

Campagne comparative 2015

RAPPORT FINAL

sur mandat de la
Société suisse des responsables de l'hygiène de l'air Cercl'Air

en collaboration avec
l'Institut fédéral de Métrologie METAS

et avec l'aide de
l'Office fédéral de l'environnement OFEV

Rapport N° 20151201

Auteurs:

Jürg Brunner, chef de laboratoire
Noël Rederlechner, collaborateur scientifique

Zurich, Décembre 2015



Mentions légales

Éditeur

Ville de Zurich

Protection de l'environnement et de la santé Zurich UGZ

Section Environnement

Laboratoire

Walchestrasse 31

Case postale

8021 Zurich

Collaborateurs spécialisés

Jürg Brunner

Noël Rederlechner

Markus Scheller

Thomas von Allmen

Traduction

Elodie Gillich

TABLE DES MATIÈRES

Préface	1
Résumé	2
1 Introduction.....	2
2 Définitions.....	3
3 Méthode expérimentale	5
4 Considérations relatives aux incertitudes	10
5 Résultats.....	13
6 Évolution des campagnes comparatives de contrôle des stations fixes	33
7 Singularités.....	34
8 Littérature	38
Annexe	39

Préface

La loi fédérale sur la protection de l'environnement impose à la Confédération et aux cantons de procéder à des relevés de pollution et d'évaluer l'effet des mesures de la lutte contre celle-ci. Selon cette tâche légale, l'objectif le plus important de cette surveillance est d'obtenir des mesures d'immissions fiables tant à l'échelle fédérale qu'à l'échelle locale. 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. Outre les contrôles qualités internes aux laboratoires, 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 stations mobiles sont régulièrement réalisées depuis 1988. Le présent rapport centralise les résultats des calibrations et des mesures comparatives de 20 stations de mesure pour l'année 2015 et montre ainsi l'état actuel de la qualité des mesures d'immissions en Suisse.

Depuis les premières mesures comparatives dès la fin des années 1980, la qualité des mesures d'immissions pour tous les polluants de l'air n'a cessé de s'améliorer et ce de manière significative. Comme observé depuis des années, les résultats de 2015 confirment le haut niveau de précision des mesures d'immissions des services techniques suisses.

Des sources d'erreurs isolées et de potentielles problématiques ont également pu être identifiées. La garantie à long terme de la qualité des mesures d'immissions restera ainsi une tâche importante dans le futur.

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

Résumé

Une nouvelle campagne comparative des mesures d'immissions a été réalisée entre mars et septembre 2015. Depuis 1988 des contrôles de cette nature sont effectués régulièrement 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 d'immissions, d'éliminer les problèmes identifiés et d'assurer une amélioration constante de la qualité des données.

De la même manière que durant les campagnes 2007 et 2011, des mesures de gaz de concentration inconnue des participants ainsi que des analyses comparatives ont été entreprises. Cette procédure permet 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 nouvelles sources d'erreurs de mesure. Malgré tous les efforts, des problèmes d'équipements ou des dysfonctionnements peuvent survenir. Les campagnes comparatives permettent d'identifier certains de ces problèmes. En plus des problèmes déjà connus, cette campagne comparative a en particulier permis de mettre en évidence l'influence majeure de la sensibilité de certains appareils de mesure aux changements de différence de pressions (entre la pression de l'air extérieur et celle de la cellule de mesure de l'instrument).

1 Introduction

La société suisse des responsables de l'hygiène de l'air "Cercl'Air" a chargé le service de protection de l'environnement et de la santé de la ville de Zurich (UGZ) d'organiser la campagne comparative 2015. Cette campagne a 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 2015, des mesures de mélanges gazeux de concentration inconnue et des analyses comparatives de l'air extérieur ont été réalisées à l'emplacement de 20 stations de mesures des réseaux communaux, cantonaux et fédéraux. Cette procédure a l'avantage de permettre de tester les appareils d'analyses et les mesures d'immissions dans leurs conditions d'utilisation réelles. Cette procédure se terminant par des analyses comparatives de l'air extérieur présente 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 travail utilisés ont été comparés avec les étalons nationaux avant et après la campagne de comparaison.

2 Définitions

Etalon

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.

Etalon de référence

Etalon, 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.

Etalon de travail

Etalon, 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).

Etalon voyageur

Etalon, parfois de construction spéciale, destiné au transport entre 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 comparaison (RKF)

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

$$RKF = \frac{X_{\text{appareil_d'analyse}}}{X_{\text{Etalon}}}$$

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 un écart-type (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 écarts-types empiriques. D'autres, qui peuvent également être décrits par des écarts-types, sont déterminés par des répartitions de probabilité basées 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.

Écart-type des mesures d'un laboratoire (empirique)

Pour une série de n_j mesures de la même grandeur réalisées par un laboratoire j , l'écart-type 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.

Écart-type de répétabilité

L'écart-type de répétabilité décrit la dispersion des mesures réalisées dans des conditions reproductibles et est défini 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 l'écart-type de répétabilité s_r se simplifie alors en:

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

Écart-type inter laboratoires

L'écart-type entre les p participants à la campagne comparative est défini 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 en:

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

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

$$\bar{N} = n$$

Ecart-type de comparaison

L'écart-type de comparaison est défini comme:

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

3 Méthode expérimentale

Une nouvelle campagne comparative des mesures d'immissions a été réalisée entre mars et septembre 2015 à l'emplacement de 20 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 étalonnés à l'aide d'étalons de référence (monoxyde d'azote et ozone).

Les tests avec les mélanges de gaz étalons certifiés étaient réalisés le jeudi. 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.

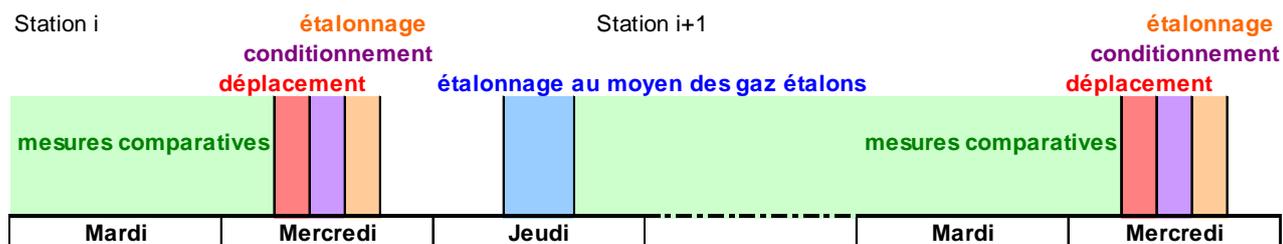


Fig. 1 Déroulement de la campagne comparative

3.1 Schéma de la station de référence

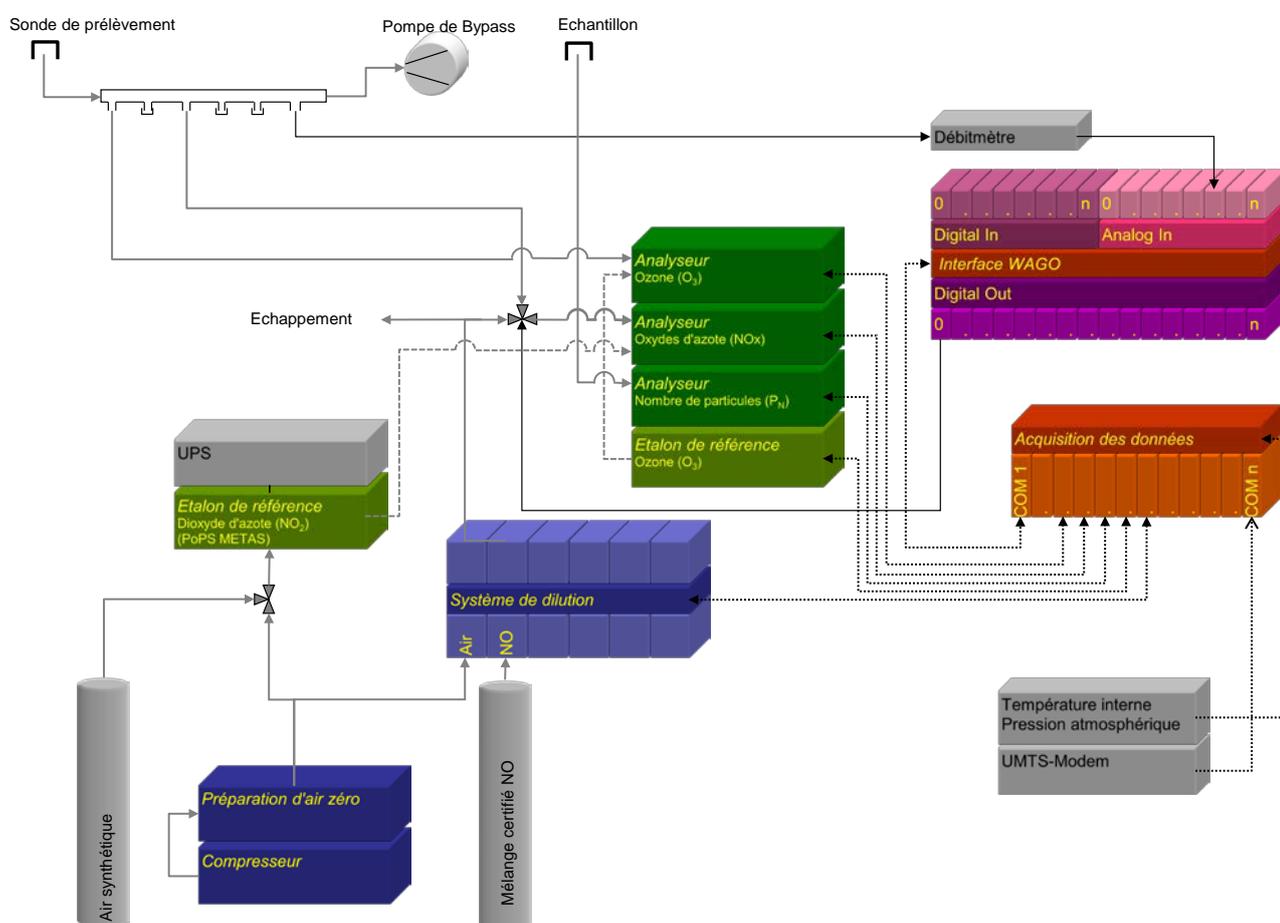


Fig. 2 Schéma de la station de référence de la campagne comparative des mesures d'immissions Cercl'Air 2015

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

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

3.2 Analyseurs de référence

Les appareils suivants ont été utilisés:

Tab. 1 Analyseurs de référence utilisés

<i>Paramètre</i>	<i>Type d'appareil</i>	<i>N° de série</i>	<i>Année</i>
Ozone	Horiba APOA 370	G0100U7S A90UVSUB	2006 2013
Oxydes d'azote	Horiba APNA 370 Horiba APNA 370 Horiba APNA 360CE	3Y3DRKM5 WLMG3AFV 314007	2011 2013 2005
Poussières fines PM10	Digitel HVS DHA-80	322-N	1997
Compteur de particules	TSI CPC 3775	70745239	2007

3.3 Mesures de mélanges gazeux de concentration inconnue

A l'exception du dioxyde d'azote, les mesures de mélanges gazeux de concentration inconnue réalisées ont été effectuées à au moins deux niveaux de concentration pouvant 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 entraînés au moyen de conduites en PFA dans les appareils à tester. En ce qui concerne l'ozone, la perte due à la longueur de la conduite a été déterminée en faisant recirculer le gaz dans l'appareil de contrôle et cette perte a été prise en compte dans le calcul. Pour chaque paramètre la même conduite a toujours été utilisée.

Dix valeurs moyennes d'une minute ont servi à l'établissement des valeurs moyennes utilisées pour la détermination des résultats des mesures de mélanges gazeux de concentration inconnue. Ces valeurs moyennes ont été enregistrées dans la station de référence et dans la station à tester.

3.3.1 Monoxyde d'azote

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

Tab. 2 Étalon de référence du monoxyde d'azote

<i>Appareil</i>	<i>Type/Fabriquant</i>	<i>N° de série</i>	<i>Année</i>	<i>Remarque</i>
Fabrication d'air zéro	Construction UGZ	001	2011	
Diluteur dynamique	Bronkhorst E-7402	M4201816A	2004	
Mélange gazeux NO (50 µmol/mol)	Carbagas	A0N6K11	2015	50 µmol/mol NO ₂ < 1%

Le facteur 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.

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

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

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

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

3.3.2 Dioxyde d'azote

Le mélange gazeux de NO₂ a été introduit à une concentration de 48.8 nmol/mol directement 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 Etalon de référence du dioxyde d'azote

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

Les données de mesures de l'appareil à tester et de l'appareil de référence après soustraction de leurs valeurs zéro ont été utilisées pour calculer le facteur de comparaison (RKF). L'appareil à tester et l'appareil de référence ont été d'une part comparés par rapport à l'étalon de référence (*RKF 1*):

$$RKF\ 1 = \frac{\overline{NO}_2^{Appareil\ à\ tester, mesure\ de\ mélange\ gazeux} - \overline{NO}_2^{Appareil\ à\ tester, Valeur\ zéro}}{\overline{NO}_2^{Etalon\ de\ référence}}$$

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 d'autre part été procédé à la comparaison de l'appareil à tester et de l'appareil de référence (*RKF 2*):

$$RKF\ 2 = \frac{\overline{NO}_2^{Appareil\ à\ tester, mesure\ de\ mélange\ gazeux} - \overline{NO}_2^{Appareil\ à\ tester, Valeur\ zéro}}{\overline{NO}_2^{Appareil\ de\ référence, mesure\ de\ mélange\ gazeux} - \overline{NO}_2^{Appareil\ de\ référence, Valeur\ zéro}}$$

3.3.3 Ozone

Les mesures de mélanges gazeux de concentration inconnue ont été réalisées au moyen d'un étalon de référence d'ozone avec une partie analyseur [5, 6] étalonné au METAS. Cinq concentrations ont été utilisées (zéro et 4 concentrations d'ozone dans le domaine de 25 – 100 nmol/mol).

Tab. 4 Étalons de référence d'ozone

Appareil	Type/Fabriquant	N° de série	Année
Étalons de référence ozone	Horiba APOA 370 OZGU SE	TA8XV46B	2012
	Horiba APOA 370 OZGU	CHTTF316	2009

Le facteur 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.

$$O_{3 \text{ Conc. } i}^{\text{Appareil de référence}} = \overline{O_{3 \text{ Conc. } i}^{\text{Appareil de référence}}} - \overline{O_{3 \text{ Valeur zéro}}^{\text{Appareil de référence}}}$$

$$O_{3 \text{ Conc. } i}^{\text{Appareil à tester}} = \overline{O_{3 \text{ Conc. } i}^{\text{Appareil à tester}}} - \overline{O_{3 \text{ Valeur zéro}}^{\text{Appareil à tester}}}$$

$$O_{3 \text{ Conc. } i}^{\text{Appareil à tester}} = RKF_{\text{Appareil à tester}} \cdot O_{3 \text{ Etalon de référence}}$$

$$O_{3 \text{ Conc. } i}^{\text{Appareil de référence}} = RKF_{\text{Appareil de référence}} \cdot O_{3 \text{ Etalon de référence}}$$

À la fin la campagne d'intercomparaison le fonctionnement de l'étalon de référence a été contrôlé par comparaison avec un autre étalon de transfert.

3.4 Mesure du débit du Digital HVS

Le contrôle du débit a été réalisé à l'aide d'un compteur à turbine à roue radiale [7]. Le débit de gaz a été déterminé en tenant compte des conditions réelles de température et de pression (conditions de mesure M) et des conditions annuelles moyennes appliquées par chacun des services participants (conditions de référence B).

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

3.5 Incertitude des étalons de référence utilisés

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

Appareils, équipements	Valeur nominale	Incertitude élargie
Inetronic METAS PoPS (Dioxyde d'azote)	48.8 nmol/mol	± 1.0 nmol/mol
Horiba APOA 370 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 M4201816B ¹	6564.1 ml/min	± 5 ml/min
Régulateur de débit massique Bronkhorst M4201816C ¹	39.6 ml/min 19.8 ml/min	± 0.2 ml/min ± 0.2 ml/min
Compteur de gaz à turbine radiale GWF G25	Lecture	± 0.2%

Tous les étalons de référence peuvent être comparés à des étalons nationaux [3-8].

¹ Débit volumique à 273.15 K, 1013.25 hPa

3.6 Analyses comparatives de l'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 (<1 s) dans la longue sonde de la station de référence.

Pour des raisons techniques, le prélèvement des 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. Généralement 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 volontairement été renoncé au système de dilution généralement utilisé. L'appareil de référence fonctionnait avec un flux d'échantillonnage élevé et la conduite de prélèvement était gardée la plus courte possible en passant 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) [9, 10].

Le traitement des données pour les paramètres gazeux a été effectué sur la base des données semi-horaires corrigées et pour les poussières fines PM10 sur la base des moyennes journalières. La pente b et l'ordonnée à l'origine a de la régression linéaire des données du paramètre X de l'instrument de référence et de l'appareil à tester ainsi que le coefficient de détermination r^2 sont définis comme critères d'appréciation.

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

Coefficient de détermination r^2

4 Considérations relatives aux incertitudes

4.1 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 comparaison (voir Fig. 3) il s'agit d'une évaluation de l'incertitude de mesure combinée tenant compte du calcul du facteur de campagne (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.

