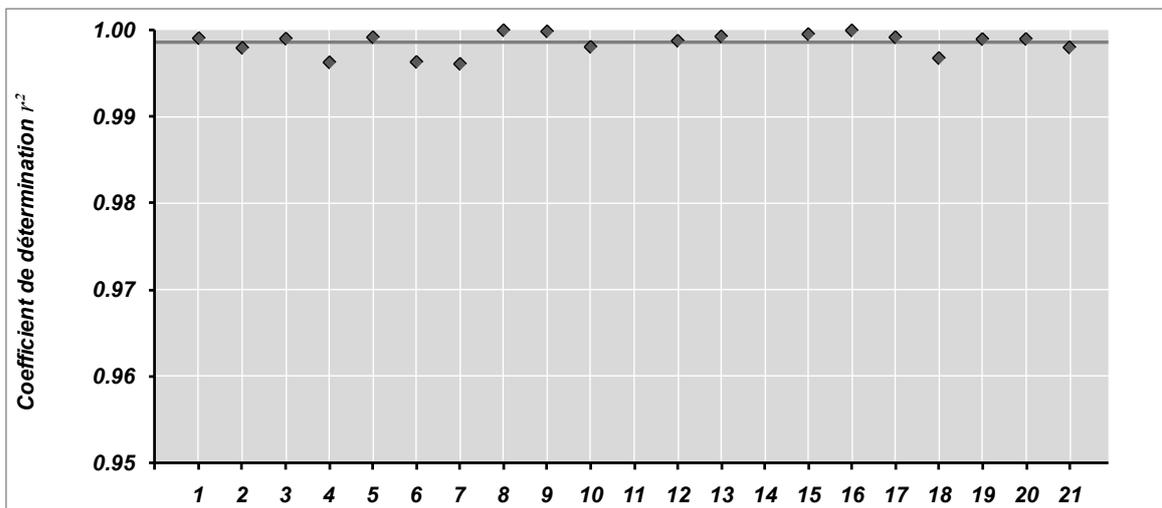


Fig. 20 coefficients de détermination des fonctions de corrélation

Remarques

Généralement

en moyenne, divergence systématique entre appareil de référence et appareil à tester

Appareil à tester 4

dispersion excessive des données de régression et valeurs trouvées inférieures par les appareils à tester probablement en raison d'un trop long séjour dans le système de prélèvement

Poussières fines PM10

Tab. 12 Données de régression et moyennes des comparaisons pour les poussières fines PM10

Code de station	b	u_b	a [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	u_a [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	r^2	Référence [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	App. à tester [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
1	1.023	0.016	-1.91	0.95	0.990	12.0	10.4
2	-	-	-	-	-	-	-
3	0.518	0.441	2.04	2.23	0.530	8.5	6.4
4	1.078	0.055	-1.17	1.43	0.967	12.2	12.0
5	-	-	-	-	-	-	-
6	-	-	-	-	-	-	-
7	-	-	-	-	-	-	-
8	1.359	0.329	-1.50	3.63	0.973	15.6	19.7
9	0.979	0.018	0.13	0.81	0.998	15.9	15.7
10	0.759	0.170	3.52	2.06	0.896	13.1	13.2
11	0.585	0.353	3.08	1.57	0.935	17.6	13.4
12	1.028	0.043	0.72	0.74	0.999	16.6	17.8
13	-	-	-	-	-	-	-
14	0.900	0.086	0.74	2.16	0.943	18.3	17.2
15	1.135	0.114	-1.05	2.54	0.937	15.6	16.6
16	1.046	0.029	-3.79	3.18	0.958	24.5	21.8
17	0.862	0.150	-0.59	1.11	0.985	15.9	13.1
18	0.968	0.019	0.68	1.30	0.989	21.2	21.2
19	0.998	0.023	-1.05	1.57	0.978	15.6	14.5
20	0.856	0.140	0.18	2.73	0.947	18.3	15.9
21	-	-	-	-	-	-	-
Moyenne	0.940		0.00				
Dév. std	0.210		1.92				

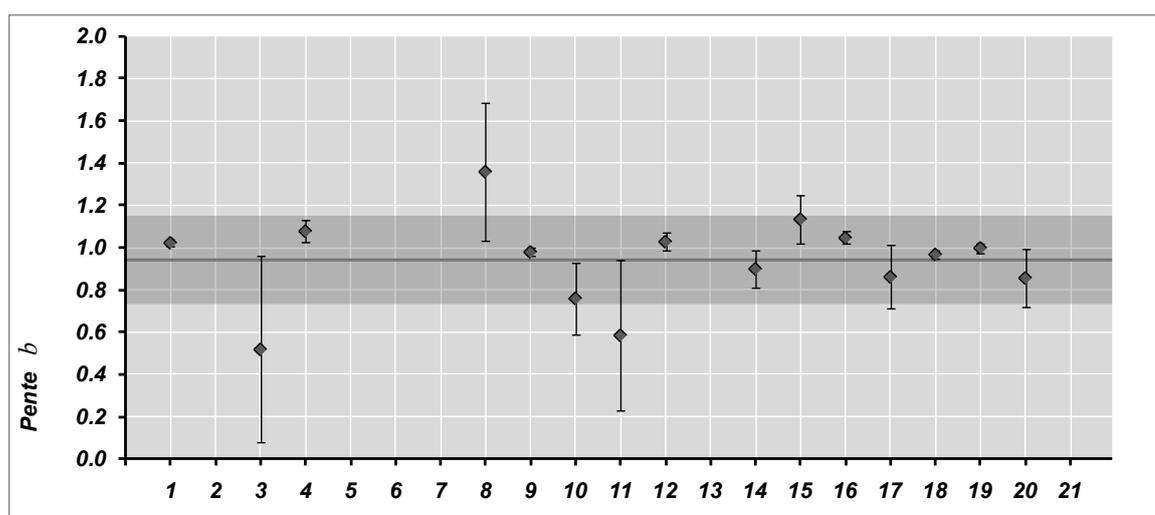


Fig. 21 Pentés des droites de régression

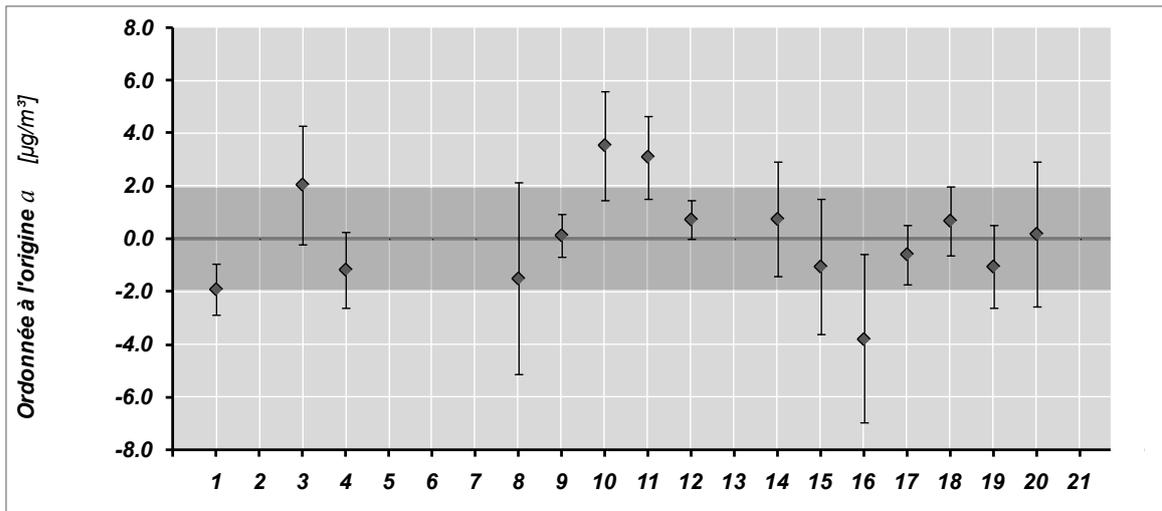


Fig. 22 Intersection de l'axe et des droites de régression

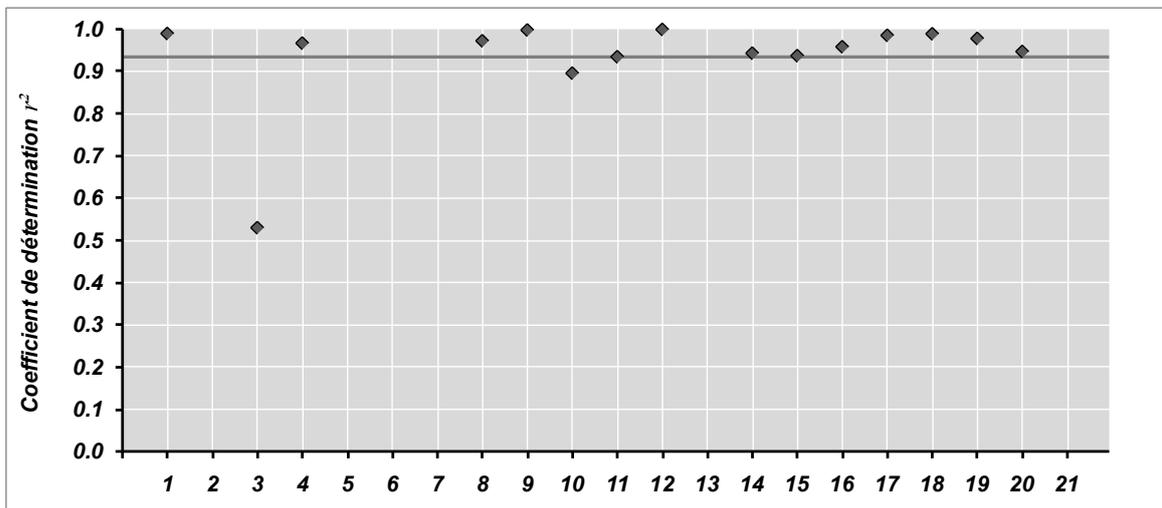


Fig. 23 coefficients de détermination des fonctions de corrélation

Remarques

- Appareil à tester 3* données très proches \Rightarrow peu concluantes
- Appareil à tester 8* seulement 3 données en raison d'une erreur de programmation de l'appareil de référence \Rightarrow peu concluantes
- Appareil à tester 10* divergences systématiques entre l'appareil de référence et l'appareil à tester (Offset)
- Appareil à tester 11* divergences systématiques entre l'appareil de référence et l'appareil à tester (Offset et montée)
- Appareil à tester 16* divergences systématiques entre l'appareil de référence et l'appareil à tester (Offset)

Comptage de particules

Tab. 13 Données de régression et moyennes des comparaisons pour le comptage de particules

