

# Campagne comparative 2019

## 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° 20191201

### **Auteurs:**

Jürg Brunner, chef des mesures qualité de l'air  
Noël Rederlechner, collaborateur scientifique

Zurich, Décembre 2019



## **Mentions légales**

### **Éditeur**

Ville de Zurich  
Protection de l'environnement et de la santé Zurich UGZ  
Section Environnement  
Mesures qualité de l'air  
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.....	3
2 Définitions.....	4
3 Méthode expérimentale .....	7
4 Considérations relatives aux incertitudes .....	12
5 Résultats.....	15
6 Évolution des campagnes comparatives de contrôle des stations fixes .....	41
7 Singularités.....	42
8 Littérature .....	47
Annexe .....	48



## Préface

En Suisse, des campagnes comparatives de contrôle des stations fixes et des stations mobiles sont régulièrement réalisées depuis 1988. Le présent rapport des mesures comparatives 2019 fait état d'une part de la qualité des mesures d'immissions actuelle, d'autre part de l'évolution sur les 30 dernières années des techniques de mesures d'immissions suisses.

La campagne d'intercomparaison actuelle a montré, qu'il ne faut jamais se reposer sur ses lauriers. En effet, même avec une planification, une organisation et une mise en œuvre minutieuses des problèmes techniques imprévus peuvent surprendre. Ceci est de premier abord contrariant et entraîne un surcroît de travail, mais permet également de se rendre compte que l'assurance qualité des mesures d'immissions est et reste, entre autre en raison des nouvelles méthodes et des nouveaux appareils de mesures, une tâche permanente importante.

Les efforts de qualité des différents services techniques, avec les campagnes d'essais et de contrôle, ont eu pour conséquence une amélioration continue de la qualité des mesures d'immissions lors des 30 dernières années en Suisse. Ce niveau de qualité atteint doit être maintenu lors de changements des conditions générales pour pouvoir continuer à garantir un contrôle sérieux de la qualité de l'air en Suisse dans le respect des cadres nationaux et locaux.

*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 octobre 2019. 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, et depuis 2007 dans la forme présente, dans laquelle les mélanges de gaz étalon ainsi que les mesures parallèles sont combinés.

Ces comparaisons ont pour buts de documenter l'état actuel de la qualité de la mesure d'immissions, d'identifier d'éventuels problèmes, d'éliminer ou de prévenir ces problèmes et d'assurer une amélioration constante de la qualité des données.

De la même manière que durant les campagnes 2007, 2011 et 2015, des mesures de gaz de concentration inconnue des participants ainsi que des analyses comparatives ont été réalisées. 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 et s'est maintenue sur les 16 dernières années. La détérioration de la qualité de la campagne comparative 2019 dans le cas des mélanges de gaz étalons de dioxyde d'azote est imputée à un problème technique avec l'étalon de référence.

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 – aussi bien dans les stations de mesures à contrôler que dans la station de référence. Les campagnes comparatives permettent d'identifier certains de ces problèmes. L'usure des éléments fortement sollicités (par exemple électrovalves) des appareils de mesures actuels peuvent également causer des problèmes. Ceci devra dorénavant être pris en compte et contrôlé par les techniciens de stations.

# 1 Introduction

La société suisse des responsables de l'hygiène de l'air "Cerc'l'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 2019. 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.

Entre mars et octobre 2019, des mesures de mélanges gazeux de concentration inconnue et des analyses comparatives de l'air extérieur ont été réalisées à l'emplacement de 23 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 d'intercomparaison (FIC)***

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

$$FIC = \frac{X^{\text{appareil d'analyse testé}}}{X^{\text{étalon}}}$$

### ***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.

### ***Ecart-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.

### ***Ecart-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:

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

### ***Ecart-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 2019 à l'emplacement de 23 stations de mesures des réseaux communaux, cantonaux et fédéraux. Les mesures commençaient 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.