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

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

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

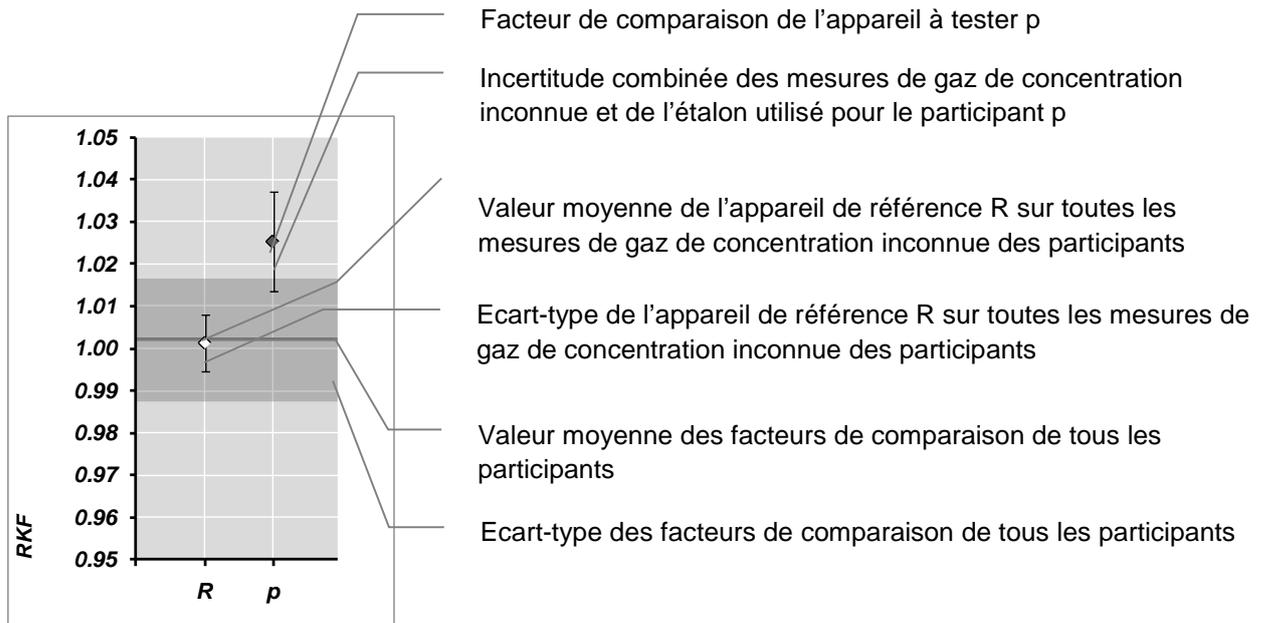


Fig. 3 Schéma explicatif de la représentation graphique des facteurs de comparaison

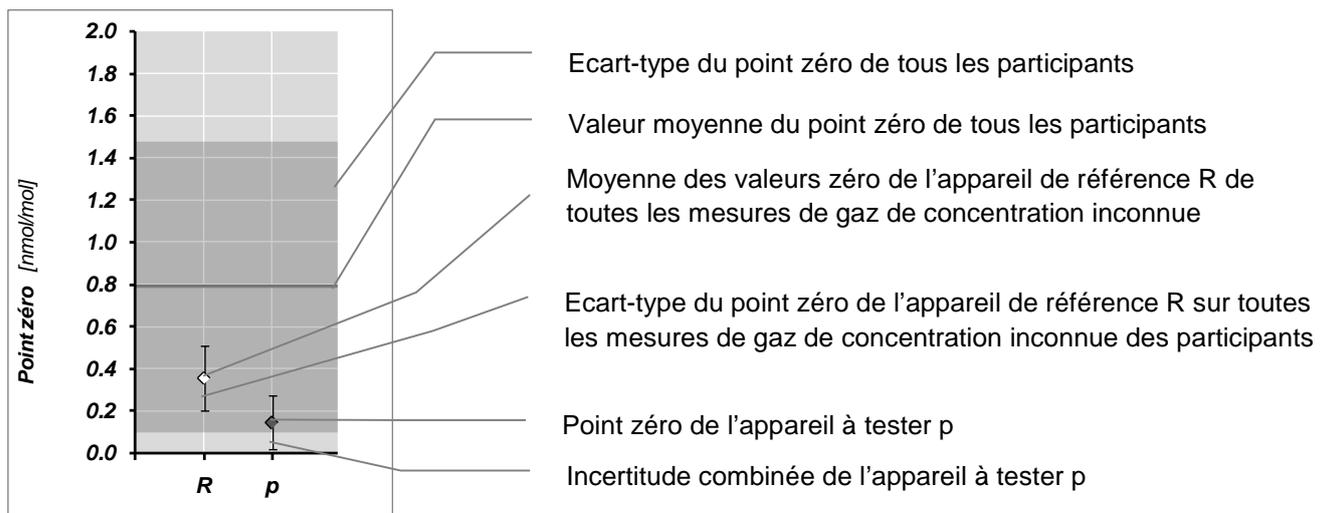


Fig. 4 Schéma explicatif de la représentation graphique du point zéro

4.2 Analyses comparatives de l'air extérieur

Les analyses comparatives de l'air extérieur ont été évaluées sur la base des moyennes semi-horaires à l'aide d'un calcul de régression linéaire.

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

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

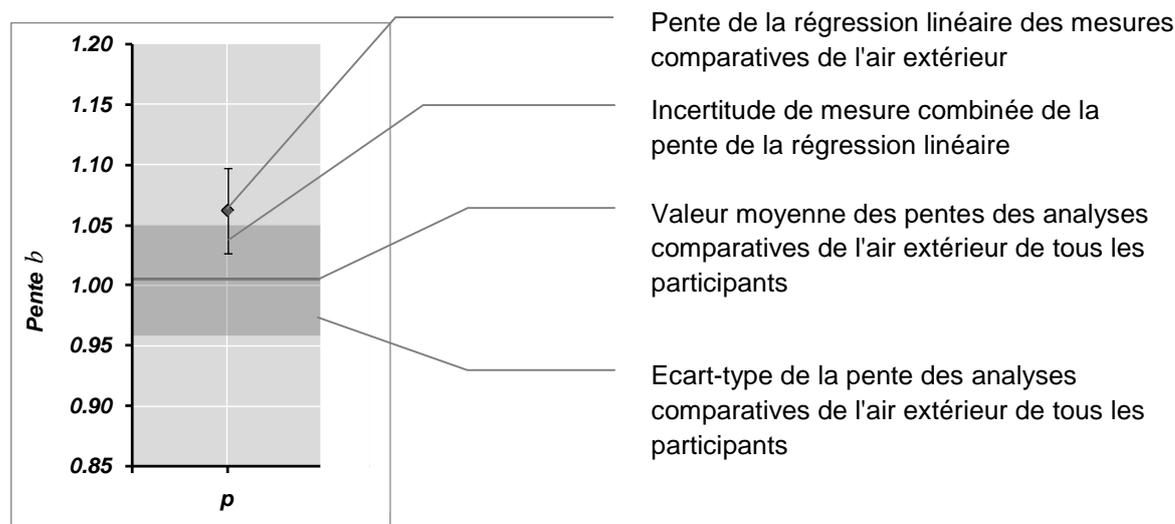


Fig. 5 Schéma explicatif de la représentation graphique des pentes des analyses comparatives de l'air extérieur.

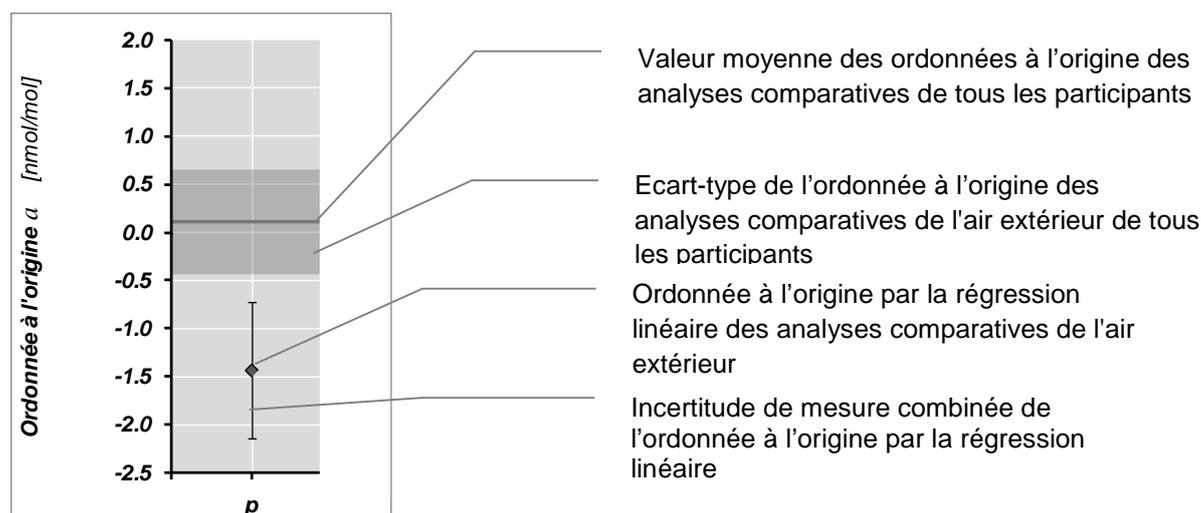


Fig. 6 Schéma explicatif de la représentation graphique de l'ordonnée à l'origine des analyses comparatives de l'air extérieur

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 analyses 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.

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

L'incertitude concernant l'origine à l'ordonnée est une incertitude combinée avec une contribution du calcul de la régression des analyses comparatives et une contribution de l'incertitude estimée des points zéro de l'appareil de référence et de l'appareil à tester.

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

5 Résultats

Les résultats des mesures de gaz de concentration inconnue ainsi que les analyses comparatives ont été soumis à un test de Grubbs [11] pour les valeurs extrêmes. Les données qui sont significativement différentes ($P > 95\%$) ont été ignorées pour le calcul de la moyenne et de l'écart-type; ces valeurs sont inscrites en italique et sont soulignées.

5.1 Mesures de gaz de concentration inconnue des participants

5.1.1 Monoxyde d'azote

Tab. 6 Résultats des mesures de monoxyde d'azote

Code de station	Point zéro [nmol/mol]	<i>u</i>Point zéro [nmol/mol]	RKF	<i>u</i>RKF
R	0.43	0.16	1.001	0.007
1	1.21	0.50	1.033	0.011
2	0.28	0.60	1.025	0.012
3	0.72	0.62	0.999	0.011
4	0.81	0.53	1.080	0.017
5	0.71	0.50	1.032	0.011
6	0.95	0.50	0.972	0.012
7	0.99	0.59	1.030	0.012
8	0.07	0.55	0.995	0.050 ²
9	0.34	0.54	0.998	0.026
10	1.12	0.55	0.993	0.010
11	0.81	0.51	1.005	0.011
12	1.40	0.57	0.979	0.009
13	0.51	0.55	1.004	0.012
14	0.03	0.50	0.973	0.008
15	0.20	0.50	1.040	0.016
16	0.21	0.50	1.034	0.011
17	-0.16	0.52	1.076	0.011
18	1.30	0.54	0.999	0.012
19	0.15	0.52	0.998	0.012
20	1.35	0.56	1.003	0.010
Moyenne	0.65		1.013	
Ecart-type	0.49		0.030	

² La haute incertitude est due à l'incertitude du mélange de gaz utilisé lors de la calibration de l'appareil de mesure

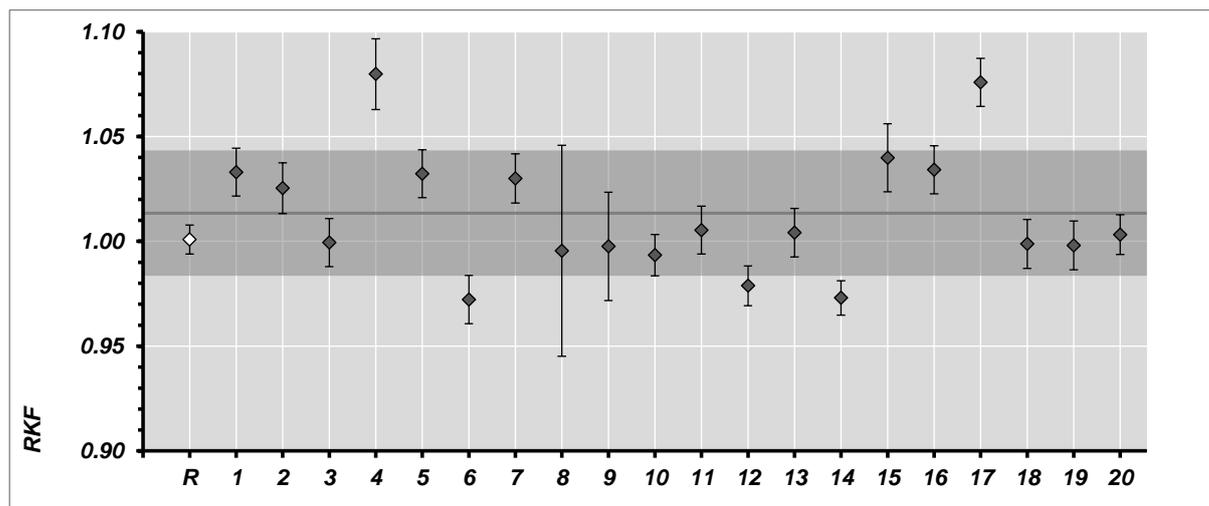


Fig. 7 Facteur de comparaison pour le monoxyde d'azote

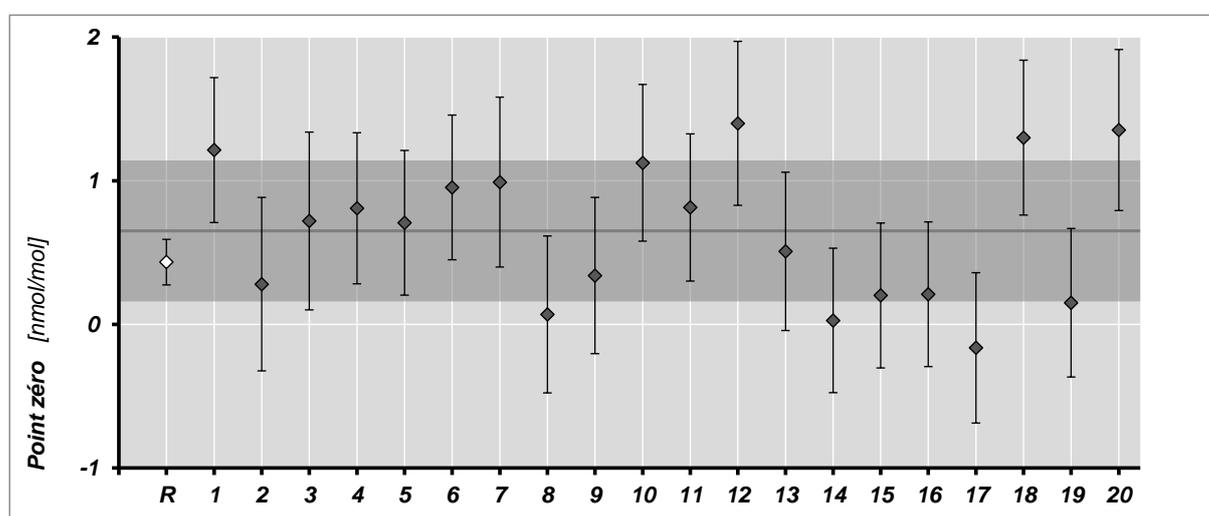


Fig. 8 Points zéro des mesures de monoxyde d'azote

Remarques

<i>Thermo 42i</i>	La sensibilité au changement de différences de pression a pour conséquence une augmentation systématique des résultats pour ce type de mesure
<i>Appareil à tester 3</i>	Soupçons de contamination au NO ₂ du gaz d'étalonnage
<i>Appareil à tester 4</i>	Soupçons de contamination au NO ₂ du gaz d'étalonnage, Déviation du RKF hors des incertitudes des moyens d'étalonnage utilisés
<i>Appareil à tester 6</i>	Déviation du RKF hors des incertitudes des moyens d'étalonnage utilisés
<i>Appareil à tester 12</i>	Déviation du RKF hors des incertitudes des moyens d'étalonnage utilisés
<i>Appareil à tester 14</i>	Déviation du RKF hors des incertitudes des moyens d'étalonnage utilisés
<i>Appareil à tester 17</i>	Fuite sur la vanne de commutation entre les arrivées de calibration et d'échantillon, Déviation du RKF hors des incertitudes des moyens d'étalonnage utilisés

5.1.2 Dioxyde d'azote

Tab. 7 Résultats des mesures de dioxyde d'azote

Code de station	Point zéro [nmol/mol]	$u_{\text{Point zéro}}$ [nmol/mol]	RKF 1	$u_{\text{RKF 1}}$	RKF 2	$u_{\text{RKF 2}}$
R	-0.05	0.18	0.957	0.016	-	-
1	0.17	0.50	0.973	0.017	1.023	0.018
2	0.87	0.60	0.981	0.018	1.033	0.018
3	0.60	0.62	0.923	0.018	0.956	0.018
4	0.69	0.53	0.949	0.025	0.988	0.025
5	0.42	0.50	0.981	0.018	1.016	0.018
6	-0.46	0.50	0.920	0.018	0.969	0.018
7	0.12	0.59	0.975	0.018	1.011	0.018
8	0.01	0.55	0.937	0.072 ³	0.976	0.072 ³
9	-0.23	0.54	1.010	0.037	1.039	0.037
10	0.02	0.55	0.969	0.015	1.004	0.016
11	0.10	0.51	0.965	0.017	1.014	0.018
12	-0.25	0.57	0.950	0.015	0.990	0.015
13	-0.34	0.55	0.968	0.018	1.009	0.018
14	-0.59	0.50	0.904	0.013	0.936	0.013
15	-1.07	0.50	0.933	0.024	0.988	0.024
16	-0.13	0.50	0.966	0.018	1.027	0.018
17	-0.65	0.52	1.028	0.018	<u>1.098</u>	0.018
18	0.31	0.54	0.966	0.018	1.010	0.018
19	0.87	0.52	0.967	0.018	1.010	0.018
20	-0.09	0.56	0.970	0.015	1.012	0.015
Moyenne	0.02		0.962		1.001	
Ecart-type	0.51		0.029		0.027	

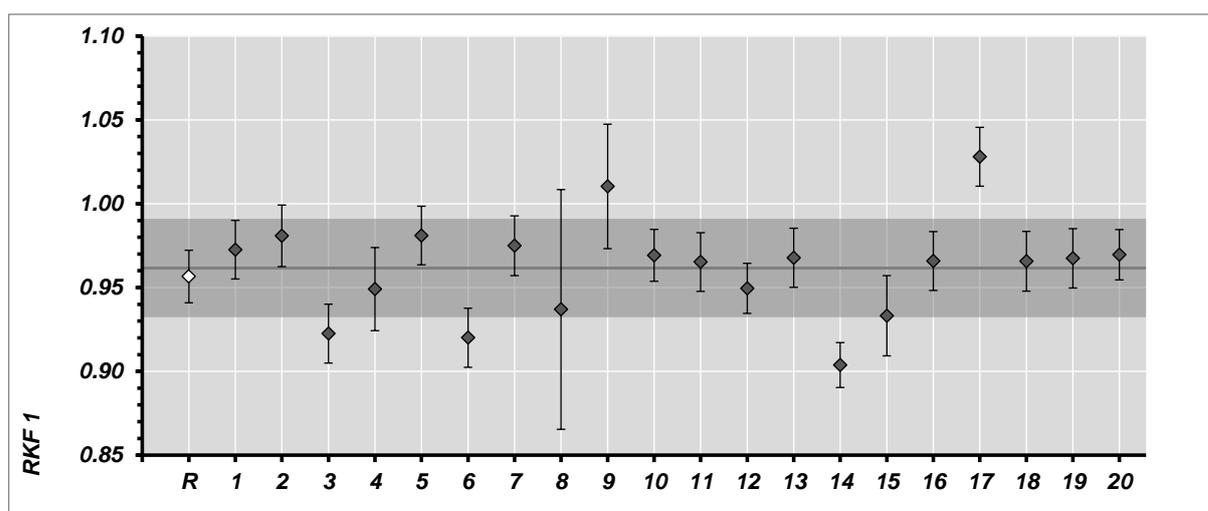


Fig. 9 Facteurs de comparaison RKF 1 par rapport à l'étalon de référence

³ La haute incertitude est due à l'incertitude du mélange de gaz utilisé lors de la calibration de l'appareil de mesure