Code de station	b	u_b	a [10 ³ #/cm ³]	u_a [10 ³ #/cm ³]	r^2	Référence [#/cm ³]	App. à tester [#/cm ³]
1	-	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-	-	-
6	-	-	-	-	-	-	-
7	-	-	-	-	-	-	-
8	0.608	0.306	0.26	0.74	0.971	18147	11293
9	-	-	-	-	-	-	-
10	-	-	-	-	-	-	-
11	0.688	0.109	0.62	0.88	0.966	36831	25974
12	0.619	0.271	3.27	0.78	0.786	14205	12067
13	-	-	-	-	-	-	-
14	0.698	0.223	0.88	0.78	0.944	27536	20087
15	-	-	-	-	-	-	-
16	-	-	-	-	-	-	-
17	0.906	0.079	-0.76	0.81	0.990	29171	25654
18	-	-	-	-	-	-	-
19	-	-	-	-	-	-	-
20	-	-	-	-	-	-	-
21	0.570	0.313	0.16	0.72	0.952	14350	8343
Moyenne	0.681		0.74				
Dév. std	0.120		1.36				

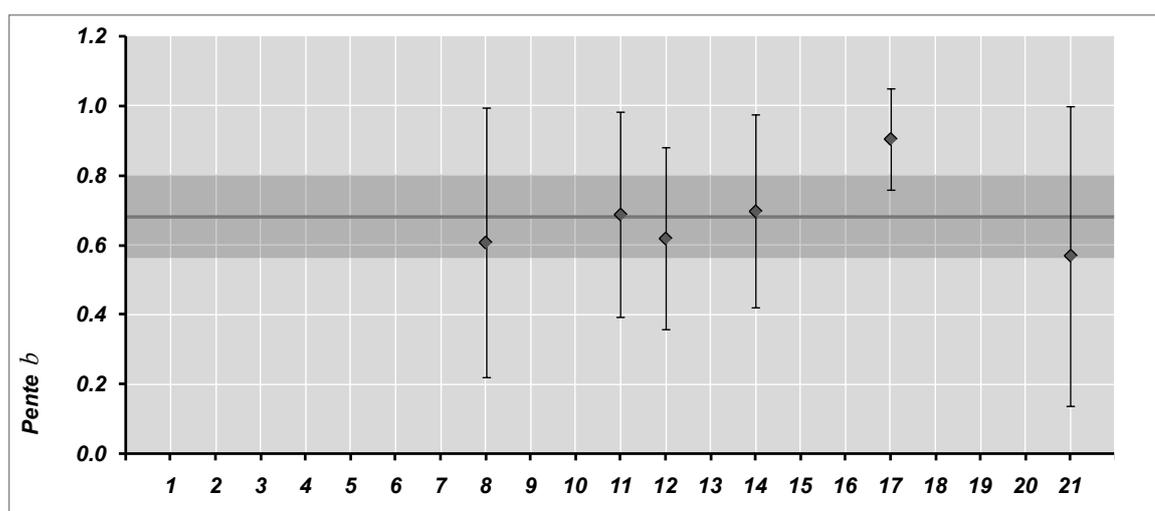


Fig. 24 Pentés des droites de régression

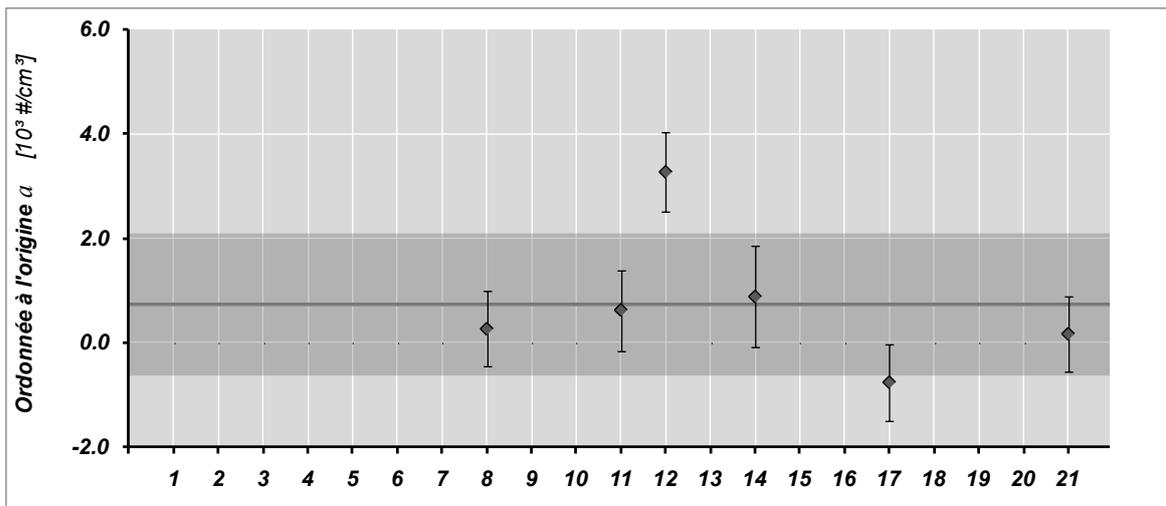


Fig. 25 Intersection de l'axe et des droites de régression

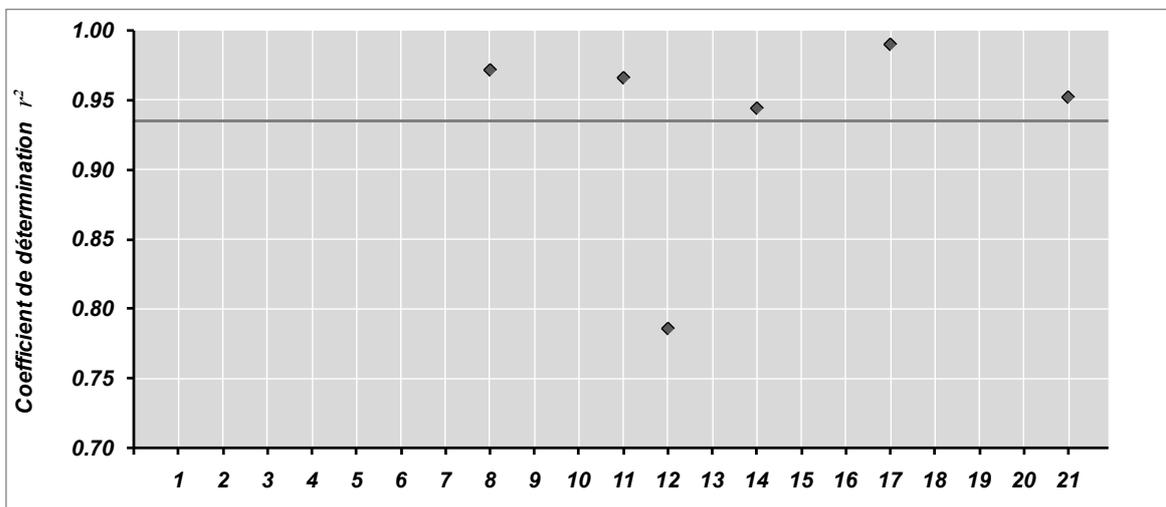


Fig. 26 coefficients de détermination des fonctions de corrélation

Remarques

- Appareil à tester 8* nettes divergences systématiques entre l'appareil de référence et l'appareil à tester
- Appareil à tester 11* nettes divergences systématiques entre l'appareil de référence et l'appareil à tester
- Appareil à tester 12* nettes divergences systématiques entre l'appareil de référence et l'appareil à tester, dispersion excessive des résultats de mesure peut-être en raison d'un mauvais fonctionnement de l'appareil
- Appareil à tester 14* nettes divergences systématiques entre l'appareil de référence et l'appareil à tester
- Appareil à tester 21* nettes divergences systématiques entre l'appareil de référence et l'appareil à tester

6.5 Valeurs moyennes des comparaisons des analyses de l'air extérieur

La comparaison des concentrations des polluants gazeux de l'air extérieur fournies par les appareils de référence et par les appareils à tester indique une très bonne corrélation. Il n'en va pas de même dans la comparaison des mesures des particules car celles-ci reposent sur un moins grand nombre de valeurs de PM10 et le comptage des particules a posé des problèmes. Il en est résulté une plus grande dispersion et des déviations systématiques entre appareils de référence et appareils à tester.

Dioxyde d'azote

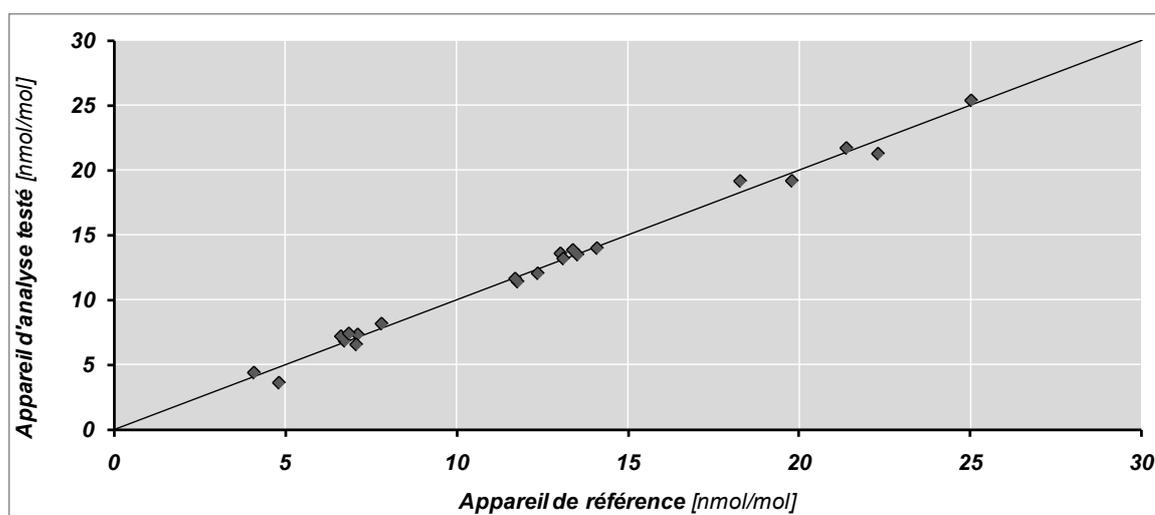


Fig. 27 Comparaison des moyennes de dioxyde d'azote des appareils à tester et des appareils de référence de toutes les mesures comparatives de l'air extérieur

Ozone

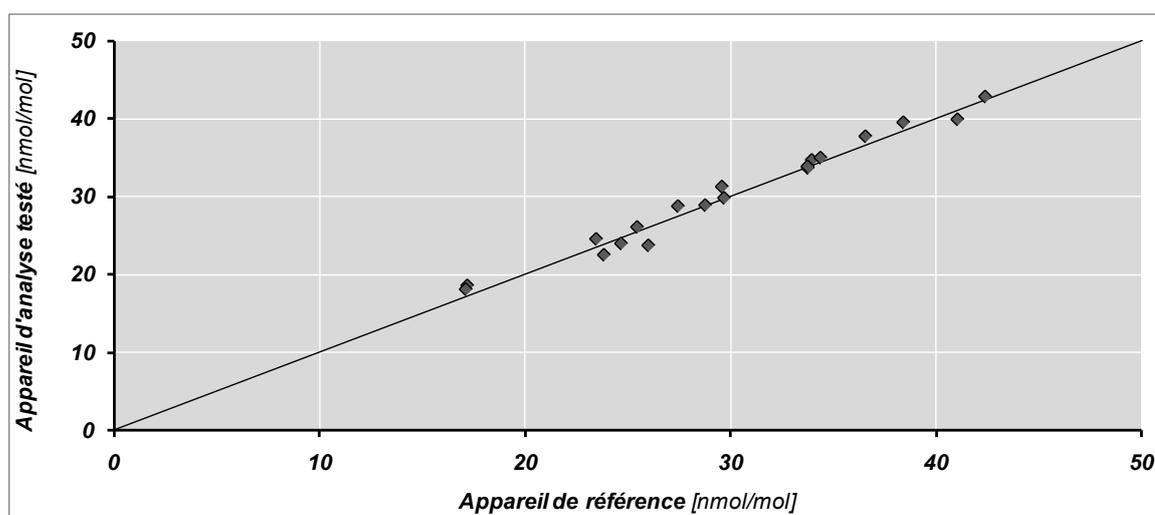


Fig. 28 Comparaison des moyennes d'ozone des appareils à tester et des appareils de référence de toutes les mesures comparatives de l'air extérieur

Poussières fines PM10

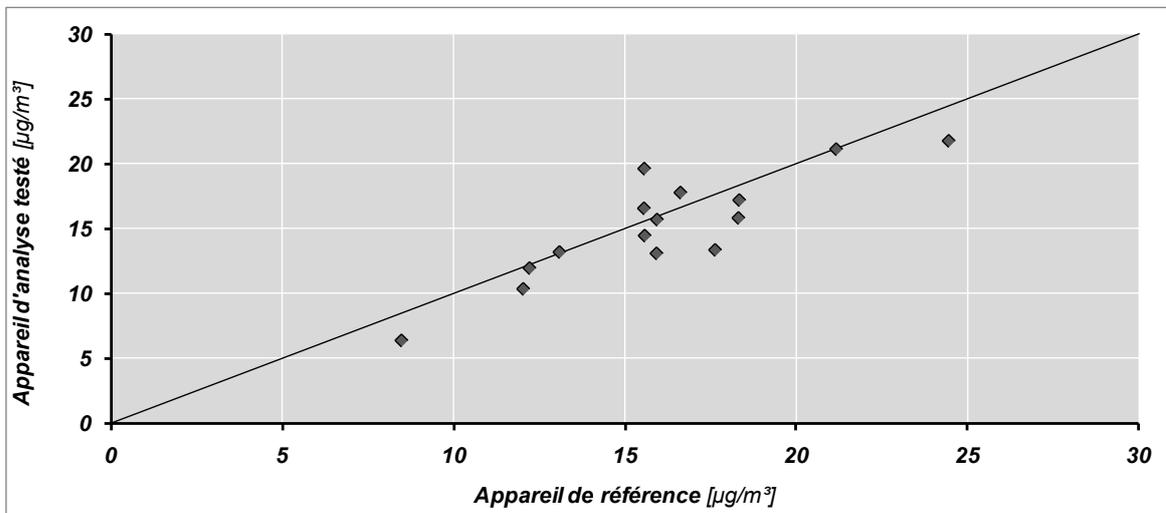


Fig. 29 Comparaison des moyennes des poussières fines PM10 des appareils à tester et des appareils de référence de toutes les mesures comparatives de l'air extérieur

Nombre de particules

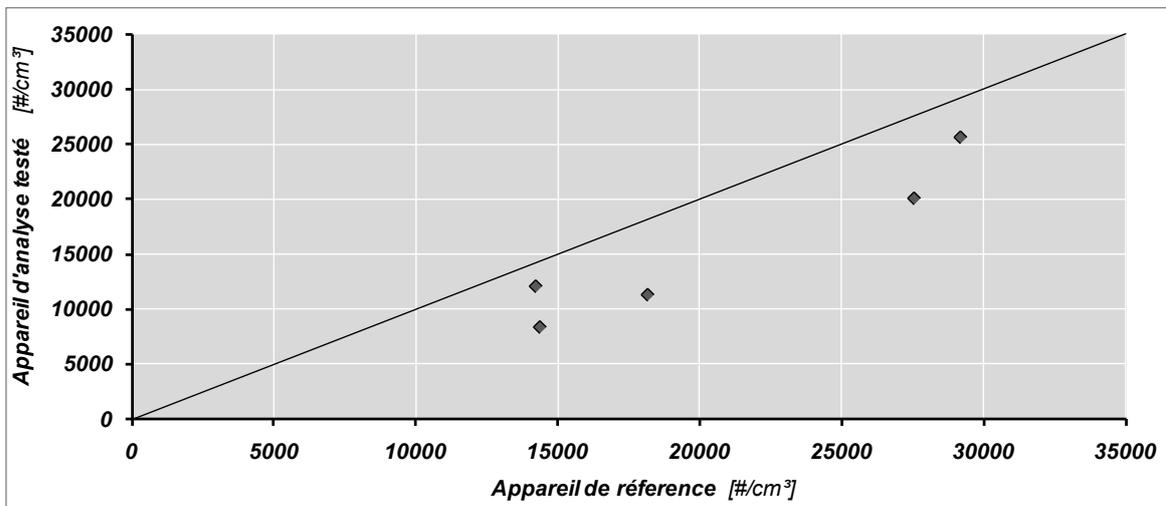


Fig. 30 Comparaison des moyennes du nombre de particules des appareils à tester et des appareils de référence de toutes les mesures comparatives de l'air extérieur

7 Évolution des campagnes comparatives de contrôle des stations fixes

Tab. 14 Déviations standards inter laboratoires relatives depuis le début des campagnes comparatives régulières

Année	Monoxyde d'azote	Dioxyde d'azote	Ozone	Débit HVS
1988	8.1%	-	14.0%	
1990	5.7%	-	9.1%	
1992	4.6%	-	6.1%	
1994	4.9%	-	4.5%	
1996	3.9%	4.5%	3.4%	
1998	4.0%	3.5%	2.7%	
2000	5.2%	7.0%	3.0%	
2003	4.8%	3.1%	1.4%	
2007	2.3%	3.7%	2.6%	1.6%
2011	3.1%	5.0%	4.1%	1.3%

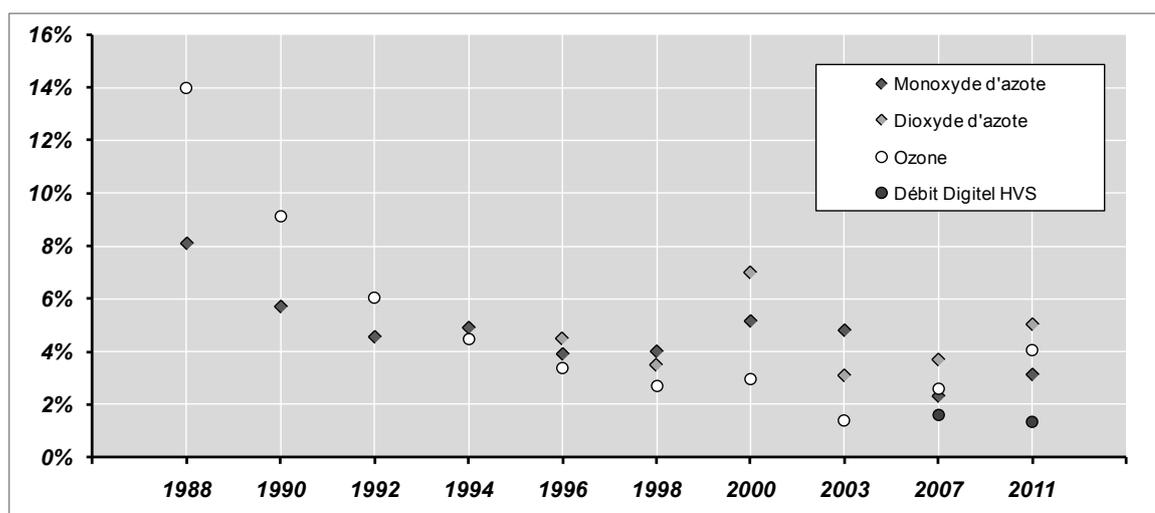


Fig. 31 Évolution des déviations standards relatives de 1988 à 2011

L'évolution des déviations standards relatives indique qu'en Suisse, au cours de ces 10 dernières années, le haut niveau qualitatif des mesures d'immissions a été maintenu. Seules les mesures d'ozone semblent indiquer une légère détérioration de qualité.

8 Singularités

8.1 Mesures de gaz de concentration inconnue des participants avec le Monitor Labs 9841A

Comme lors de la campagne 2007 on a pu observer un phénomène reproductible avec tous les appareils de type Monitor Labs ML 9841A [17] (Fig. 32).

Au cours des essais de gaz zéro la concentration de monoxyde d'azote atteint rapidement le niveau de la valeur de consigne, contrairement à la concentration des oxydes d'azote (NOx) et par conséquent du dioxyde d'azote. La concentration des oxydes d'azote (NOx) commence par monter puis diminue peu à peu et se stabilise après plus d'une heure à un niveau plus élevé que la valeur de consigne. Si l'on introduit ensuite du monoxyde d'azote, la concentration de dioxyde d'azote diminue immédiatement et est stable jusqu'à la fin de l'introduction de monoxyde d'azote, en suite de quoi elle réagit rapidement par une montée et atteint le niveau précédent.