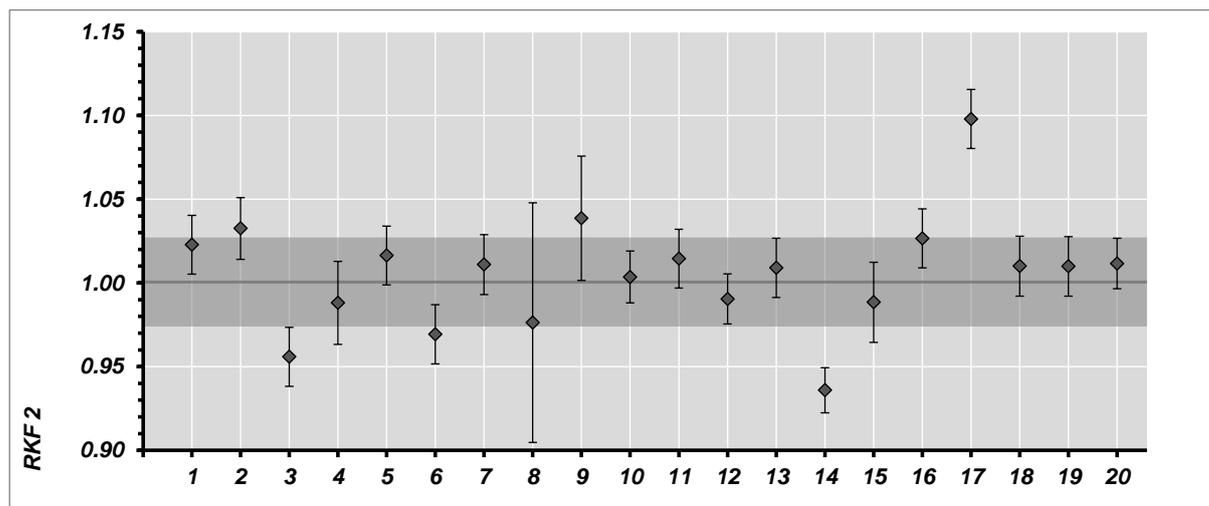


Fig. 10 Facteurs de comparaison RKF 2 par rapport à l'appareil de référence

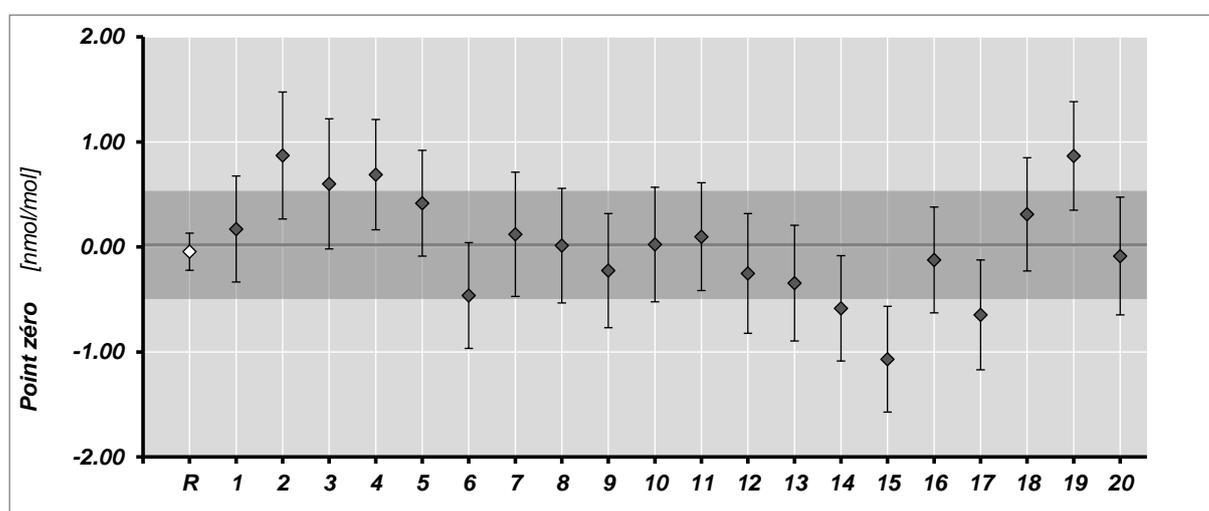


Fig. 11 Points zéro des mesures des mélanges gazeux de dioxyde d'azote

Remarques

<i>Général</i>	Déviations systématiques entre les appareils à tester, l'instrument de référence et l'étalon utilisé (RKF 1). La cause n'est pas connue.
<i>Appareil à tester 3</i>	Déviations du RKF 2 hors des incertitudes des étalons utilisés
<i>Appareil à tester 14</i>	Déviations du RKF 2 hors des incertitudes des étalons utilisés
<i>Appareil à tester 17</i>	Déviations du RKF 2 hors des incertitudes des étalons utilisés

5.1.3 Ozone

Tab. 8 Résultats des mesures d'ozone

Code de station	Point zéro [nmol/mol]	$u_{\text{Point zéro}}$ [nmol/mol]	RKF	u_{RKF}
R	0.35	0.29	0.998	0.016
1	1.13	0.51	0.992	0.022
2	-	-	-	-
3	-0.34	0.52	1.018	0.020
4	-0.33	0.61	1.010	0.022
5	0.13	0.52	1.008	0.020
6	0.68	0.66	0.986	0.020
7	0.22	0.51	0.995	0.020
8	0.32	0.52	1.015	0.022
9	-0.49	0.53	1.029	0.020
10	0.85	0.51	0.981	0.020
11	0.34	0.53	1.005	0.020
12	0.26	0.51	1.023	0.020
13	-0.05	0.52	1.032	0.022
14	1.55	0.53	0.988	0.020
15	0.62	0.52	0.989	0.020
16	0.46	0.51	0.986	0.020
17	0.87	0.51	<u>1.089</u>	<u>0.020</u>
18	0.10	0.51	1.009	0.015
19	-0.19	0.54	0.999	0.015
20	-	-	-	-
Moyenne	0.340		1.004	
Ecart-type	0.541		0.016	

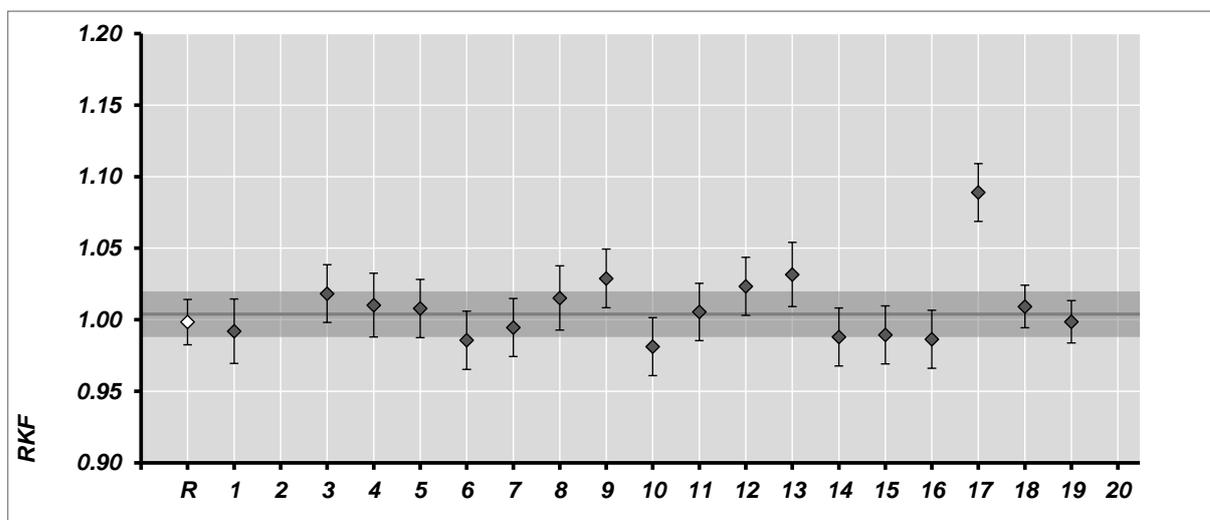


Fig. 12 Facteurs de comparaison RKF par rapport à l'étalon de référence

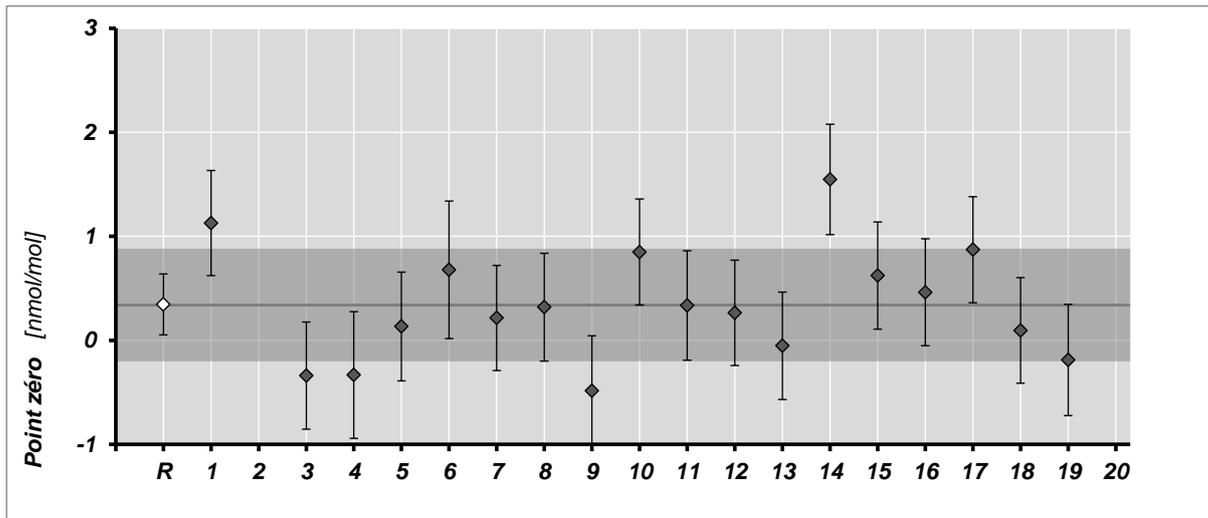


Fig. 13 Points zéro lors des mesures d'ozone

Remarques

Appareil à tester 1 Zéro élevé

Appareil à tester 14 Zéro élevé

Appareil à tester 17 Calibration trop haute de l'appareil, dû à une fuite du porte-filtre

5.2 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 ⁴ [l/min]	u_{Fluve} [l/min]	RKF	u_{RKF}
1	497.7	0.8	0.995	0.010
2	502.2	0.3	1.004	0.009
3	499.8	0.2	1.000	0.009
4	-	-	-	-
5	509.0	0.5	1.018	0.010
6	508.5	0.3	1.017	0.009
7	488.0	0.4	0.976	0.009
8	-	-	-	-
9	489.5	1.8	0.979	0.012
10	506.0	0.5	1.012	0.010
11	525.4	0.8	1.051	0.010
12	494.5	0.2	0.989	0.009
13	508.9	0.6	1.018	0.010
14	500.8	0.2	1.002	0.009
15	504.5	0.2	1.009	0.009
16	504.6	0.7	1.009	0.010
17	488.6	0.6	0.977	0.010
18	515.3	0.3	1.031	0.009
19	508.6	0.3	1.017	0.009
20	491.4	0.1	0.983	0.009
Moyenne	502.4		1.005	
<i>Ecart-type</i>	9.9		0.020	

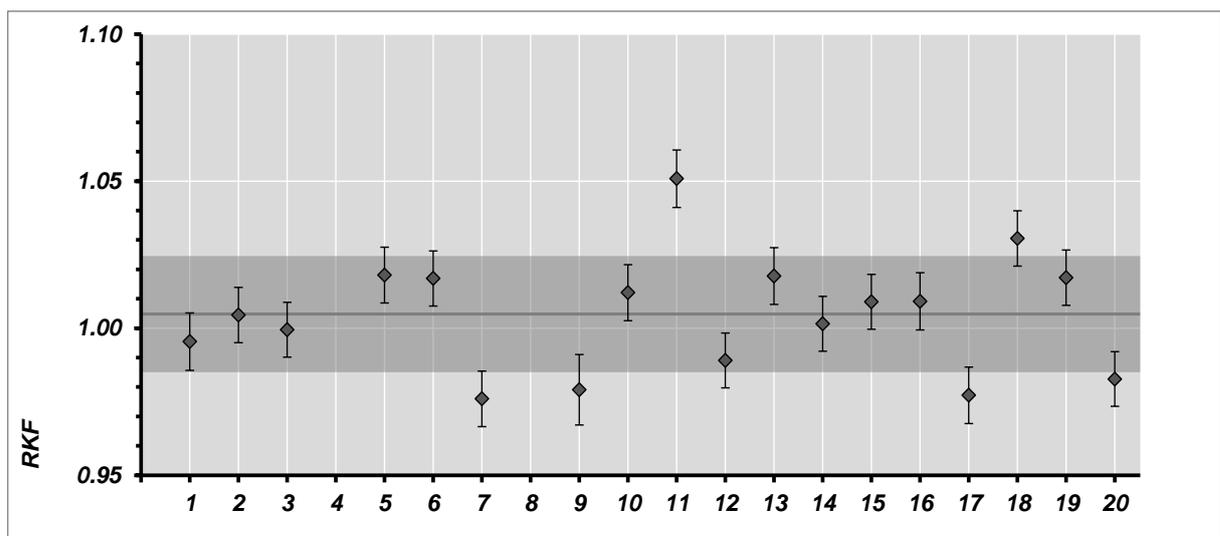


Fig. 14 Facteurs de comparaison RKF du débit du Digitel HVS

⁴ Sous les conditions de température et de la pression de l'air utilisés par les participants pour le calcul du volume de prélèvement

Remarques

<i>Appareils à tester 5</i>	légère déviation à la valeur nominale due à l'utilisation d'un filtre en fibre de verre au lieu d'un filtre en quartz lors de l'étalonnage du débit
<i>Appareil à tester 7</i>	légère déviation du RKF à la valeur nominale
<i>Appareil à tester 9</i>	légère déviation du RKF à la valeur nominale
<i>Appareil à tester 11</i>	large déviation du RKF à la valeur nominale
<i>Appareil à tester 17</i>	légère déviation du RKF à la valeur nominale
<i>Appareil à tester 18</i>	légère déviation du RKF à la valeur nominale due à l'utilisation d'un filtre en fibre de verre au lieu d'un filtre en quartz lors de l'étalonnage du débit
<i>Appareil à tester 19</i>	légère déviation du RKF à la valeur nominale due à l'utilisation d'un filtre en fibre de verre au lieu d'un filtre en quartz lors de l'étalonnage du débit
<i>Appareil à tester 20</i>	légère déviation du RKF à la valeur nominale

5.3 Résumé et écart-types

5.3.1 Monoxyde d'azote ($n=10$, $p=20$)

Valeur attendue	nmol/mol	0.00	150.40	299.80
Incertitude standard	nmol/mol	0.50	0.95	1.82
Incertitude standard relative	%	-	0.63	0.61
Moyenne appareil de référence	nmol/mol	0.43	151.06	299.81
Incertitude standard	nmol/mol	0.16	0.66	1.29
Valeur minimum	nmol/mol	-0.01	149.82	297.20
Valeur maximum	nmol/mol	0.57	152.35	301.90
Moyenne appareils à tester	nmol/mol	0.65	151.61	304.27
Ecart-type appareils à tester	nmol/mol	0.49	4.31	9.14
Valeur minimum	nmol/mol	-0.16	145.51	291.74
Valeur maximum	nmol/mol	1.40	162.19	325.62
s_r	nmol/mol	0.20	0.38	0.48
s_L	nmol/mol	0.49	4.30	9.13
Ecart-type inter laboratoires s_R	nmol/mol	0.53	4.32	9.15
en % de la moyenne des appareils à tester	%	-	2.85	3.01
Intervalle de confiance 95% ($t_{p,\alpha \cdot s_R}$)	nmol/mol	1.05	8.64	18.29
en % de la moyenne des appareils à tester	%	-	5.70	6.01

5.3.2 Dioxyde d'azote ($n=10$, $p=19$)

Valeur attendue	nmol/mol	0.00	48.80
Incertitude standard	nmol/mol	0.50	0.50
Incertitude standard relative	%	-	1.02
Moyenne appareil de référence	nmol/mol	-0.05	46.68
Incertitude standard	nmol/mol	0.18	0.44
Valeur minimum	nmol/mol	-0.24	45.73
Valeur maximum	nmol/mol	0.45	47.30
Moyenne appareils à tester	nmol/mol	0.05	46.76
Ecart-type appareils à tester	nmol/mol	0.50	1.21
Valeur minimum	nmol/mol	-1.07	44.17
Valeur maximum	nmol/mol	0.87	49.13
s_r	nmol/mol	0.30	0.43
s_L	nmol/mol	0.49	1.20
Ecart-types inter laboratoires s_R	nmol/mol	0.58	1.28
en % de la moyenne des appareils à tester	%	-	2.74
Intervalle de confiance 95% ($t_{p,\alpha \cdot s_R}$)	nmol/mol	1.15	2.56
en % de la moyenne des appareils à tester	%	-	5.48

5.3.3 Ozone ($n=10, p=17$)

Valeur attendue	nmol/mol	0.00	25.05	50.48	76.04	100.82
Incertitude standard	nmol/mol	0.50	0.62	0.78	1.00	1.24
Incertitude standard relative	%	-	2.46	1.55	1.32	1.23
Moyenne appareil de référence	nmol/mol	0.35	24.90	50.33	75.91	100.72
Incertitude standard	nmol/mol	0.29	0.20	0.36	0.50	0.67
Valeur minimum	nmol/mol	-0.30	24.60	49.85	75.19	99.76
Valeur maximum	nmol/mol	0.90	25.33	51.12	77.03	102.26
Moyenne appareils à tester	nmol/mol	0.34	25.22	50.85	76.63	101.78
Ecart-type appareils à tester	nmol/mol	0.54	0.69	1.29	1.90	2.57
Valeur minimum	nmol/mol	-0.49	24.34	49.37	74.43	98.97
Valeur maximum	nmol/mol	1.55	27.27	54.91	82.68	109.91
s_r	nmol/mol	0.18	0.27	0.27	0.29	0.28
s_L	nmol/mol	0.54	0.47	0.82	1.18	1.63
Ecart-type inter laboratoires s_R	nmol/mol	0.57	0.54	0.87	1.22	1.65
en % de la moyenne des appareils à tester	%	-	2.16	1.71	1.59	1.63
Intervalle de confiance 95% ($t_{p,\alpha \cdot s_R}$)	nmol/mol	1.14	1.09	1.74	2.44	3.31
en % de la moyenne des appareils à tester	%	-	4.32	3.41	3.18	3.25

5.3.4 Débit HVS ($n=5, p=18$)

Valeur attendue	l/min	500.00
Incertitude standard	l/min	-
Incertitude standard relative	%	-
Moyenne appareils à tester	l/min	502.40
Incertitude standard	l/min	9.87
Valeur minimum	l/min	487.99
Valeur maximum	l/min	525.41
s_r	l/min	0.64
s_L	l/min	9.87
Ecart-type inter laboratoires s_R	l/min	9.89
en % de la moyenne de l'appareil à tester	%	1.97
Intervalle de confiance 95% ($t_{p,\alpha \cdot s_R}$)	l/min	19.78
en % de la moyenne de l'appareil à tester	%	3.94

5.4 Analyses comparatives de l'air extérieur

5.4.1 Dioxyde d'azote

Tab. 10 Données de régression et moyennes des mesures de 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]	Différence [nmol/mol]
1	1.031	0.036	0.11	0.71	0.998	9.2	9.6	0.4
2	1.096	0.095	-0.05	0.71	0.999	22.2	24.3	2.1
3	1.001	0.017	0.45	0.71	0.998	14.4	14.8	0.5
4	1.024	0.026	-0.02	0.71	0.997	5.5	5.6	0.1
5	1.048	0.048	-0.05	0.71	0.999	10.5	10.9	0.4
6	1.044	0.040	-0.25	0.71	<u>0.980</u>	5.9	5.9	0.0
7	1.078	0.073	-0.23	0.71	0.999	3.6	3.7	0.1
8	1.019	0.019	-0.14	0.71	0.999	6.9	6.9	0.0
9	1.075	0.085	0.40	0.72	<u>0.983</u>	17.0	18.6	1.7
10	1.058	0.061	0.08	0.71	0.999	6.9	7.3	0.5
11	0.987	0.018	<u>1.10</u>	<u>0.71</u>	0.995	15.3	16.1	0.9
12	1.041	0.041	-0.08	0.71	0.991	4.2	4.3	0.1
13	1.035	0.036	-0.03	0.71	0.998	11.3	11.7	0.4
14	0.959	0.048	-0.22	0.71	0.989	6.3	5.9	-0.5
15	0.982	0.022	-0.04	0.71	0.989	4.9	4.8	-0.1
16	1.062	0.070	0.27	0.71	0.998	10.2	11.1	0.9
17	1.023	0.020	-0.25	0.72	0.994	20.9	21.1	0.2
18	1.000	0.014	0.34	0.71	0.999	16.0	16.3	0.3
19	1.061	0.074	0.48	0.71	0.998	8.7	9.7	1.0
20	1.048	0.052	0.10	0.71	0.998	28.3	29.8	1.5
Moyenne	1.034		0.045					
<i>Ecart-type</i>	<i>0.035</i>		<i>0.239</i>					

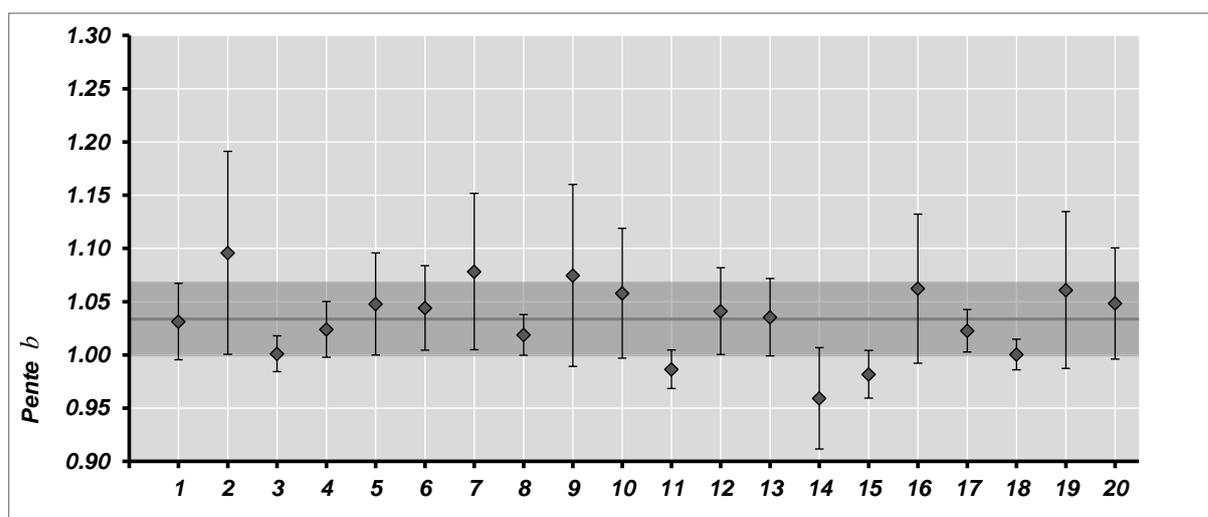


Fig. 15 Pentés des droites de régression

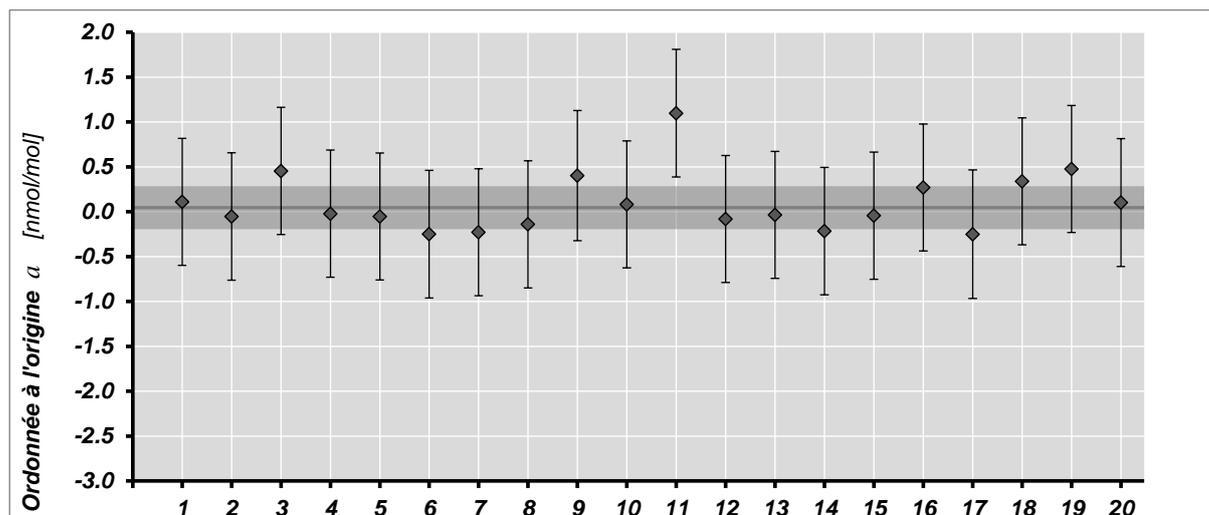


Fig. 16 Ordonnées à l'origine des droites de régression

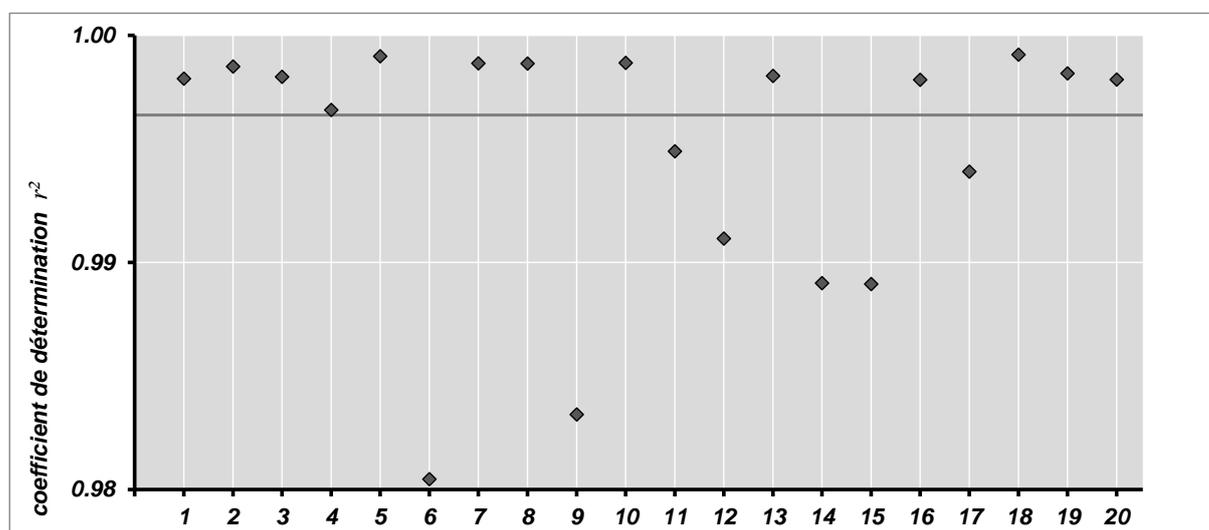


Fig. 17 Coefficients de détermination des fonctions de corrélation

Remarques

- Appareil à tester 2* indices d'un débit de prélèvement trop faible
- Appareil à tester 6* plusieurs données présentant une grande différence comparé à l'appareil de référence (dysfonctionnement de l'appareil?)
- Appareil à tester 9* dispersion significative des données (NO₂ et ozone) indiquant un débit de prélèvement trop faible
- Appareil à tester 11* indices d'un débit de prélèvement trop faible
- Appareil à tester 12* dispersion élevée des données
- Appareil à tester 14* dispersion élevée des données
- Appareil à tester 15* dispersion élevée des données
- Appareil à tester 17* plusieurs données présentant une grande différence comparé à l'appareil de référence (dysfonctionnement de l'appareil?)

5.4.2 Ozone

Tab. 11 Données de régression et moyennes des mesures d'ozone

Code de station	<i>b</i>	<i>u_b</i>	<i>a</i> [nmol/mol]	<i>u_a</i> [nmol/mol]	<i>r</i> ²	Référence [nmol/mol]	App. à tester [nmol/mol]	Différence [nmol/mol]
1	0.980	0.027	0.079	0.71	1.000	28.6	28.1	-0.5
2	-	-	-	-	-	-	-	-
3	0.907	0.138	<u>-2.61</u>	<u>0.79</u>	<u>0.970</u>	33.5	27.8	-5.7
4	1.020	0.037	0.69	0.72	0.998	39.6	41.0	1.5
5	1.030	0.028	-0.65	0.72	0.998	36.6	37.1	0.5
6	0.997	0.023	-0.51	0.71	1.000	42.3	41.7	-0.6
7	1.013	0.020	-0.83	0.71	0.999	38.7	38.4	-0.3
8	1.008	0.020	-0.46	0.71	1.000	19.9	19.6	-0.3
9	0.942	0.095	<u>-2.11</u>	<u>0.73</u>	<u>0.994</u>	39.9	35.5	-4.4
10	0.985	0.031	-0.50	0.71	0.999	49.4	48.2	-1.2
11	0.983	0.027	-0.04	0.71	0.997	19.1	18.8	-0.4
12	1.048	0.053	0.05	0.71	0.999	41.2	43.2	2.0
13	0.990	0.029	-0.69	0.71	0.998	23.7	22.8	-0.9
14	0.986	0.022	0.29	0.71	0.999	29.6	29.4	-0.1
15	1.021	0.075	<u>-5.59</u>	<u>0.96</u>	<u>0.941</u>	40.6	35.7	-4.8
16	0.983	0.031	-0.40	0.71	1.000	26.7	25.8	-0.9
17	1.067	0.078	0.47	0.71	0.999	30.7	33.2	2.5
18	0.986	0.027	-0.21	0.71	1.000	30.6	29.9	-0.6
19	0.999	0.024	-0.70	0.71	0.999	29.8	29.1	-0.7
20	-	-	-	-	-	-	-	-
Moyenne	0.997		-0.229					
<i>Ecart-type</i>	0.036		0.465					

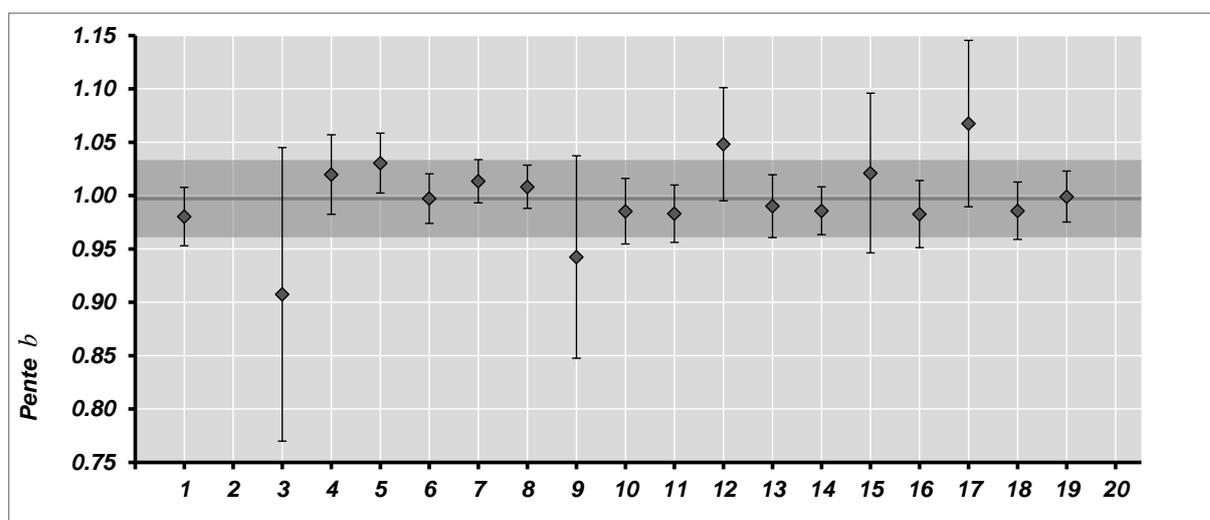


Fig. 18 Pentés des droites de régression

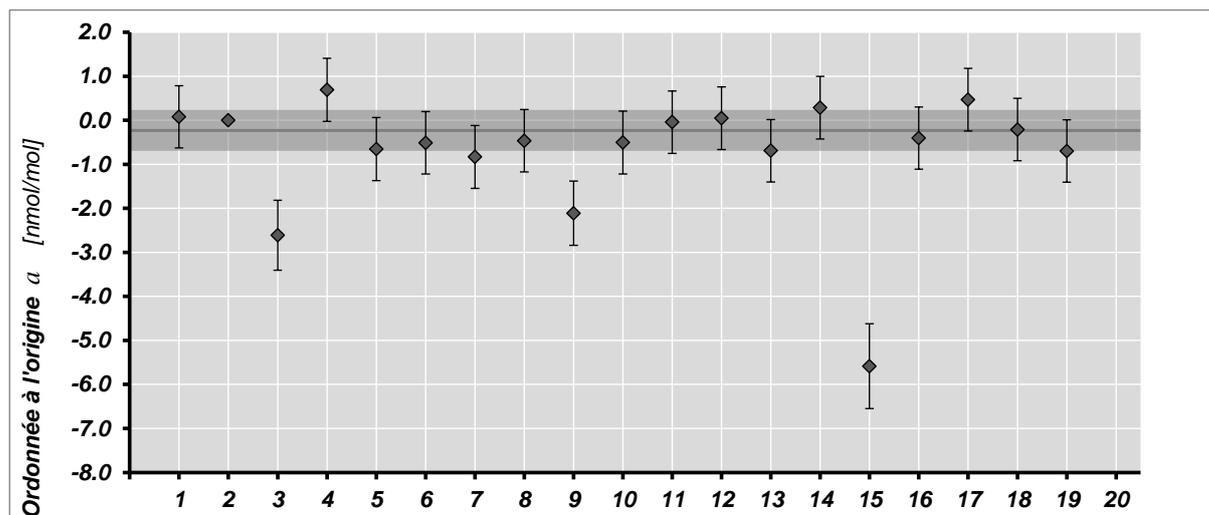


Fig. 19 Ordonnées à l'origine des droites de régression

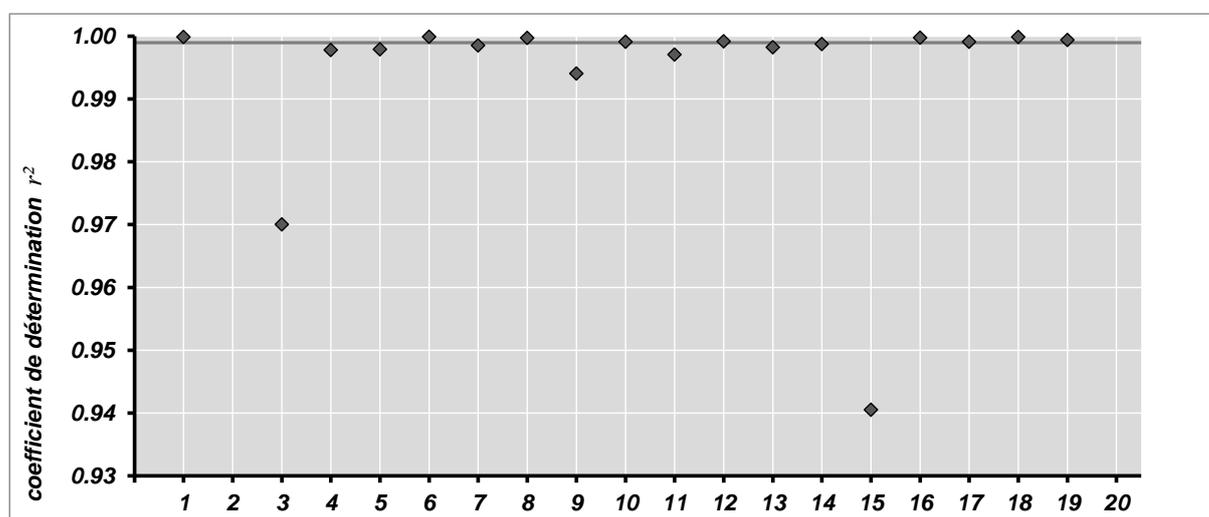


Fig. 20 Coefficients de détermination des fonctions de corrélation

Remarques

- Appareil à tester 3* possible défaut de l'appareil à tester
- Appareil à tester 9* dispersion significative des données (NO₂ et ozone) indiquant un débit de prélèvement trop faible
- Appareil à tester 11* indices d'un débit de prélèvement trop faible
- Appareil à tester 15* prise d'échantillon à différents endroits, offset systématique par rapport à l'appareil de référence
- Appareil à tester 17* valeur d'ozone systématiquement élevée dû à un mauvais ajustage de l'appareil suite à un défaut du porte-filtre (voir 5.1.3)