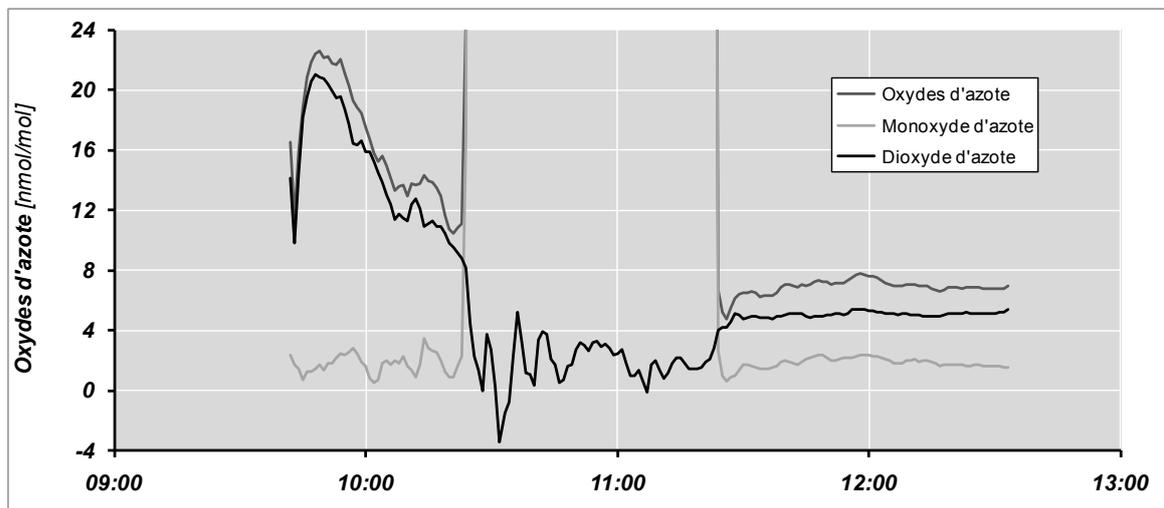


Fig. 32 Essai de mélanges de monoxyde d'azote sur un ML 9841A

Ce comportement a été observé sur tous les analyseurs de type ML 9841A. La seule différence résidait dans la mesure de la différence de dioxyde d'azote entre les essais de gaz zéro et de concentration de monoxyde d'azote.

Aucune explication plausible n'a été trouvée jusqu'ici. D'une part ce phénomène ne se produit pas avec les systèmes de calibration des stations de mesure et, d'autre part, ce comportement ne peut pas être attribué à une contamination de l'air zéro de la station de contrôle car une telle contamination aurait également dû se manifester lors des essais de mélanges de monoxyde d'azote.

8.2 Défauts de fonctionnement du Monitor Labs 9841A

Les mesures de comparaison de l'air extérieur relatives au dioxyde d'azote ont montré des différences persistantes entre l'appareil de référence et l'appareil à tester (ML 9841A) dans les basses concentrations. Dans ces cas l'appareil à tester indiquait des valeurs sensiblement plus élevées que l'appareil de contrôle. Dans ce cas, il s'agit probablement d'un défaut de

fonctionnement de l'appareil. Ce comportement a été relevé à des niveaux divers sur deux des trois appareils à tester de type ML 9841A.

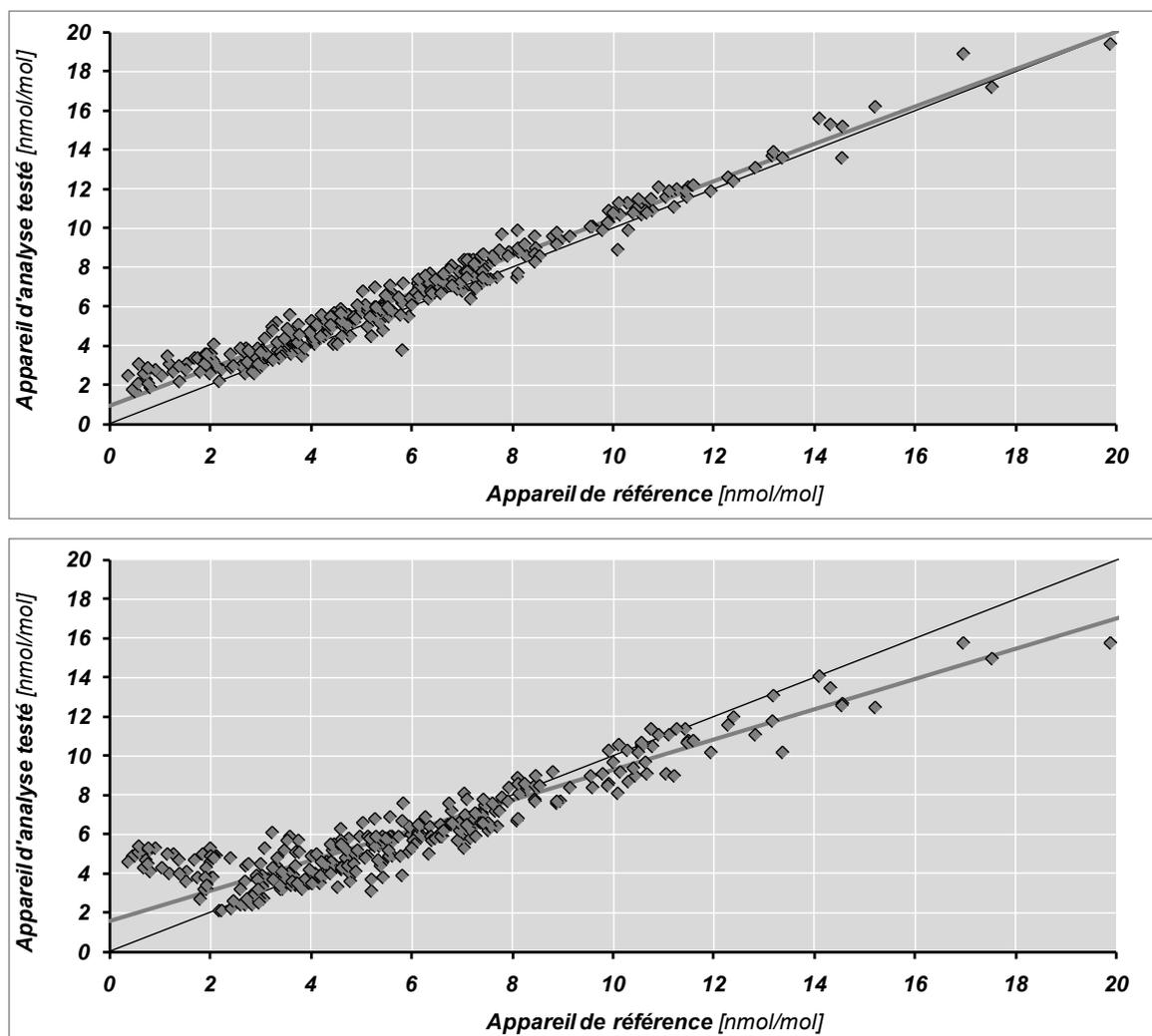


Fig. 33 Comparaison des analyses de l'air extérieur d'appareils de type ML 9841A ayant un défaut de fonctionnement

8.3 Perte d'ozone dans le système de prélèvement

Une perte d'ozone dans le système de prélèvement est un problème qui se rencontre parfois. Cela provient en général d'un débit trop faible et par conséquent d'un temps de résidence trop long de l'air à analyser dans le système de prélèvement. En présence de concentrations élevées de monoxyde d'azote des effets de titration en phase gazeuse peuvent provoquer des différences lors des mesures comparatives.

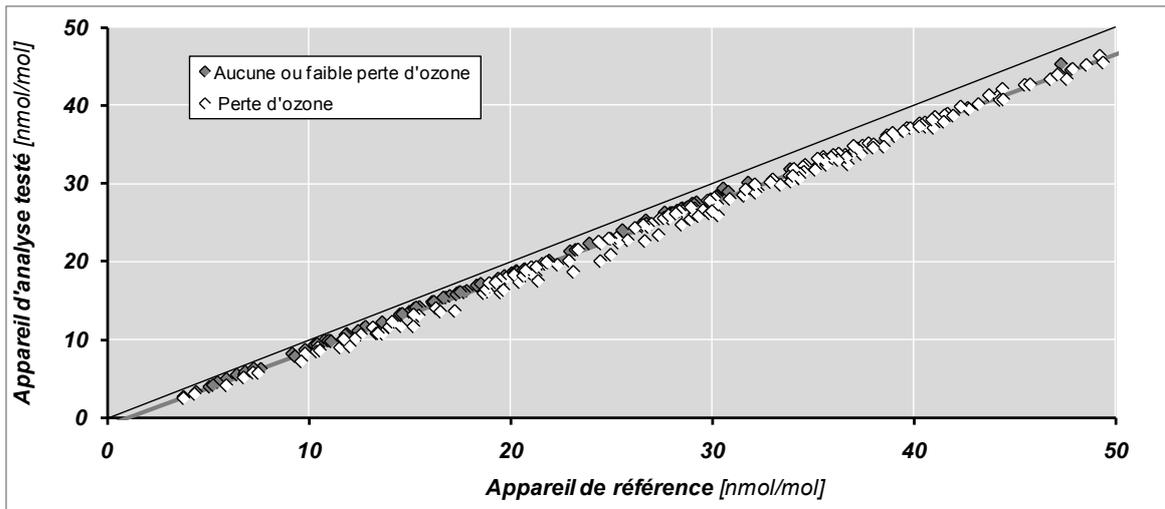


Fig. 34 Corrélation des mesures comparatives d'ozone en présence d'effets de titration en phase gazeuse dans le système de prélèvement.

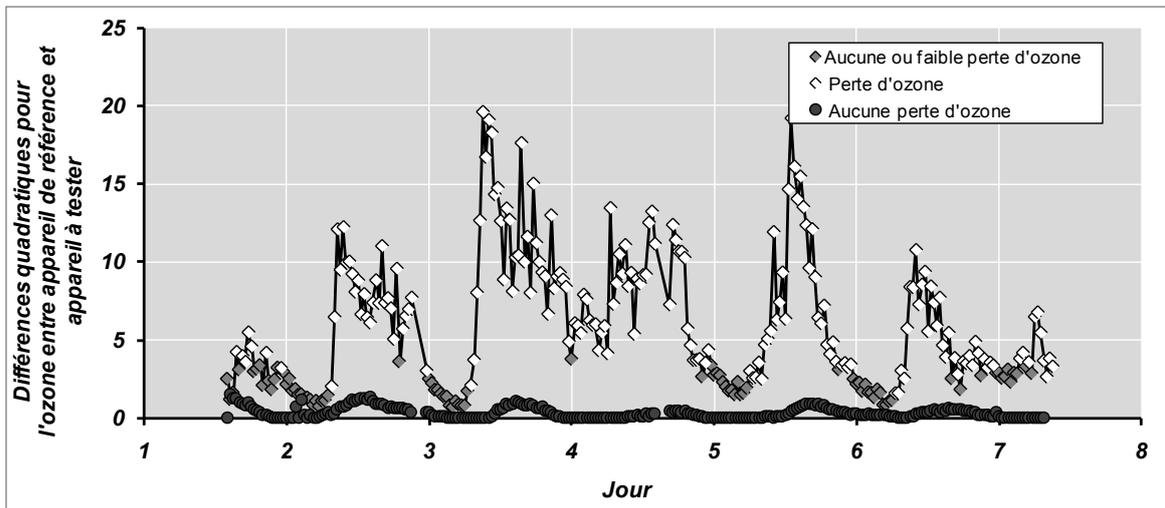


Fig. 35 Comparaison des différences quadratiques de deux mesures comparatives d'ozone avec et sans perte d'ozone