5.4.3 Poussières fines PM10

Tab. 12 Données de régression et moyennes des mesures des poussières fines PM10

Code de station	<i>b</i>	<i>u_b</i>	<i>a</i> [nmol/mol]	<i>u_a</i> [nmol/mol]	<i>r</i>²	Référence [nmol/mol]	App. à tester [nmol/mol]	Différence [nmol/mol]
1	1.296	0.290	-0.30	2.11	0.905	9.2	11.6	2.4
2	0.734	0.189	3.88	5.53	<u>0.472</u>	14.0	14.1	0.2
3	1.106	0.113	0.36	0.99	0.995	17.0	19.1	2.2
4	-	-	-	-	-	-	-	-
5	0.906	0.098	-0.21	1.28	0.978	15.2	13.5	-1.6
6	1.029	0.047	0.92	2.17	0.912	12.6	13.9	1.3
7	1.030	0.067	1.81	0.86	0.989	8.2	10.3	2.1
8	-	-	-	-	-	-	-	-
9	0.982	0.015	1.64	1.53	0.969	15.3	16.7	1.4
10	1.162	0.098	-3.21	2.55	0.981	30.4	32.1	1.7
11	1.262	0.167	-4.76	4.16	<u>0.803</u>	13.1	11.8	-1.3
12	0.988	0.013	-0.02	0.98	0.966	7.0	6.9	-0.1
13	0.978	0.002	1.10	1.11	0.984	12.9	13.7	0.8
14	0.992	0.005	0.18	0.77	0.996	8.1	8.2	0.1
15	-	-	-	-	-	-	-	-
16	0.979	0.027	-0.28	0.76	0.997	8.2	7.8	-0.5
17	0.986	0.037	-1.17	0.76	0.996	10.0	8.7	-1.3
18	0.826	0.164	0.51	0.98	0.991	16.4	14.1	-2.3
19	0.833	0.140	1.35	1.53	0.922	10.8	10.3	-0.4
20	0.603	0.224	<u>8.67</u>	<u>6.85</u>	<u>0.418</u>	18.8	20.0	1.2
Moyenne	0.982		0.112					
Ecart-type	0.174		1.994					

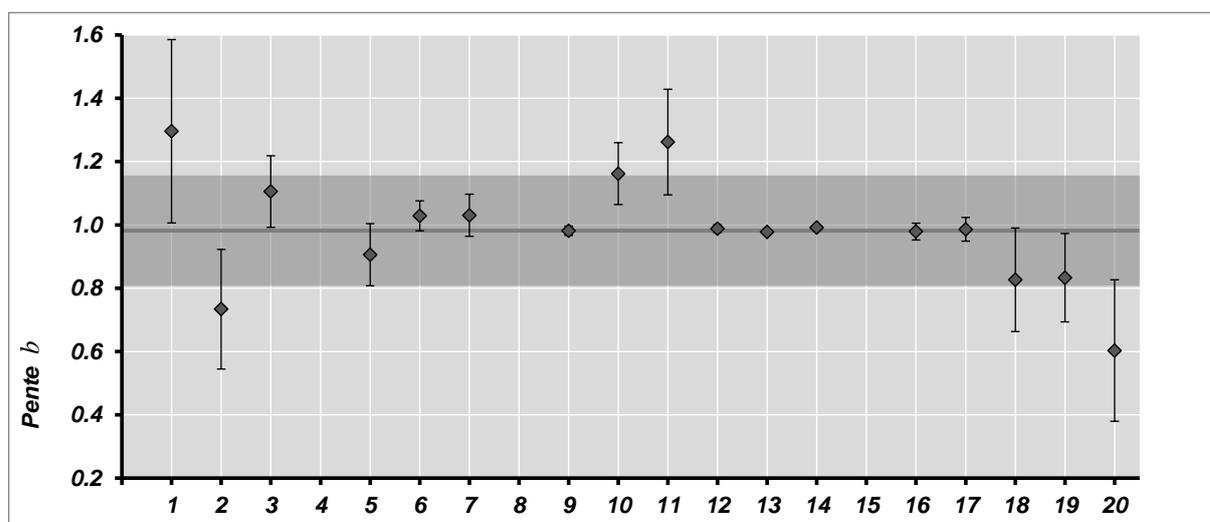


Fig. 21 Pentés des droites de régression

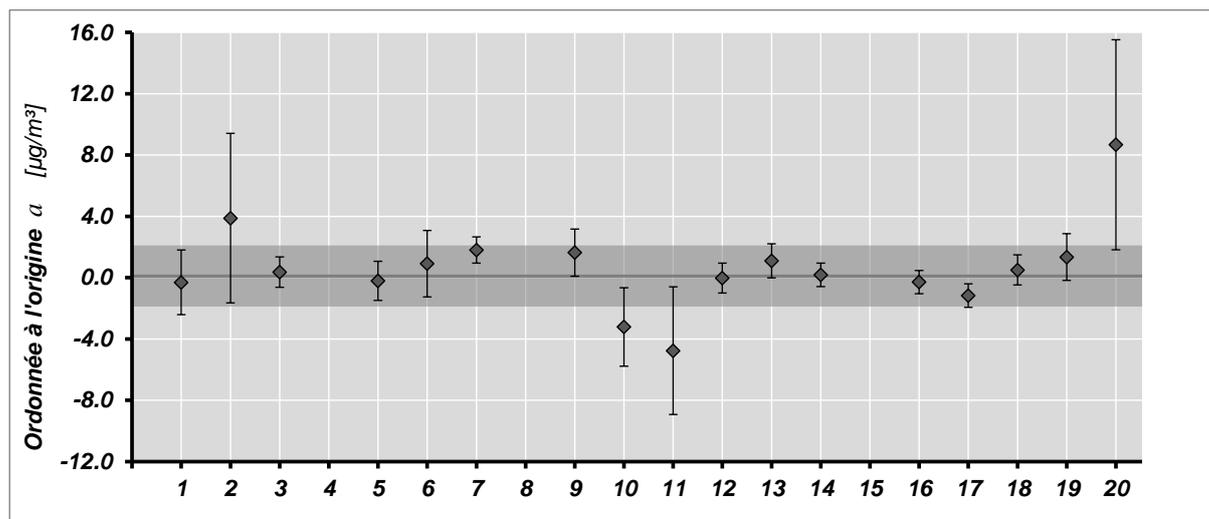


Fig. 22 Ordonnées à l'origine des droites de régression

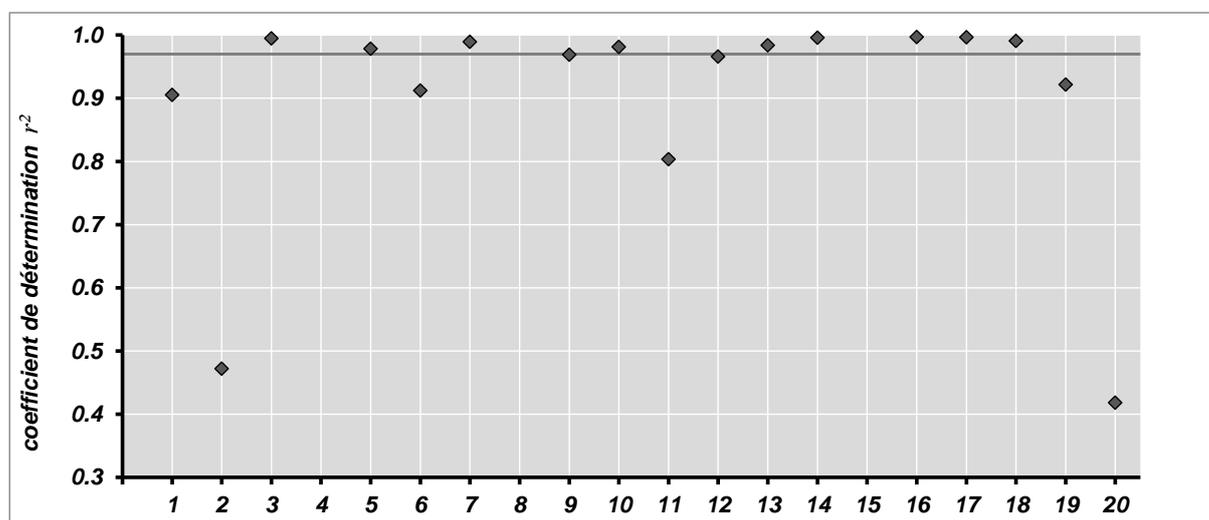


Fig. 23 Coefficients de détermination des fonctions de corrélation

Remarques

<i>Général</i>	Le faible nombre d'échantillons (6 points de données par lieu de mesure) entrave l'interprétation des résultats
<i>Appareil à tester 1</i>	données systématiquement élevées (facteur)
<i>Appareil à tester 2</i>	données très proches \Rightarrow peu pertinent
<i>Appareil à tester 10</i>	données très proches \Rightarrow peu pertinent
<i>Appareil à tester 11</i>	données très proches, valeurs très basses \Rightarrow peu pertinent
<i>Appareil à tester 20</i>	échange des filtres possible?

5.4.4 Comptage de particules

Tab. 13 Données de régression et moyennes des mesures de comptage de particules

Code de station	<i>b</i>	<i>u_b</i>	<i>a</i> [10 ³ cm ⁻³]	<i>u_a</i> [10 ³ cm ⁻³]	<i>r</i>²	Référence [10 ³ cm ⁻³]	App. à tester [10 ³ cm ⁻³]	Différence [10 ³ cm ⁻³]
1	0.774	0.087	1.55	0.14	0.974	15.85	13.82	-2.03
2	0.671	0.105	1.45	0.39	0.960	28.08	20.28	-7.80
3	0.727	0.163	1.76	0.49	0.729	16.32	13.62	-2.70
19	0.474	0.134	-0.26	0.23	0.719	11.08	4.99	-6.09
Moyenne	0.661		1.12					
Ecart-type	0.132		0.93					

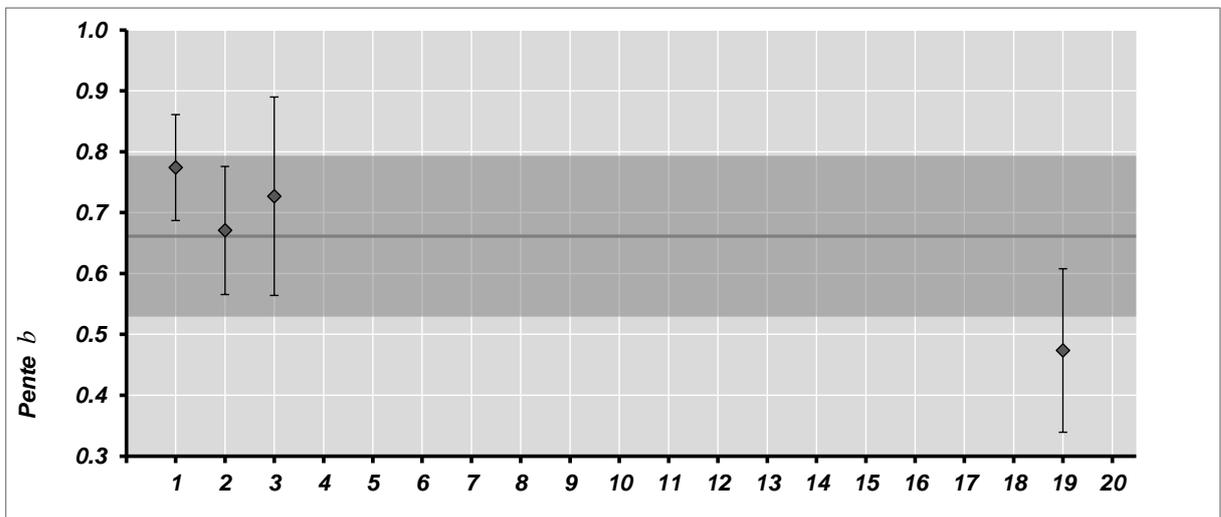


Fig. 24 Pentes des droites de régression

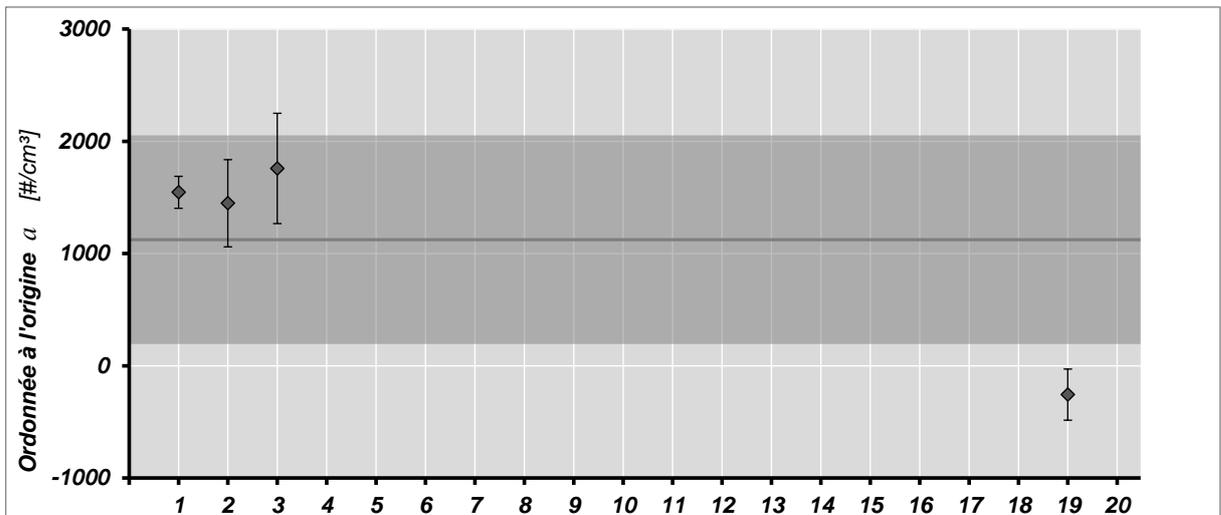


Fig. 25 Ordonnées à l'origine des droites de régression

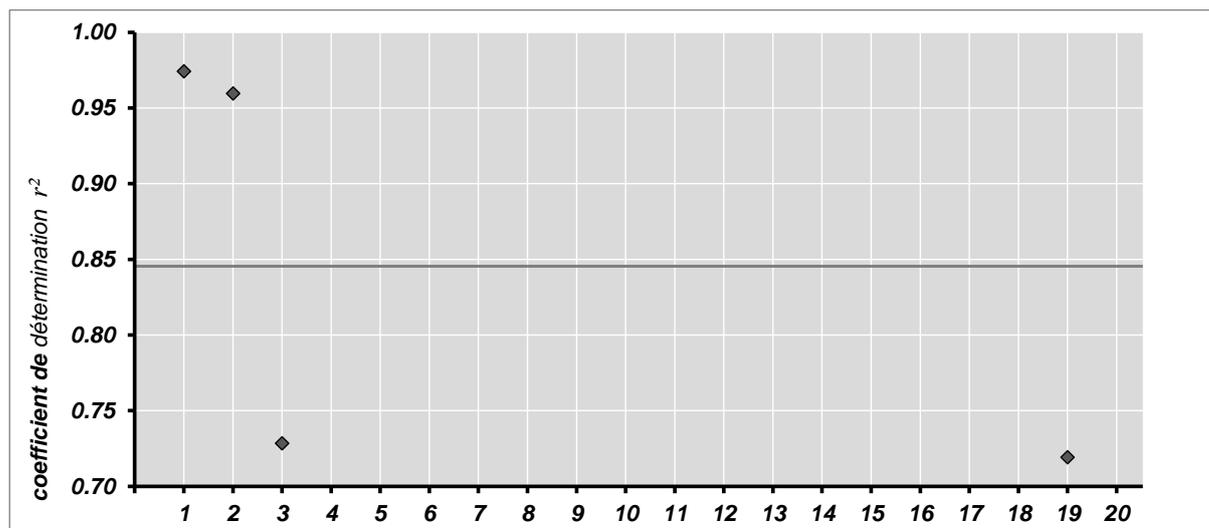


Fig. 26 coefficients de détermination des fonctions de corrélation

Remarques

<i>Général</i>	Depuis l'année passée l'étalonnage des compteurs de particules se réfère à un électromètre
<i>Appareil à tester 3</i>	plusieurs points de données avec des différences atypiques par rapport à la référence (dysfonctionnement de l'appareil?)
<i>Appareil à tester 19</i>	SMPS présente comme attendu des résultats en deçà du nombre total de particules

5.5 Valeurs moyennes des analyses comparatives de l'air extérieur

Les résultats des analyses des concentrations des polluants gazeux de l'air extérieur fournies par les appareils de référence et par les appareils à tester ont une très bonne corrélation. Il n'en va pas de même pour 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 quelques problèmes. De ce fait une plus grande dispersion et des déviations systématiques entre appareil de référence et appareil à tester sont observées.

5.5.1 Dioxyde d'azote

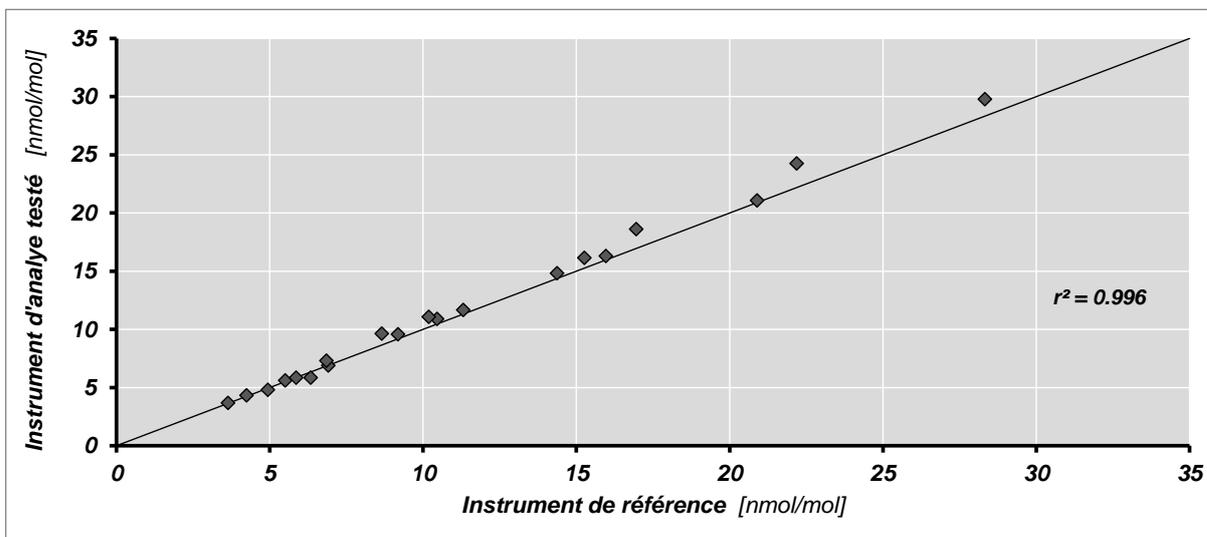


Fig. 27 Comparaison des moyennes de dioxyde d'azote des appareils à tester et des appareils de référence de toutes les analyses comparatives de l'air extérieur

5.5.2 Ozone

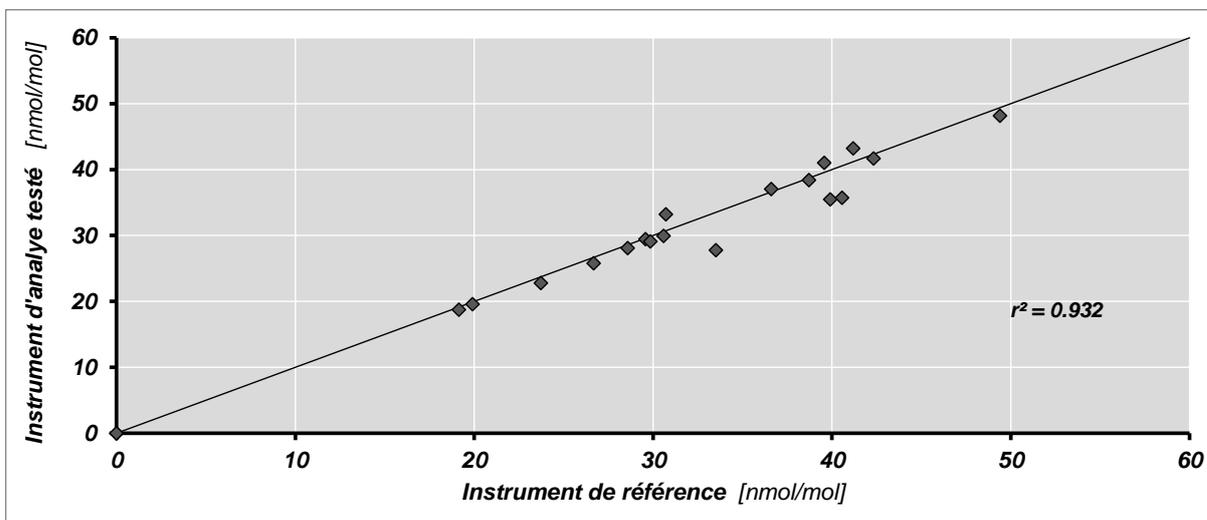


Fig. 28 Comparaison des moyennes d'ozone des appareils à tester et des appareils de référence de toutes les analyses comparatives de l'air extérieur

5.5.3 Poussières fines PM10

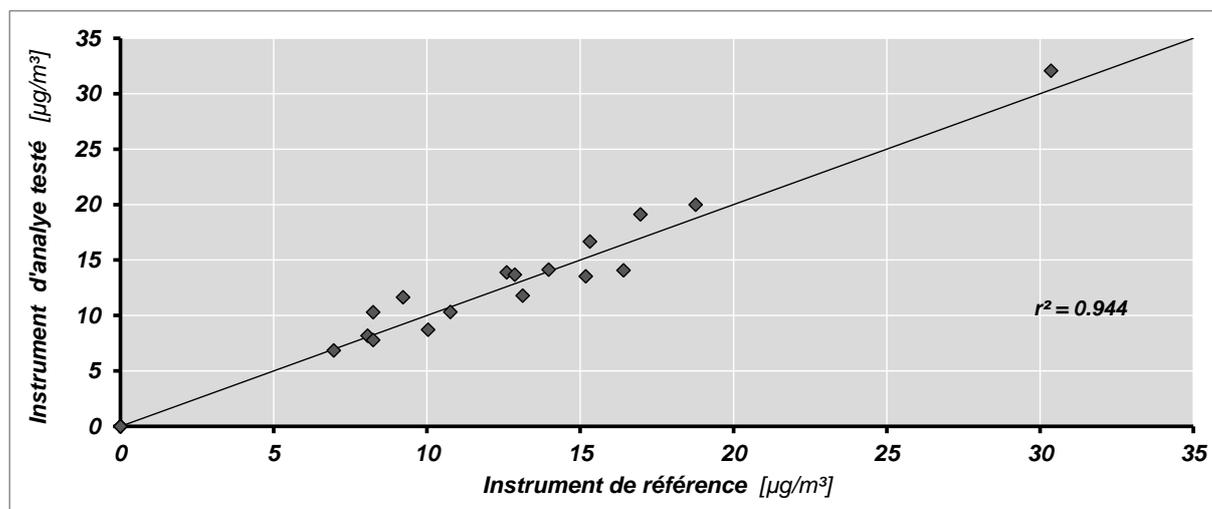


Fig. 29 Comparaison des moyennes des poussières fines PM10 des appareils à tester et des appareils de référence de toutes les analyses comparatives de l'air extérieur

5.5.4 Nombre de particules

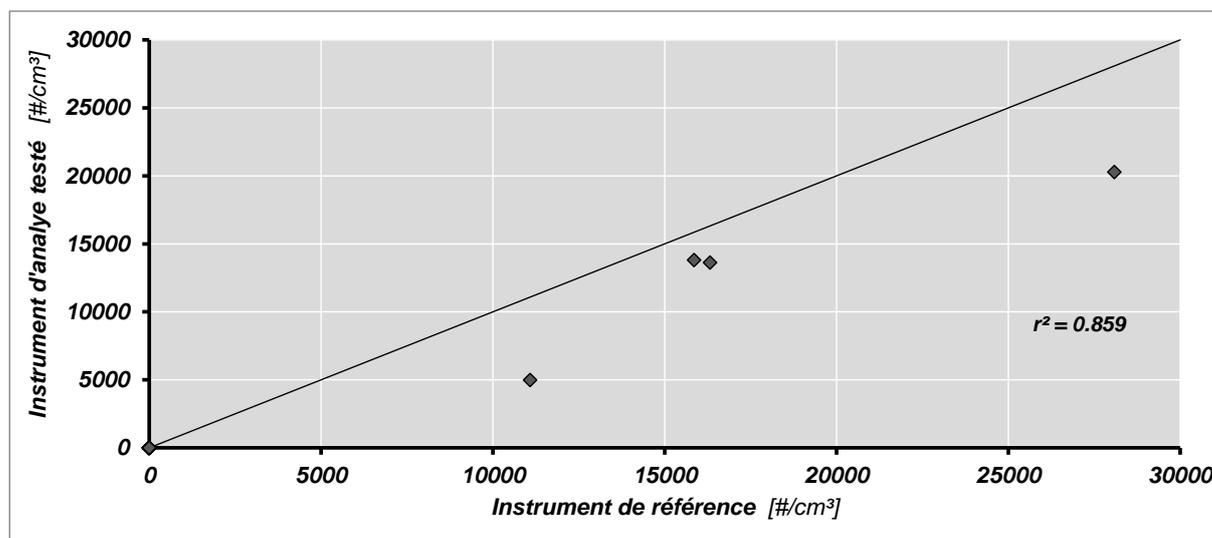


Fig. 30 Comparaison des moyennes du nombre de particules des appareils à tester et des appareils de référence de toutes les analyses comparatives de l'air extérieur

6 Évolution des campagnes comparatives de contrôle des stations fixes

Tab. 14 Écart-types inter laboratoires relatifs 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 ⁵	1.5%	2.4%	2.0%	1.3%
2015	2.9%	2.7%	1.6%	2.0%

[12]

[12]

[13]

[14]

[15]

[16]

[17]

[18]

[19, 20]

[21]

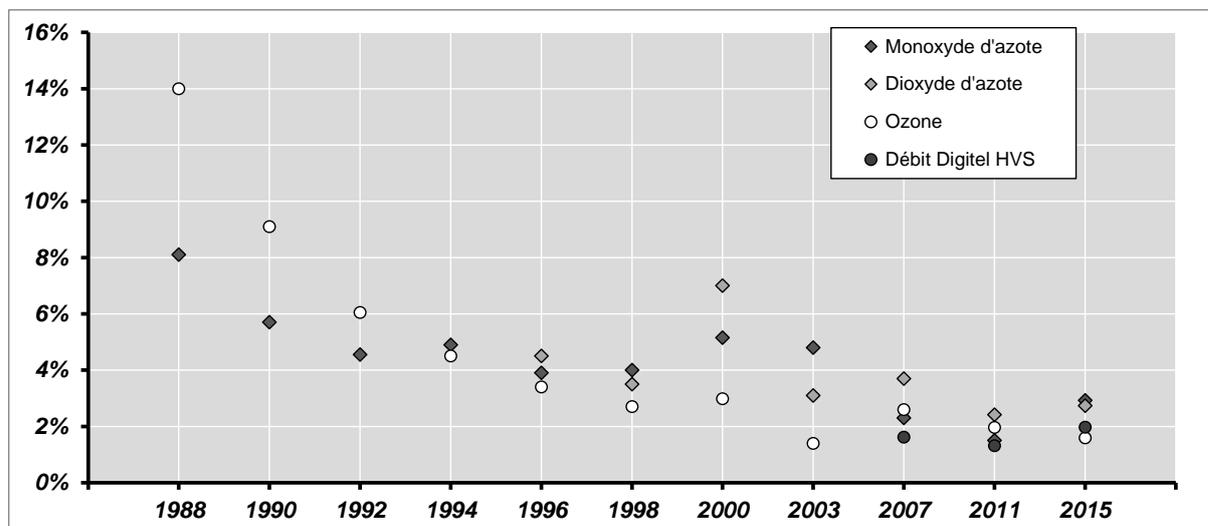


Fig. 31 Évolution des écart-types relatifs de 1988 à 2015

L'évolution des écart-types relatifs indique qu'en Suisse, au cours des 12 dernières années, le haut niveau qualitatif des mesures d'immissions a été maintenu.

⁵ Pendant l'évaluation des résultats il a été constaté qu'en 2011 au lieu de l'écart-type des moyennes, l'écart-type élargi des moyennes a été communiqué. Les données ont été corrigées en conséquence.

7 Singularités

7.1 Perte d'ozone dans le système de prélèvement

Un problème récurrent rencontré lors de la campagne comparative 2015 est la faiblesse du débit d'échantillonnage. Lors de longues durées de rétention dans le système de prélèvement des réactions chimiques se produisent. Ceci concerne en particulier la réaction rapide du monoxyde d'azote avec l'ozone produisant du dioxyde d'azote. En règle générale les valeurs d'ozone sont sous-estimées tandis que celle de dioxyde d'azote sont surestimées.

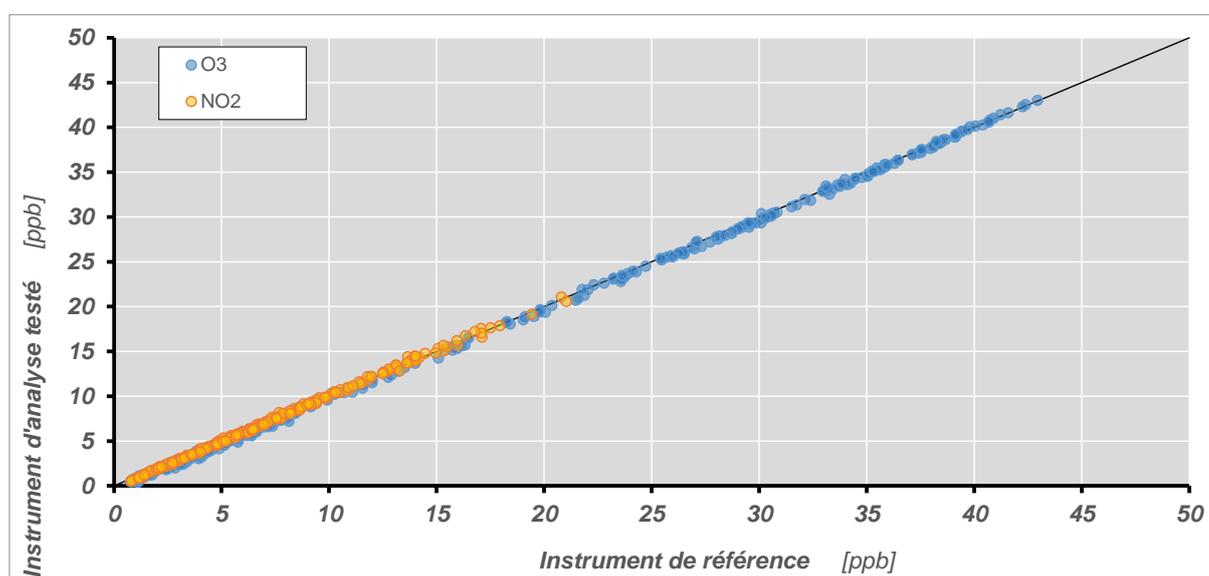
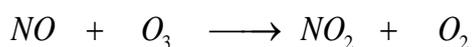


Fig. 32 Corrélations ozone et dioxyde d'azote en cas idéal

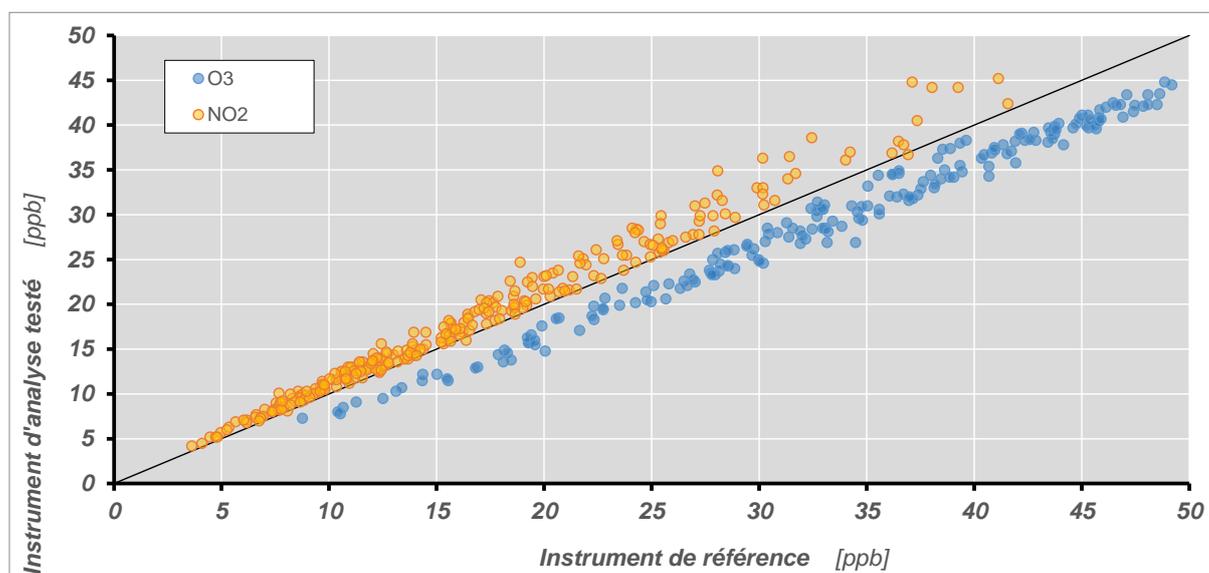


Fig. 33 Corrélations ozone et dioxyde d'azote en cas d'un trop long temps de rétention dans le système de prélèvement

7.2 Problèmes lors de changements de différence de pression

Il a été découvert pendant la campagne comparative que certains appareils sont très sensibles aux changements de différence de pression. Ceci peut poser problème lorsque la différence de pression lors de l'étalonnage de l'appareil est réduite en raison d'un haut débit de gaz et/ou lorsqu'un long système de prélèvement combiné à une pompe puissante est utilisé.