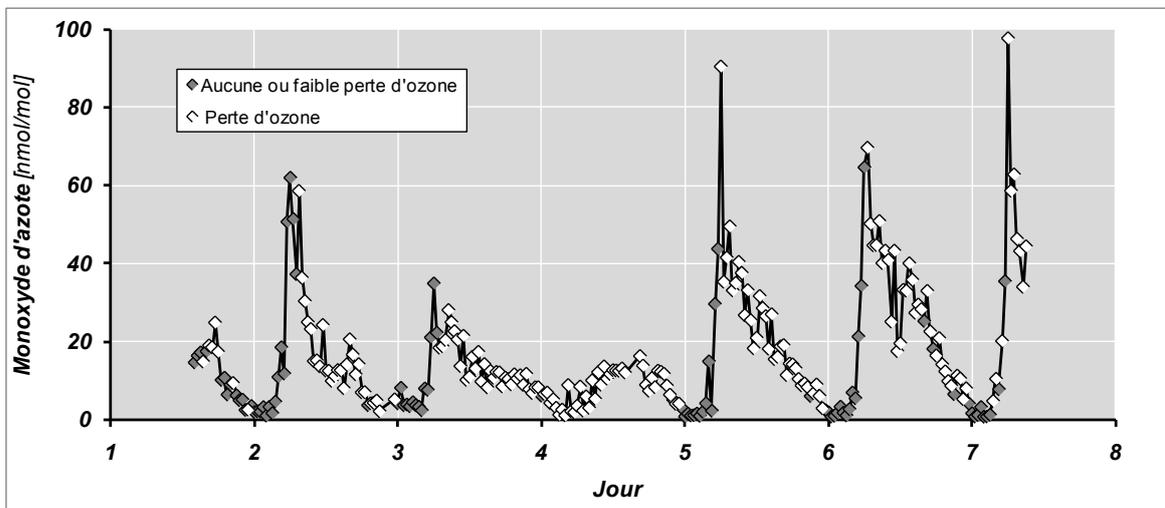


Fig. 36 Évolution des concentrations de monoxyde d'azote au cours des mesures comparatives.

Si on considère les carrés des différences entre appareil de référence et appareil à tester, on observe, contrairement à des comparaisons sans perte d'ozone, un tracé présentant des variations marquées (Fig. 35) qui suivent les concentrations de monoxyde d'azote (Fig. 36). Le phénomène de perte d'ozone est particulièrement marqué dans les cas de forte concentration d'ozone et de présence simultanée de monoxyde d'azote (carrés blancs). Déjà en présence de faibles proportions de monoxyde d'azote on constate de notables différences lors de la mesure d'ozone entre appareil de référence et appareil à tester.

8.4 Système de dilution CPC

Tous les appareils compteurs de particules à tester ont été utilisés avec un système de dilution permettant exclusivement le fonctionnement de l'appareil en mode de comptage individuel. Tout comme les appareils de mesure des gaz, ils ont été reliés au distributeur en verre des stations de mesure par une ligne provisoire. Contrairement à ce dispositif, l'appareil de référence sans système de dilution était exploité avec un fort débit et relié par une ligne aussi courte que possible et qui conduisant directement vers l'extérieur.

À l'issue des premières comparaisons déjà les appareils à tester présentaient des résultats systématiquement inférieurs. Pour cette raison, une nouvelle campagne de comparaison a été réalisée au cours de laquelle l'appareil de référence et l'appareil à tester (sans système de dilution) étaient reliés au distributeur en verre de la station de mesure. Ces deux campagnes de comparaison ont prouvé que la cause des valeurs systématiquement inférieures des appareils à tester doit être cherchée dans les systèmes de dilution utilisés (Fig. 37).

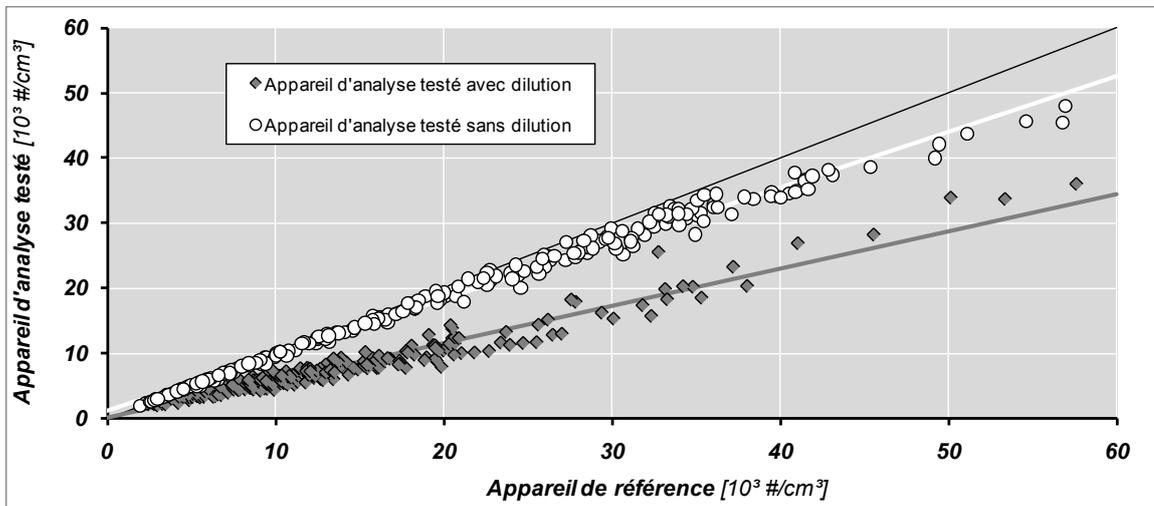


Fig. 37 Corrélations des campagnes comparatives de mesure des particules avec et sans système de dilution

L'emploi d'un système de dilution ne doit pas obligatoirement conduire à une valeur sous-évaluée comme le prouve la comparaison du nombre de particules réalisée dans une autre station de mesure où la concordance des résultats de l'appareil de référence et de l'appareil à tester est remarquablement bonne (Fig. 38). Dans ce cas, la différence systématique devrait être due au fait que la sonde de prélèvement de l'appareil de référence était nettement plus proche de la route et donc de la source.

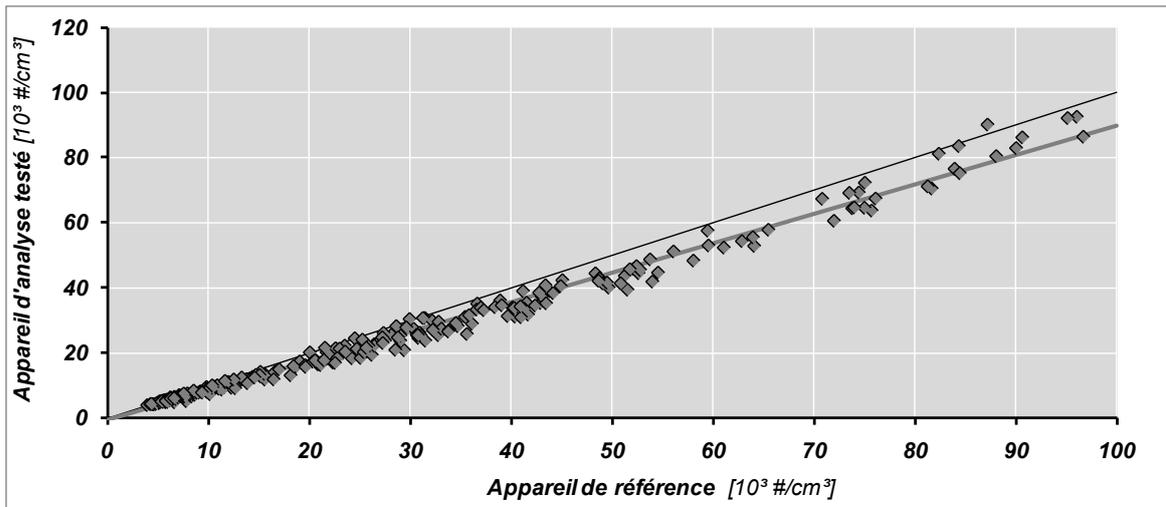


Fig. 38 Campagne de comparaison du nombre de particules dans un cas optimal

8.5 Disfonctionnements d'un compteur de particules

Un compteur de particules a présenté à plusieurs reprises une différence très importante des valeurs semi-horaires par rapport à l'appareil de référence (Fig. 39). Le dispositif électronique d'acquisition des données du TSI CPC 3022 peut présenter des erreurs de transmission conduisant à des pics très élevés de certaines valeurs (valeurs sur une seconde) [19]. Ceci se traduit par des valeurs semi-horaires parfois nettement trop élevées.

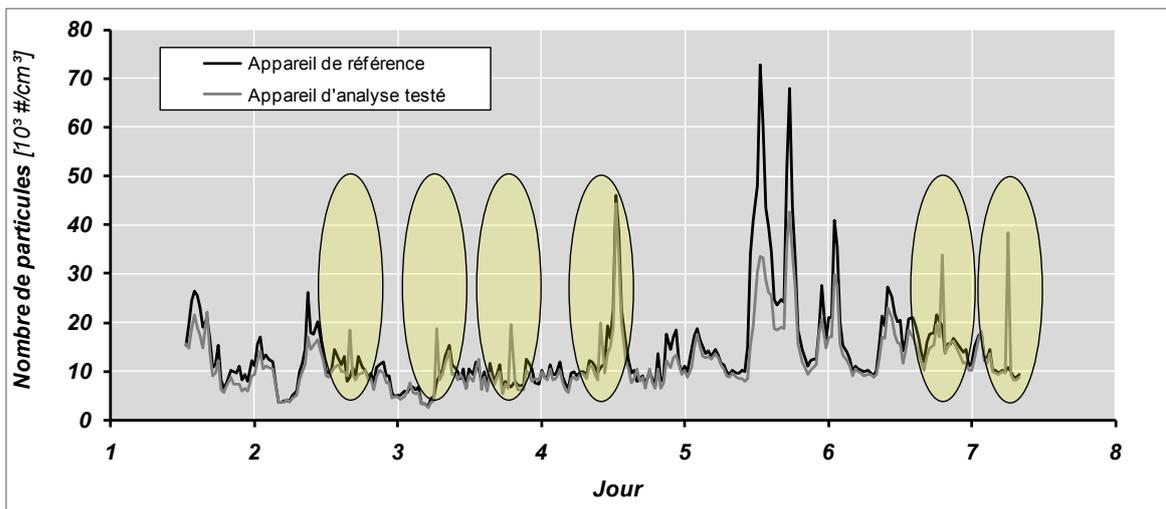


Fig. 39 Événements particuliers au cours de la campagne de comparaison du comptage des particules