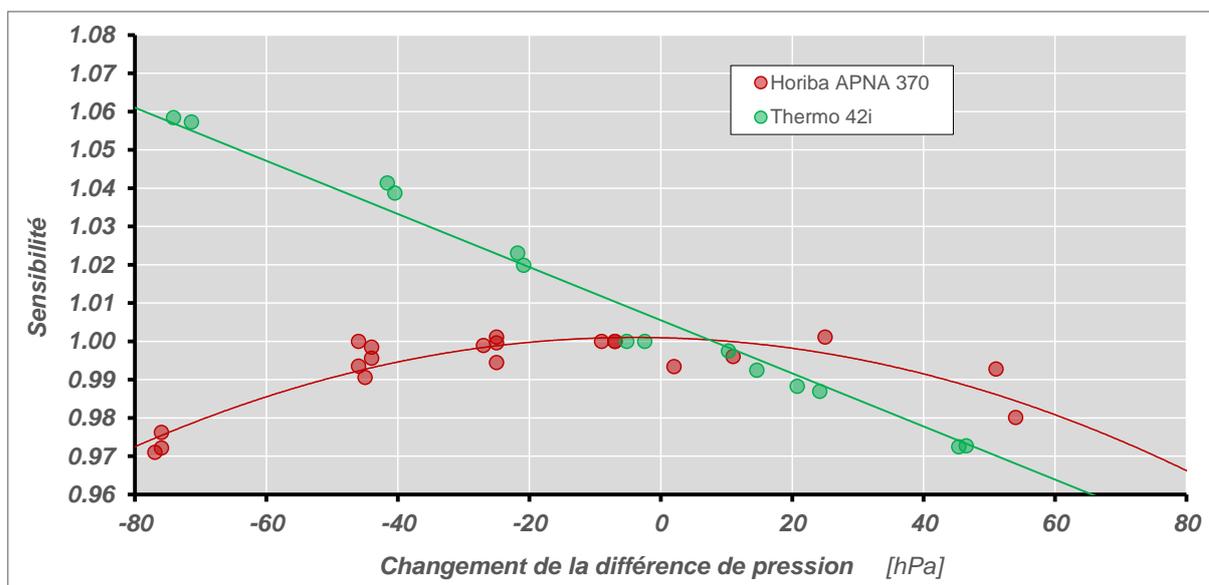


Fig. 34 Evolution de la sensibilité de la mesure de NO de deux analyseurs d'oxyde d'azote en fonction du changement de la différence de pression

Lors de la campagne comparative, les soupçons d'une sensibilité accrue de l'analyseur d'ozone utilisé comme appareil de référence (type Horiba APOA 370) aux changements de différence de pression se sont également renforcés (voir aussi A3.2)

7.3 Dioxyde d'azote dans le gaz d'étalonnage

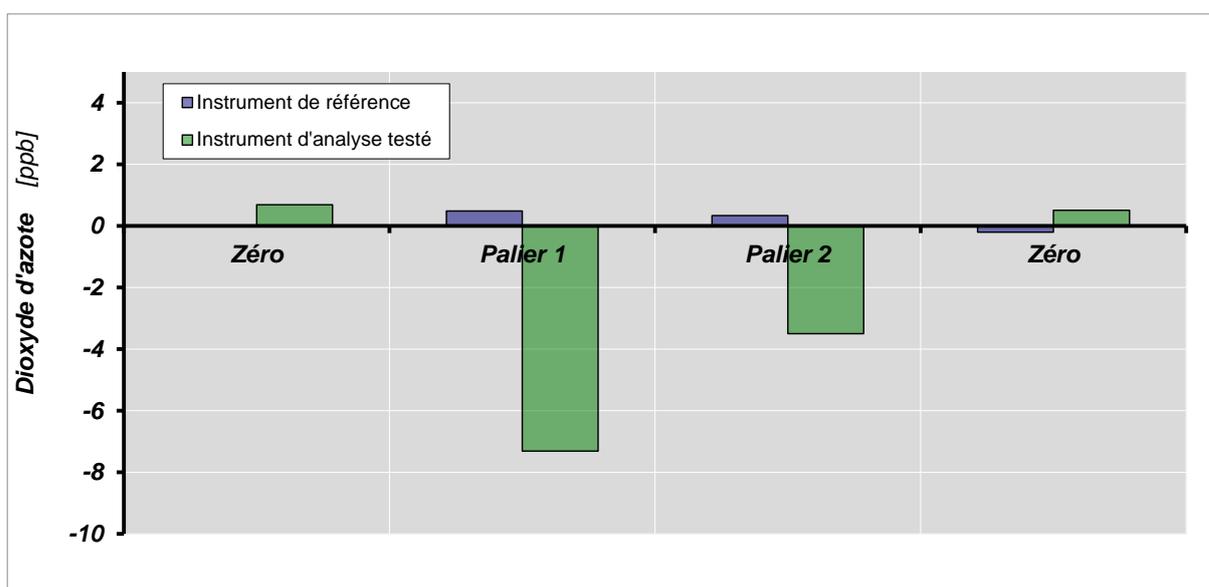


Fig. 35 Dioxyde d'azote dans l'oxyde d'azote utilisé comme gaz d'étalonnage

Des valeurs négatives de NO₂ lors de la mesure d'oxyde d'azote indiquent la présence de dioxyde d'azote dans le gaz utilisé pour la calibration des instruments d'analyse à tester. La raison est un nettoyage insuffisant du réducteur de pression après un changement de bouteille.

7.4 Electrovalves

Les électrovalves des appareils de mesure sont soit beaucoup (valve d'inversion pour la mesure) soit peu (valve d'inversion pour la calibration) utilisées. Les premières sont changées lors des contrôles de routine de l'appareil, cependant des problèmes peuvent survenir dans le cas de rapport de pression défavorable (cf. A3.1).

Des fuites dans les vannes d'inversion entre les arrivées de calibration et d'échantillon entraînent des dilutions plus ou moins importantes du gaz de calibration et éventuellement des problèmes avec le zéro peuvent survenir. Dans le premier cas l'appareil de mesure est ajusté trop haut (cf 5.1.1).

7.5 Porte-filtre des appareils de mesure

Un porte-filtre extérieur défectueux ou perméable a pour effet une dilution du gaz de calibration entraînant l'indication de valeurs trop faibles et par conséquent un ajustement sur la valeur théorique est nécessaire. L'état du filtre peut être modifié lors de chaque manipulation sur le porte-filtre (changement de filtre, calibration, mesures de gaz de concentration inconnue lors des campagnes comparatives), Il est très difficile de valider ces données erronées a posteriori.

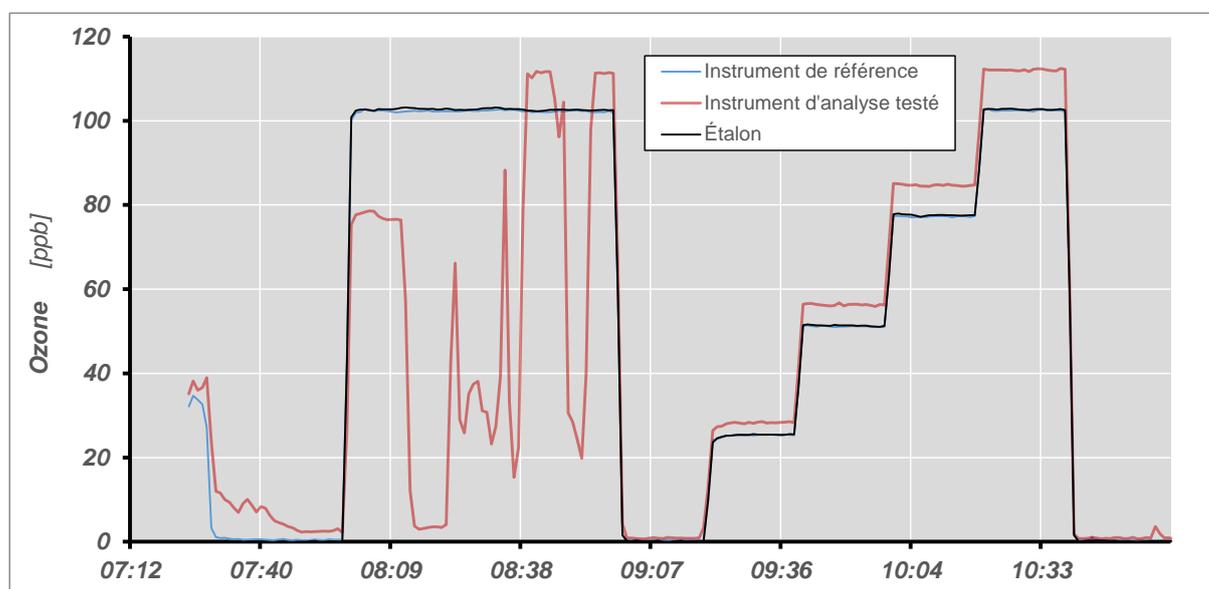


Fig. 36 Evolution de la mesure d'ozone avec un filtre perméable et défectueux en début de mesure

Au début de la manipulation (raccordement du tuyau de gaz de concentration inconnue) ni le zéro ni le point de calibration n'ont été atteints. Un pontage du porte-filtre a résolu le problème. Les données des différents paliers d'ozone montrent cependant que l'appareil a déjà été calibré avec un porte-filtre perméable et en conséquence ajusté trop haut.

7.6 Dysfonctionnements

Des différences notables entre les appareils de référence et de mesure à tester apparaissent pour plusieurs appareils dans les valeurs individuelles semi-horaires. Des dysfonctionnements des appareils en sont une cause probable.

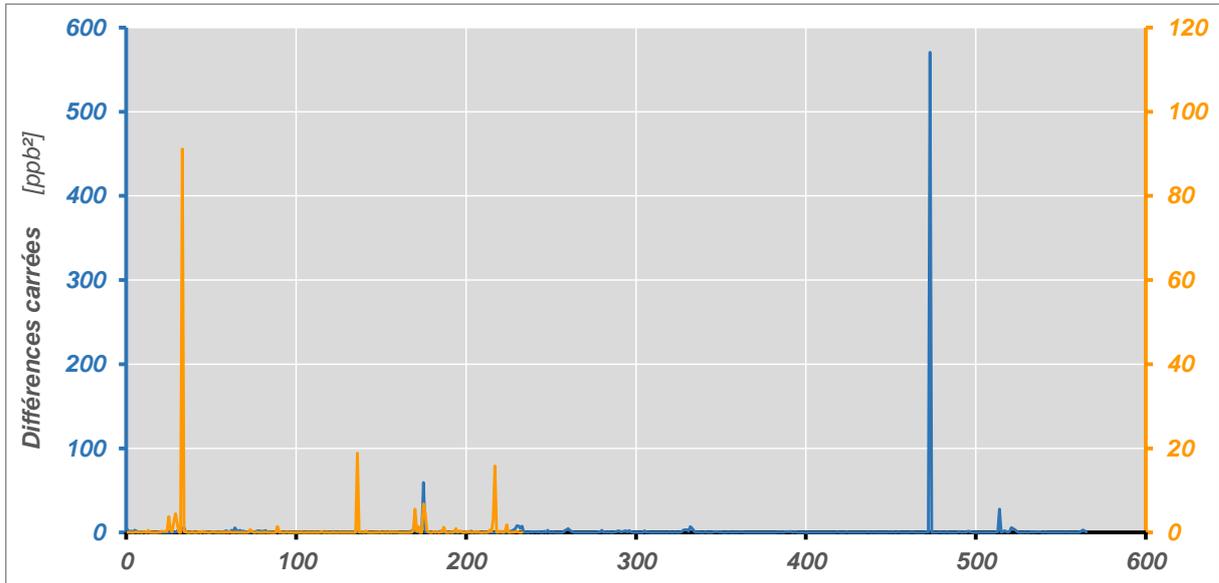


Fig. 37 Différences carrées de deux analyseurs envers l'instrument de référence

De tels effets peuvent être dus soit à l'appareil de mesure soit à des causes extérieures (comme par exemple un thermostat défectueux).

7.7 Lecture d'un mauvais canal dans la base de données centrale

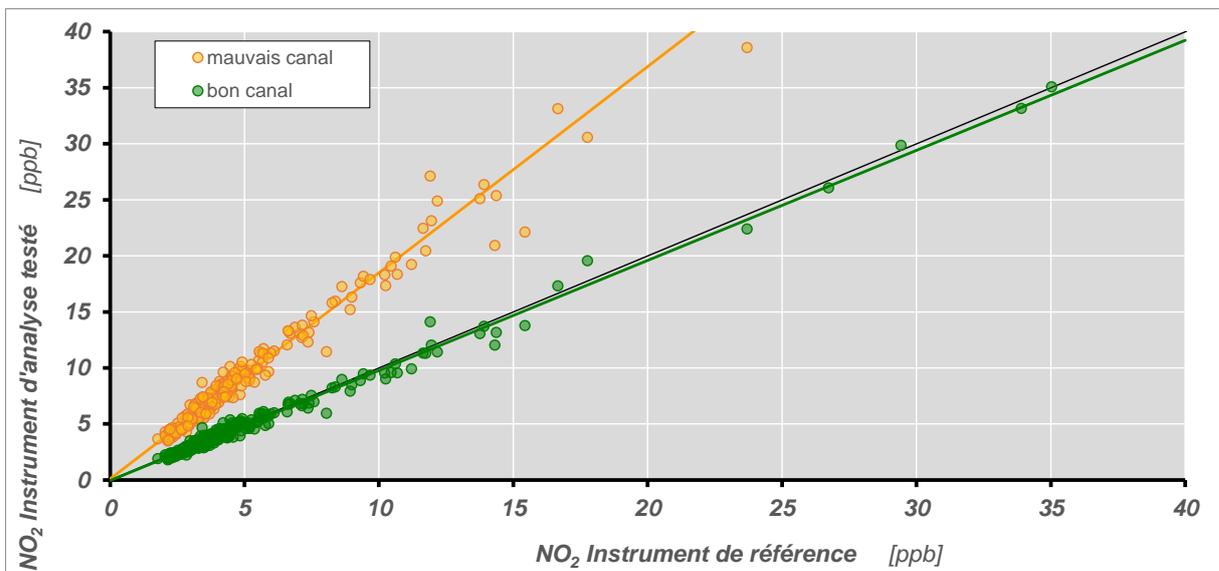


Fig. 38 Données de dioxyde d'azote obtenues en fonction du canal utilisé

Pendant l'évaluation des résultats une différence massive et systématique des valeurs de dioxyde d'azote a été observée. Il s'est avéré que les données lues étaient celles du mauvais canal. Le problème étant résolu l'évaluation des résultats a été réalisée avec les valeurs du bon canal.

8 Littérature

- [1] BAFU, Immissionsmessung von Luftfremdstoffen - Messempfehlungen, *Vollzug Umwelt, VU-5003-D*, 2004
- [2] BAFU und EMPA, Bezugsbedingungen bei Immissionsmessungen - Präzisierung und Erläuterung zu den Immissionsmessempfehlungen für Schwebstaubmessungen, 2004
- [3] Carbagas, Kalibrierzertifikat Prüfgas NO Nr. 10724, SCS, Akkreditierungs-Nr. 009, 2015
- [4] METAS, Kalibrierzertifikat Vol-U-Meter, Nr. 232-22291, Eidgenössisches Institut für Metrologie, 2015
- [5] METAS, Kalibrierzertifikat Ozon, Nr. 232-20059, Eidgenössisches Institut für Metrologie, 2015
- [6] METAS, Kalibrierzertifikat Ozon, Nr. 232-20060, Eidgenössisches Institut für Metrologie, 2015
- [7] METAS, Kalibrierzertifikat, Nr. 136-2488, Eidgenössisches Institut für Metrologie, 2001
- [8] METAS, Zusammenfassung Resultate PoPS, Nr., 2015
- [9] METAS, Kalibrierzertifikat TSI CPC 3775, Nr. 235-10533, Eidgenössisches Institut für Metrologie, 2015
- [10] METAS, Kalibrierzertifikat TSI CPC 3775, Nr. 235-10561, Eidgenössisches Institut für Metrologie, 2015
- [11] W. Funk et al., Statistische Methoden in der Wasseranalytik, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-Weinheim, 1985
- [12] INFRAS, Ringversuche und Ringkalibrationen als Mittel der Qualitätssicherung, Zürich, 1993
- [13] Ökoscience Lufthygiene AG, Peter Maly, Ringkalibrationen in der Schweiz, Sommer 1992, Zürich/Chur, 1992
- [14] Ökoscience Lufthygiene AG, Peter Maly und Hanspeter Lötscher, Bericht Ringkontrolle 1994 in der Schweiz, Zürich/Chur, 1995
- [15] INFRAS, Ringversuch Immissionsmessungen 1996 in Bern, Zürich, 1997
- [16] Ökoscience Lufthygiene AG, Peter Maly et al., Ringkontrolle 1998 in der Schweiz, Zürich/Brugg/Chur, 1999
- [17] INFRAS, Ringversuch Immissionsmessungen 2000 in Basel, Zürich/ Bern, 2001
- [18] René Kull et al., Ringkontrolle 2003 in der Schweiz, Oftringen, 2004
- [19] UGZ, Ringkontrolle 2007, Zürich, 2008
- [20] Jürg Brunner, Field Intercomparison of Air Quality Measurements in Switzerland, *Chimia*, **63**, (10), 661 - 664, 2009
- [21] UGZ, Ringkontrolle 2011, Zürich, 2011

Annexe

A1 Contrôle des étalons d'ozone avant et après la campagne comparative

Les étalons de référence d'ozone ont été comparés entre eux avant et avec l'étalon Deltatech après la campagne comparative. Les différences entre les étalons étaient minimales.

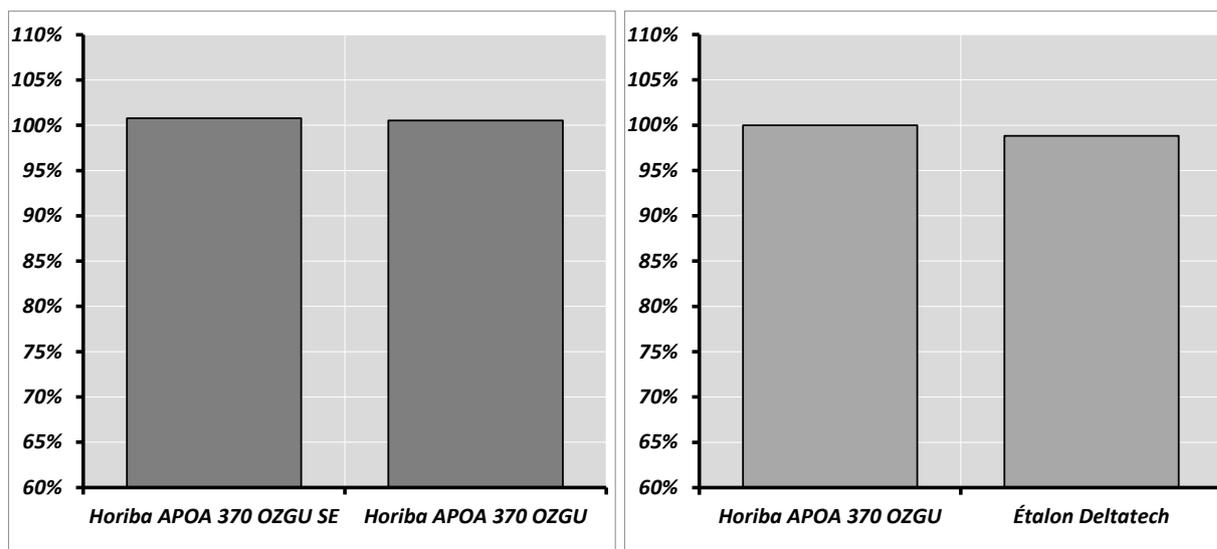


Fig. 39 Comparaison des étalons d'ozone utilisés pendant la campagne comparative avec les étalons de l'appareil de référence et de Deltatech

A2 Ecart-types des instruments de référence

Monoxyde d'azote ($n=10$, $p=20$)

Valeur attendue	nmol/mol	0.00	150.40	299.80
Incertitude standard	nmol/mol	0.50	0.95	1.82
Incertitude standard relative	%	-	0.57	0.57
Moyenne appareil de référence	nmol/mol	0.43	151.06	299.81
Ecart-type	nmol/mol	0.16	0.66	1.29
Valeur minimum	nmol/mol	-0.01	149.82	297.20
Valeur maximum	nmol/mol	0.57	152.35	301.90
s_r	nmol/mol	0.17	0.25	0.35
s_L	nmol/mol	0.15	0.65	1.29
Ecart-type comparaison s_R	nmol/mol	0.23	0.70	1.34
en % de la moyenne	%	-	0.46	0.45
Intervalle de confiance 95% ($t_{p,\alpha \cdot s_R}$)	nmol/mol	0.45	1.40	2.67
en % de la moyenne	%	-	0.93	0.89

Dioxyde d'azote (n=10, p=20)

Valeur attendue	nmol/mol	0.00	48.80
Incertitude standard	nmol/mol	0.50	0.50
Incertitude standard relative	%	-	1.02
Moyenne appareil de référence	nmol/mol	-0.05	46.68
Ecart-type	nmol/mol	0.18	0.44
Valeur minimum	nmol/mol	-0.24	45.73
Valeur maximum	nmol/mol	0.45	47.30
s_r	nmol/mol	0.18	0.24
s_L	nmol/mol	0.17	0.45
Ecart-type comparaison s_R	nmol/mol	0.24	0.51
en % de la moyenne	%	-	1.10
Intervalle de confiance 95% ($t_{p,\alpha \cdot s_R}$)	nmol/mol	0.49	1.02
en % de la moyenne	%	-	2.19

Ozone (n=10, p=18)

Valeur attendue	nmol/mol	0.00	25.05	50.48	76.04	100.82
Incertitude standard	nmol/mol	0.50	0.62	0.78	1.00	1.24
Incertitude standard relative	%	-	2.46	1.55	1.32	1.23
Moyenne appareil de référence	nmol/mol	0.35	24.90	50.33	75.91	100.72
Ecart-type	nmol/mol	0.29	0.20	0.36	0.50	0.67
Valeur minimum	nmol/mol	-0.30	24.60	49.85	75.19	99.76
Valeur maximum	nmol/mol	0.90	25.33	51.12	77.03	102.26
s_r	nmol/mol	0.15	0.22	0.19	0.21	0.21
s_L	nmol/mol	0.29	0.19	0.36	0.52	0.69
Ecart-type comparaison s_R	nmol/mol	0.32	0.29	0.41	0.56	0.72
en % de la moyenne	%	-	1.16	0.81	0.73	0.71
Intervalle de confiance 95% ($t_{p,\alpha \cdot s_R}$)	nmol/mol	0.65	0.58	0.82	1.11	1.44
en % de la moyenne	%	-	2.32	1.62	1.46	1.43

A3 Corrections des données des instruments de référence**A3.1 Oxydes d'azote**

Dans les premières semaines de la campagne comparative, des différences significatives entre les appareils à tester et l'appareil de référence ont été observées. Pour exclure une erreur de fonctionnement de l'appareil de référence un dispositif de comparaison a été installé. Il est apparu que les données NOx présentaient une différence systématique, la mesure de NO n'était, elle, pas affectée (cf. Fig. 41). La source de cette différence était due à une vanne de commutation entre les mesures NO et NOx de l'appareil de référence. Celle-ci ne fonctionnait plus correctement quand il y avait une importante différence de pression lors de la prise d'échantillon (voir aussi 7.2 et A3.2 - problème de différence de pression)

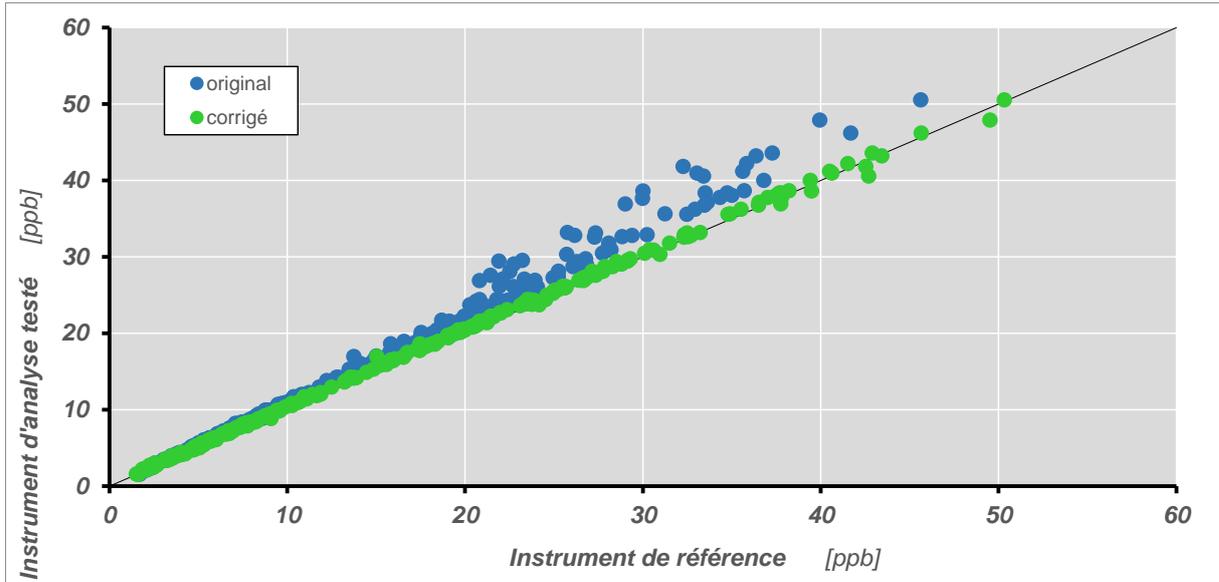


Fig. 40 Corrélation des valeurs de NO₂ mesurées par les appareils à tester et de référence avant et après correction.

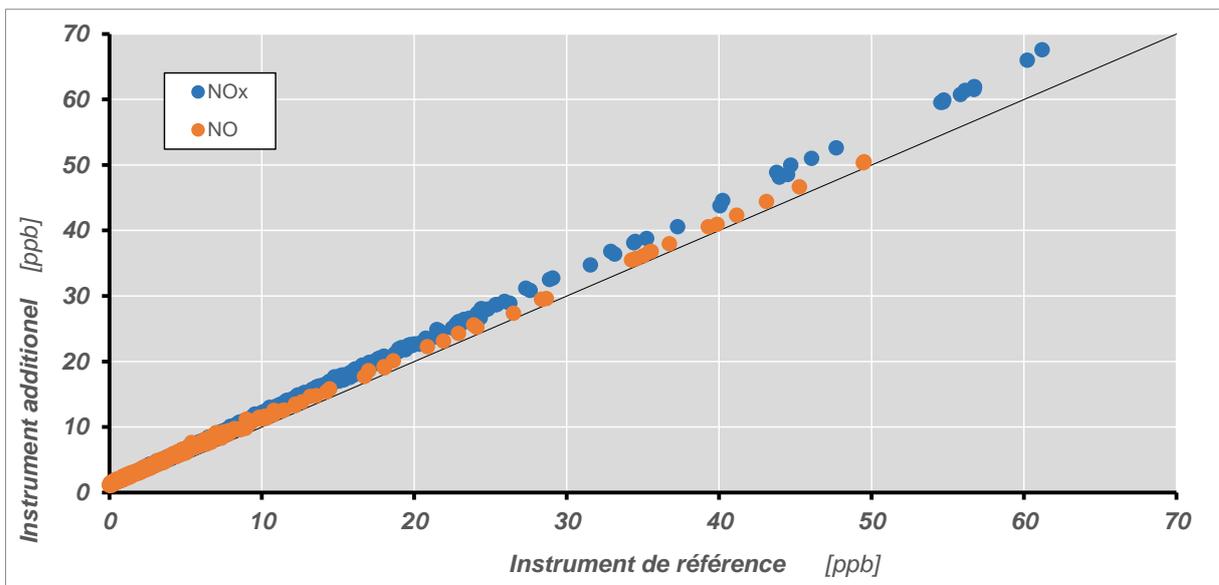


Fig. 41 Corrélation des données de NO_x et NO mesurées par les appareils de référence et de comparaison (base pour la correction)

Les mesures effectuées par l'appareil de référence jusqu'à la réalisation de cette comparaison ont été corrigées selon (voir Fig. 40):

$$NO_{x_{corr}} = 1.0747 \cdot NO_x + 1.1546$$

$$NO_{corr} = 0.9991 \cdot NO + 1.3216$$

$$NO_2 = NO_{x_{corr}} - NO_{corr}$$

Le dispositif de comparaison a été utilisé comme appareil de référence pour la suite de la campagne comparative.

A3.2 Ozone (Horiba APOA 370)

Lors de la campagne comparative, des soupçons d'une sensibilité accrue de certains appareils aux changements de différence de pression (entre pressions extérieure et interne). Des vérifications pendant et après la campagne de comparaison ont confirmé ces soupçons (cf. 7.2)

Tab. 15 Changement de la différence de pression

	Changement différence de pression [hPa]	Facteur de correction q
Mesure de mélange de gaz (Détermination de la perte d'ozone)	16	0.982
Mesure comparative (Système de prélèvement)	49	0.946

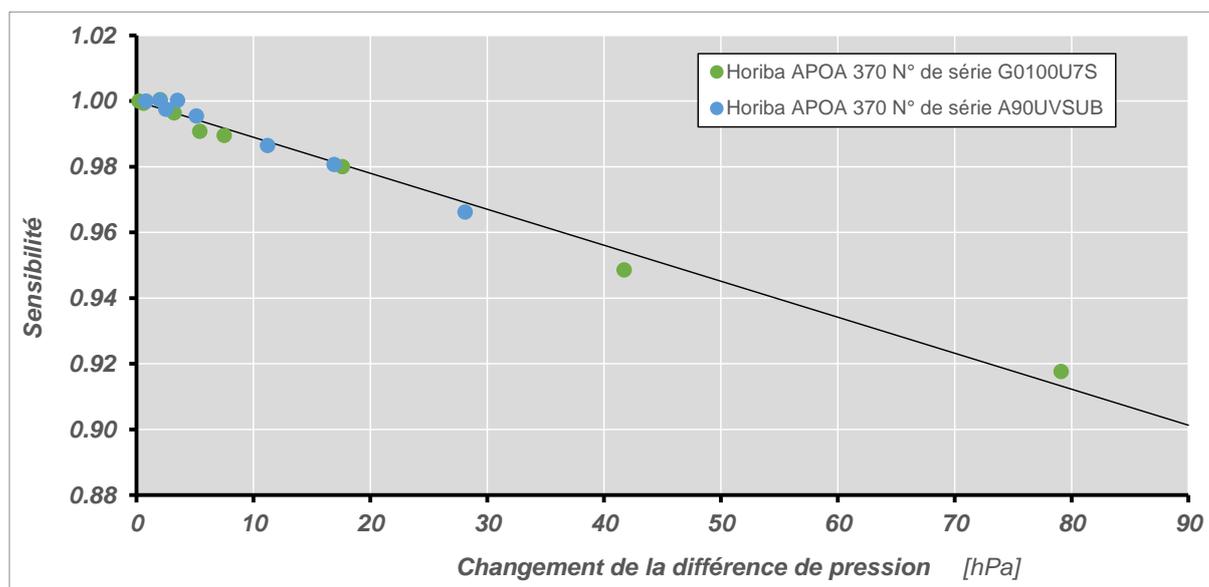


Fig. 42 Influence du changement de la différence de pression sur la sensibilité de l'appareil d'analyse Horiba APOA 370

Les données de détermination de perte d'ozone et les mesures comparatives ont été corrigées comme suit:

$$O_{3,corr} = \frac{O_3}{q}$$

Les différences systématiques des résultats d'ozone pendant la campagne de comparaison de 2011 peuvent également être ainsi expliqués.

A4 Pertes d'ozone lors des comparaisons des mélanges gazeux

La perte d'ozone due principalement au long dispositif de prélèvement (14m) a été prise en compte lors de l'exploitation des résultats des mesures effectuées par les appareils à tester.

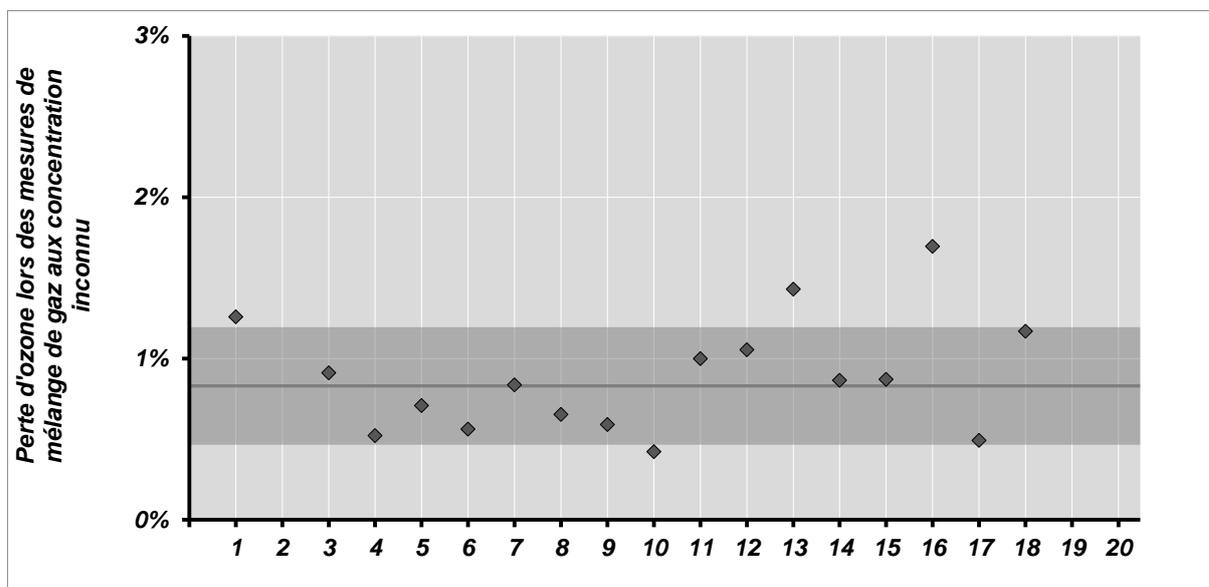


Fig. 43 Pertes d’ozone lors des mesures de mélange de gaz de concentration inconnue

A5 Acquisition des données et étalonnage de l’instrument de référence compteur de particules TSI CPC 3775

Le compteur de particules utilisé comme appareil de référence a été utilisé sans système de dilution et avec un débit de prélèvement élevé (1.5 L/min). L’acquisition de données était effectuée selon le schéma suivant:

	<i>Comptage individuel</i>	<i>Dispersion de la lumière</i>
$P_N \leq 50'000$	$\frac{P_N}{q_{\text{Comptage individuel}}}$	0
$P_N > 50'000$	0	$\frac{P_N}{q_{\text{Dispersion de la lumière}}}$

Pour chaque mesure la différenciation entre les modes individuel et de diffusion de la lumière a été implémentée dans la saisie de données, les canaux de données en résultant ont été corrigés avec le facteur de calibration de la calibration METAS correspondant et la somme des résultats corrigés résultants de ces canaux a été enregistrée comme valeur finale.

L’appareil a été étalonné au METAS avant et après la campagne d’intercomparaison [9, 10]. Une comparaison des données de calibration montre que le comportement de comptage des compteurs de particules ne s’est modifié que de manière insignifiante durant la campagne de comparaison. Une correction des données n’était par conséquent pas opportune.

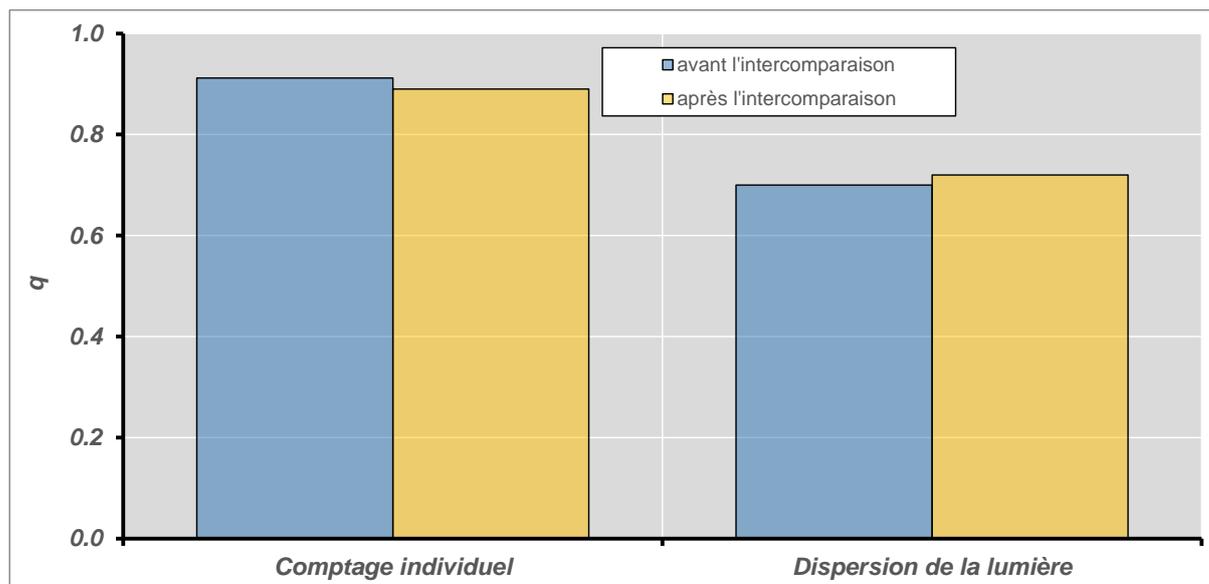


Fig. 44 Reproductibilité des calibrations METAS avant et après la campagne de comparaison

A6 Concentrations des gaz d'étalonnage

Les étalonnages ont été réalisés avec les concentrations et les incertitudes suivantes:

Monoxyde d'azote	Zéro	0.0 ± 0.5 nmol/mol
	Niveau 1	150.4 ± 1.9 nmol/mol
	Niveau 2	299.8 ± 3.6 nmol/mol
Dioxyde d'azote	Zéro	0.0 ± 0.5 nmol/mol
	Niveau 1	48.8 ± 0.5 nmol/mol
Ozone	Zéro	0.0 ± 2.2 nmol/mol
	Niveau 1	$24.5 - 27.1 \pm 1.2$ nmol/mol
	Niveau 2	$49.5 - 54.8 \pm 1.6$ nmol/mol
	Niveau 3	$74.6 - 79.0 \pm 2.0$ nmol/mol
	Niveau 4	$99.2 - 104.3 \pm 2.5$ nmol/mol