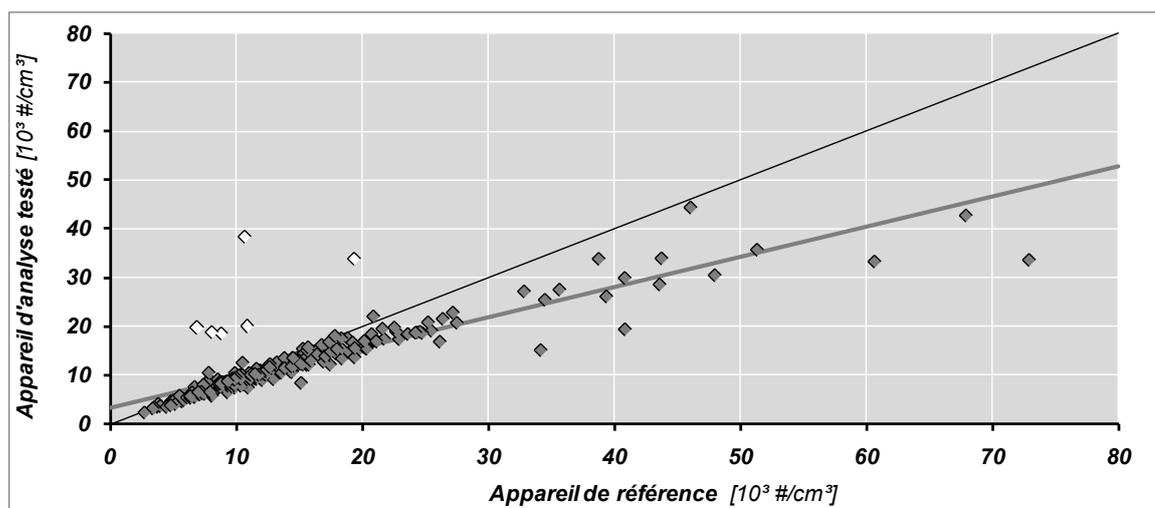


Fig. 40 Points singuliers des événements particuliers lors de la corrélation entre appareil de référence et appareil à tester.

En cas de forte concentration de poussières, l'appareil à tester semble mesurer nettement trop peu de particules (Fig. 40).

9 Littérature

- [1] OFEV, Immissions de polluants atmosphériques. Recommandations pour le mesurage, L'environnement pratique, VU-5003-F, 2004
- [2] BAFU und EMPA, Bezugsbedingungen bei Immissionsmessungen - Präzisierung und Erläuterung zu den Immissionsmessempfehlungen für Schwebstaubmessungen, 2004
- [3] METAS, Kalibrierzertifikat Brooks Vol-U-Meter Calibrator Nr. 232-10498, Bundesamt für Metrologie, 2009
- [4] Carbagas, Kalibrierzertifikat Prüfgas NO Nr. 7859, SCS, Akkreditierungs-Nr. 009, 2011
- [5] METAS, Kalibrierzertifikat Ozon Nr. 232-10639, Bundesamt für Metrologie, 2011
- [6] METAS, Kalibrierzertifikat Nr. 136-2488, Bundesamt für Metrologie, 2001
- [7] C. Pascale, METAS, persönliche Mitteilung in Bezug auf Vorgabe und Unsicherheit PoPS, 2011
- [8] METAS, Kalibrierzertifikat TSI CPC 3775 Nr. 235-10267, Bundesamt für Metrologie, 2010
- [9] METAS, Kalibrierzertifikat TSI CPC 3775 Nr. 235-10321, Bundesamt für Metrologie, 2011
- [10] INFRAS, Ringversuche und Ringkalibrationen als Mittel der Qualitätssicherung, im Auftrag BUWAL, Zürich, 1993
- [11] Ökoscience Lufthygiene AG, Peter Maly, Ringkalibrationen in der Schweiz, Sommer 1992, im Auftrag BUWAL, Zürich/Chur, 1992
- [12] Ökoscience Lufthygiene AG, Peter Maly und Hanspeter Lötscher, Bericht Ringkontrolle 1994 in der Schweiz, im Auftrag BUWAL, Zürich/Chur, 1995

- [13] INFRAS, Ringversuch Immissionsmessungen 1996 in Bern, im Auftrag BUWAL, Zürich, 1997
- [14] Ökoscience Lufthygiene AG, Peter Maly et al., Ringkontrolle 1998 in der Schweiz, im Auftrag BUWAL, Zürich/Brugg/Chur, 1999
- [15] INFRAS, Ringversuch Immissionsmessungen 2000 in Basel, im Auftrag BUWAL, Zürich/Bern, 2000
- [16] R. Kull et al., Ringkontrolle 2003 in der Schweiz, im Auftrag Cercl'Air, Oftringen, 2004
- [17] UGZ, Campagne comparative 2007 des stations fixes, sur mandat de Cercl'Air, Zürich, 2008
- [18] J. Brunner, Field Intercomparison of Air Quality Measurements in Switzerland, *Chimia*, **63**, (10), 661 - 664, 2009
- [19] J. Schlatter, METAS, persönliche Mitteilung in Bezug auf Störungen bei der Datenausgabe des TSI CPC 3022, 2011

Annexe

A1 Contrôle de l'étalon ozone après la campagne de comparaison

A l'issue de la campagne, l'étalon ozone de référence utilisé a été comparé aux étalons de laboratoire de l'UGZ (Département de la santé et de l'environnement) et de Deltatech. Les différences entre étalons étaient minimes.

Tab. 15 Comparaison de l'étalon de référence et des étalons de laboratoire de l'UGZ et de Deltatech

	Étalon de référence Campagne de comparaison [nmol/mol]	Étalon de laboratoire UGZ [nmol/mol]
Point zéro	0.30	0.25
Point de calibration	98.16	98.08
Différence	97.86	97.83

	Étalon de référence Campagne de comparaison [nmol/mol]	Étalon de laboratoire Deltatech [nmol/mol]
Point zéro	0.00	-0.54
Point de calibration	97.75	97.43
Différence	97.75	97.97

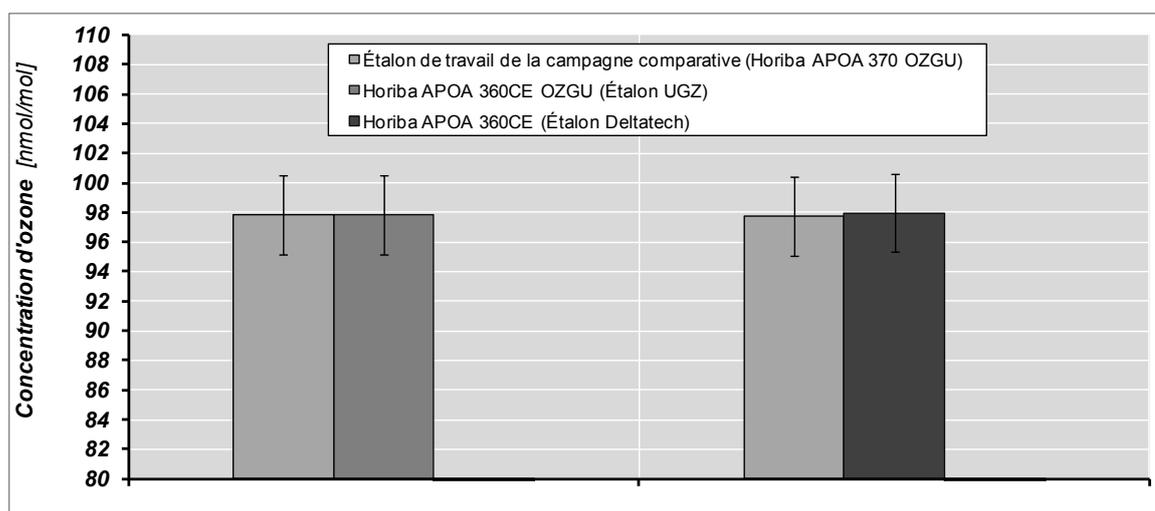


Fig. 41 Comparaison de l'étalon de référence ozone avec les étalons de laboratoire de l'UGZ et de Deltatech à l'issue de la campagne de comparaison inter laboratoires. Les incertitudes de mesure incluent les contributions des calibrations des étalons par le METAS.

A2 Pertes d'ozone lors des comparaisons des mélanges gazeux

En raison de la longueur de la ligne d'approvisionnement (15 m) utilisée pour les comparaisons relatives à l'ozone et à la perte d'ozone résultant de cette longueur, il a été tenu compte de cette perte lors de l'évaluation de chaque appareil à tester.

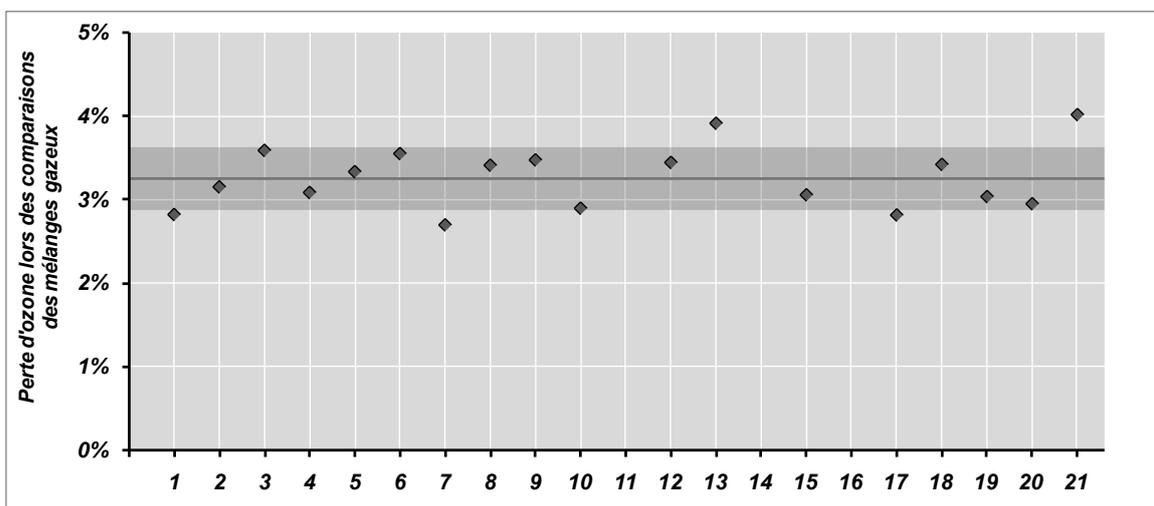


Fig. 42 Pertes d'ozone lors des comparaisons

A3 Déviation standard inter laboratoires des appareils de référence

Monoxyde d'azote ($n=10$, $p=21$)

Proportion attendue	nmol/mol	0.00	166.40	331.40
Incertitude standard	nmol/mol	0.50	0.92	1.83
Incertitude standard rel.	%	-	0.55	0.55
Moyenne appareil de référence	nmol/mol	0.36	166.94	331.74
Déviation standard appareil de référence	nmol/mol	0.15	0.75	1.21
Valeur minimum	nmol/mol	-0.04	165.94	330.07
Valeur maximum	nmol/mol	0.59	168.49	334.23
s_r	nmol/mol	0.22	0.34	0.39
s_L	nmol/mol	0.14	0.74	1.20
Déviation standard inter laboratoires s_R	nmol/mol	0.26	0.82	1.27
en % de la moyenne	%	-	0.49	0.38
Intervalle de confiance 95% ($t_{p,\alpha} \cdot s_R$)	nmol/mol	0.54	1.70	2.63
en % de la moyenne	%	-	1.02	0.79

Dioxyde d'azote (n=10, p=21)

Proportion attendue	nmol/mol	0.00	48.33
Incertitude standard	nmol/mol	0.50	0.36
Incertitude standard relative	%	-	0.75
Valeur moyenne appareil de référence	nmol/mol	-0.10	46.96
Incertitude standard appareil de référence	nmol/mol	0.27	0.32
Valeur minimum	nmol/mol	-0.53	46.22
Valeur maximum	nmol/mol	0.44	47.60
s_r	nmol/mol	0.23	0.34
s_L	nmol/mol	0.26	0.30
Déviat ion standard inter laboratoires s_R	nmol/mol	0.34	0.46
en % de la moyenne	%	-	0.97
Intervalle de confiance 95% ($t_{p,\alpha} \cdot s_R$)	nmol/mol	0.71	0.95
en % de la moyenne	%	-	2.02

Ozone (n=10, p=19)

Proportion attendue	nmol/mol	0.00	23.65	47.72	72.21	96.20
Incertitude standard	nmol/mol	0.50	1.22	1.52	1.93	2.39
Incertitude standard relative	%	-	5.15	3.19	2.68	2.48
Valeur moyenne appareil de référence	nmol/mol	0.16	23.83	47.65	72.25	96.13
Incertitude standard appareil de référence	nmol/mol	0.19	0.16	0.25	0.40	0.47
Valeur minimum	nmol/mol	-0.16	23.50	47.29	71.64	95.49
Valeur maximum	nmol/mol	0.61	24.21	48.14	73.00	96.98
s_r	nmol/mol	0.13	0.15	0.16	0.16	0.18
s_L	nmol/mol	0.19	0.15	0.25	0.39	0.46
Déviat ion standard inter laboratoires s_R	nmol/mol	0.23	0.22	0.30	0.43	0.50
en % de la moyenne	%	-	0.90	0.62	0.59	0.52
Intervalle de confiance 95% ($t_{p,\alpha} \cdot s_R$)	nmol/mol	0.48	0.45	0.62	0.88	1.03
en % de la moyenne	%	-	1.88	1.30	1.22	1.07

A4 Étal on de référence dioxyde d'azote du METAS (PoPS)

La comparaison du débit de perméation de dioxyde d'azote du tube à perméation avant et après la campagne a montré une légère diminution (Fig. 43). Les résultats relatifs à l'appareil de référence indiquent une légère tendance à l'augmentation mais ceux des appareils à tester ne présentent pas cette tendance (Fig. 44).

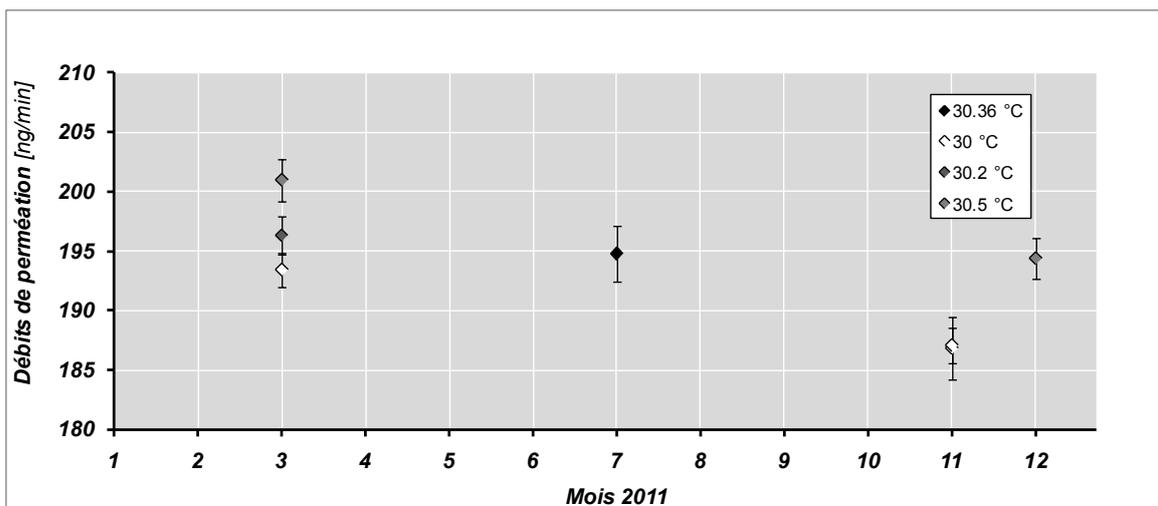


Fig. 43 Débit de perméation PoPS 2011 selon détermination par le METAS.

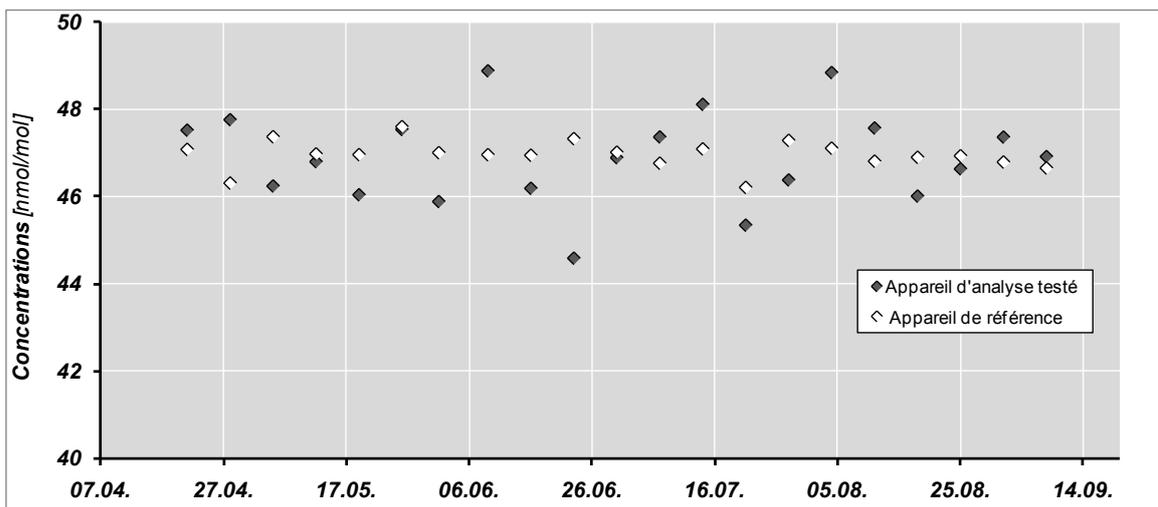


Fig. 44 Proportion de dioxyde d'azote mesurée par l'appareil de référence et par l'appareil à tester au cours de la campagne

Le débit moyen de la perméation déterminée avant et après la campagne a été utilisé pour les calculs et la diminution de débit de perméation a été incluse en tant que contribution supplémentaire à l'incertitude de l'étalon de référence [7].

A5 Correction de la sonde de prélèvement d'ozone

Au cours de la campagne il est apparu que la différence de la mesure d'ozone entre l'appareil de référence et l'appareil à tester augmentait constamment. Au cours du dernier tiers de la campagne un appareil supplémentaire d'ozone a été installé dans la station de référence et sa sonde dirigée directement vers l'extérieur. Les données montraient une perte d'ozone dans la sonde de la station de référence, c'est pourquoi une investigation complémentaire a été entreprise à la fin de la campagne de comparaison. Des mesures comparatives de plusieurs jours ont été réalisées pour examiner ce problème.

Les deux appareils de mesure ont été recalibrés et les mesures comparatives suivantes ont été entreprises:

- Les deux analyseurs ozone ont été raccordés à la sonde de la station de référence (Mesure 1).
- L'appareil de référence a été raccordé à la sonde de la station de référence et le deuxième appareil avec une sonde courte dirigée directement vers l'extérieur (Mesure 2)
- La sonde de la station de référence a été nettoyée puis mesures comparatives selon le point précédent (Mesure 3)

Tab. 16 Facteurs de comparaison des mesures destinées à déterminer la perte de la sonde

	<i>Rapport Appareil à comparer/appareil de référence</i>
Mesure 1	1.005
Mesure 2	1.048
Mesure 3	1.031

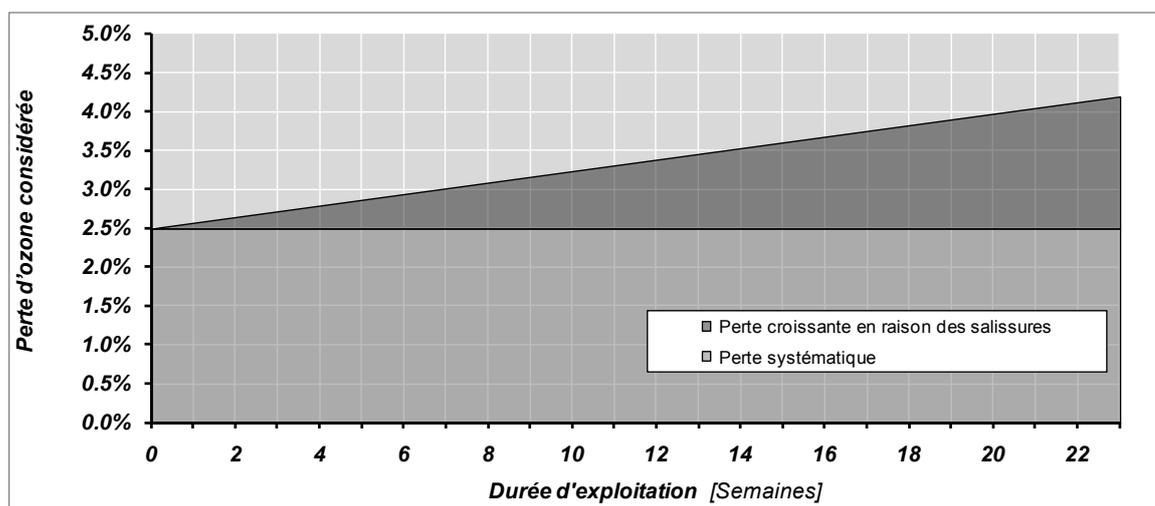


Fig. 45 Perte d'ozone considérée en fonction de la durée d'utilisation de la sonde de la station de référence

De manière surprenante, une nouvelle sonde de 15 m de PFA, conditionnée à l'ozone avant la campagne de comparaison et spécialement prévue pour cette occasion, a tout de même présenté au départ une perte systématique de 2.5%. De plus l'importance de la perte d'ozone augmentait avec la durée d'utilisation bien que la pollution reste modérée. Les données mesurées par l'appareil de référence ont été corrigées en conséquence (Fig. 45).

A6 Calibration et correction de l'appareil de référence de comptage des particules TSI CPC 3775

L'appareil de comptage des particules utilisé en tant que référence a été calibré au METAS avant et après la campagne de comparaison (avant et après le service d'entretien de l'appareil) [8, 9].

Alors que les résultats en mode de comptage individuel des trois calibrations étaient cohérents, des problèmes d'interprétation sont apparus en mode de dispersion de la lumière (Fig. 46). La diminution rapportée lors de l'atelier de calibration 2010 organisé par le METAS s'est en grande partie confirmée lors des comparaisons (Fig. 47).

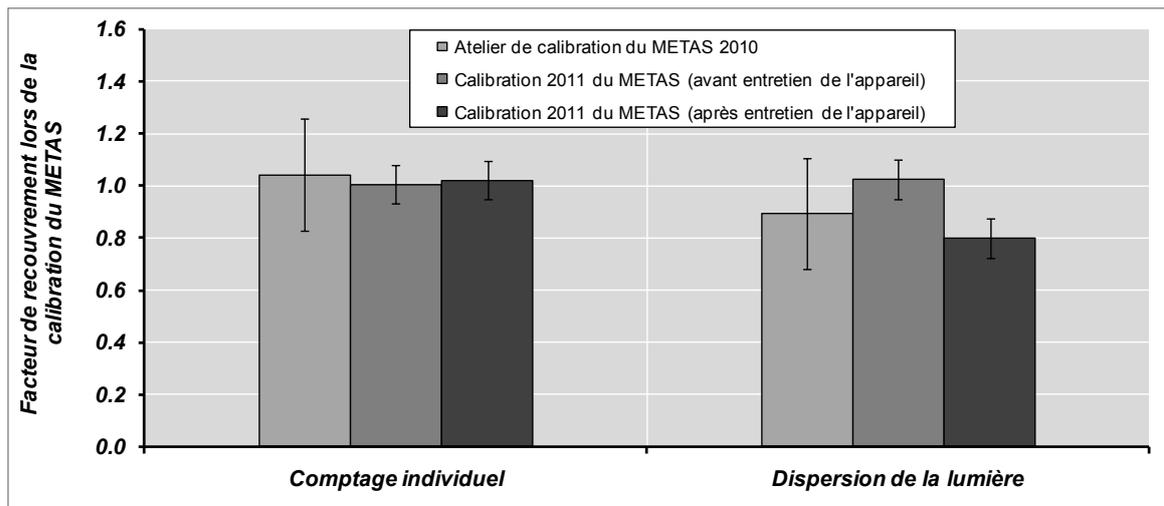


Fig. 46 Calibration du TSI CPC 3775 avant et après la campagne de comparaison

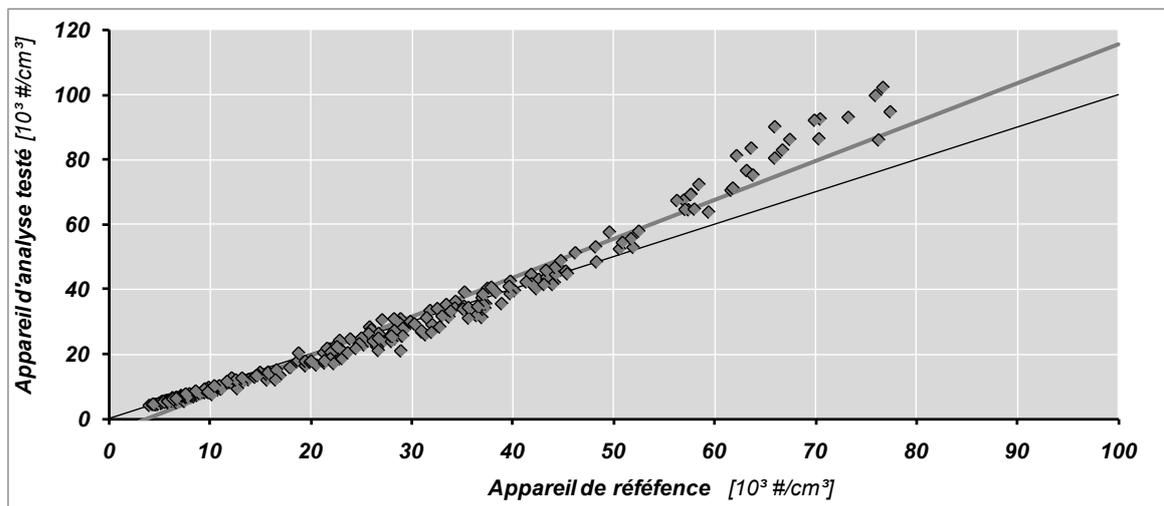


Fig. 47 Diminution nettement visible de l'appareil de référence

Une diminution progressive de l'efficacité de détection au cours de la campagne de mesures, due à une salissure progressive de l'appareil d'analyse, était attendue. La calibration de l'appareil de mesure à la fin de la campagne comparative (avant entretien de l'appareil) a attribué à l'appareil un taux de recouvrement de 103%. Il y a donc contradiction entre les résultats des mesures comparatives et la calibration finale du METAS.

Le résultat inférieur de l'appareil de référence a été déterminé à l'aide de toutes les mesures comparatives en renonçant à utiliser les données de calibration du METAS. Sur la base des valeurs moyennes sur une minute de l'appareil de référence, le nombre total de particules P a été déterminé de la manière suivante:

$$P = P_{\text{Mode de comptage individuel}} + \frac{P_{\text{Mode de dispersion de la lumière}}}{q}$$

Ensuite on calculait les moyennes semi-horaires de l'appareil de référence et on procédait à la comparaison avec l'appareil d'analyse testé. A la fin, le facteur q était si variable que le coefficient de détermination de la corrélation entre appareil de référence et appareil d'analyse testé atteignait un maximum. Cette procédure a été utilisée pour tous les compteurs de particules de même type. Les facteurs de correction résultants sont tous très proches (Tab. 17).

Tab. 17 Facteurs de correction du mode de dispersion de la lumière de l'appareil de référence

Code de la station	Type de l'appareil	Facteur de correction q
8	TSI CPC 3775	0.701
14	TSI CPC 3775	0.684
21	TSI CPC 3775	0.721
11	TSI CPC 3775	0.734
12	TSI CPC 3022	Pas pris en compte
17	TSI CPC 3775	0.628
Médiane		0.701

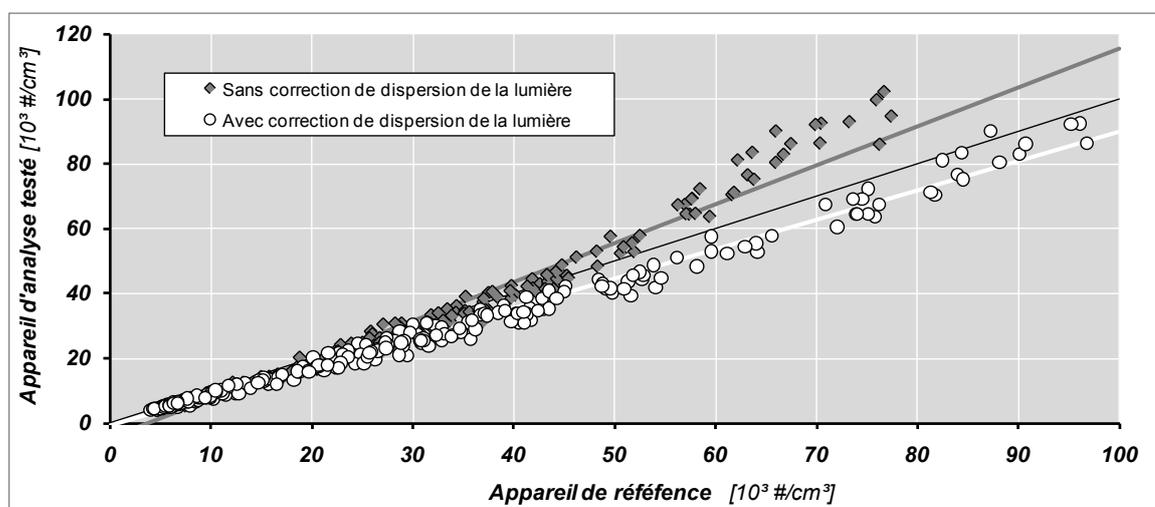


Fig. 48 Corrélation entre appareil de référence et appareil d'analyse testé avant et après correction de l'appareil de référence en mode de dispersion de la lumière

Les données de l'appareil de référence ont été recalculées avec la médiane des facteurs de correction puis les mesures de comparaison ont été réévaluées.

A7 Concentrations des gaz d'étalonnage

Les étalonnages étaient réalisés avec les concentrations et les incertitudes étendues suivantes:

Monoxyde d'azote	Zéro	0.0 ± 1.0 nmol/mol
	Niveau 1	166.4 ± 4.1 nmol/mol
	Niveau 2	331.4 ± 8.1 nmol/mol
Dioxyde d'azote	Zéro	0.0 ± 1.0 nmol/mol
	Niveau 1	48.3 ± 0.7 nmol/mol
Ozone	Zéro	0.0 ± 2.2 nmol/mol
	Niveau 1	$23.2 - 25.2 \pm 2.5$ nmol/mol
	Niveau 2	$47.0 - 49.8 \pm 3.1$ nmol/mol
	Niveau 3	$71.3 - 73.0 \pm 4.0$ nmol/mol
	Niveau 4	$94.6 - 98.0 \pm 4.9$ nmol/mol