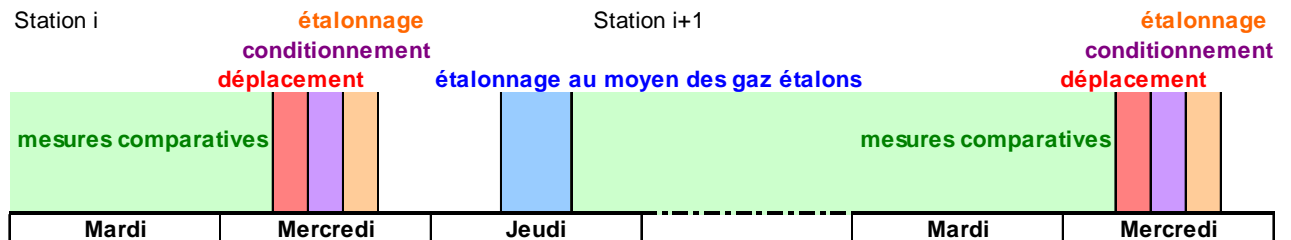


Fig. 1 Déroulement de la campagne comparative

#### 3.1 Schéma de la station de référence

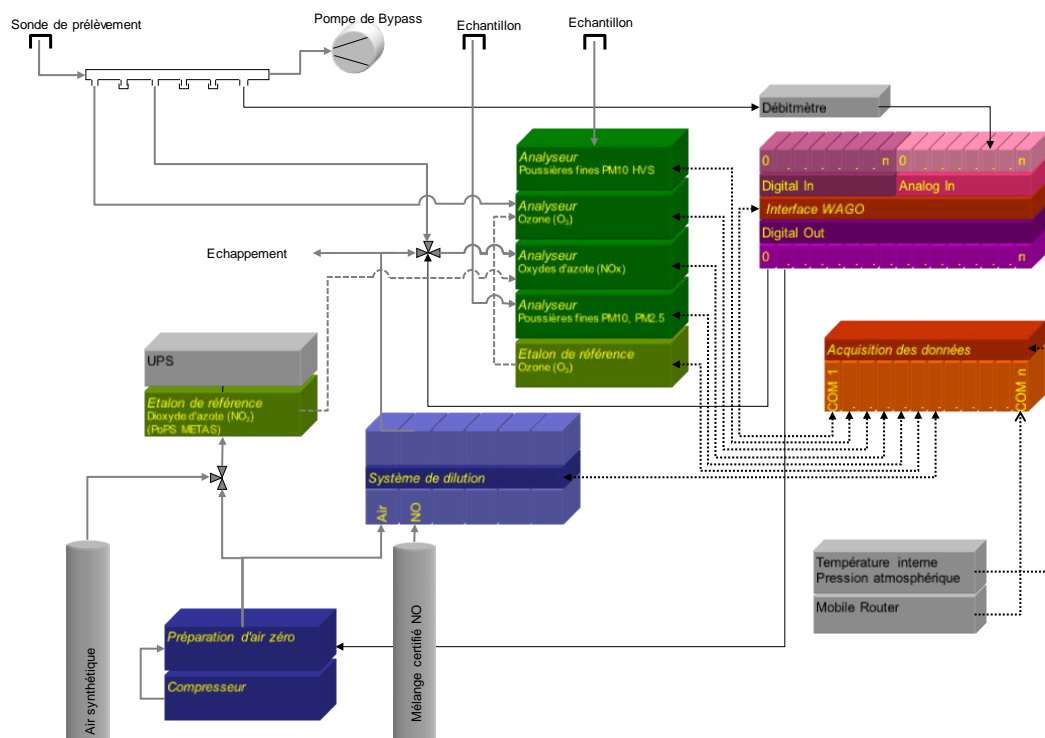


Fig. 2 Schéma de la station de référence de la campagne comparative des mesures d'immissions Cercl'Air 2019

Le véhicule destiné à cette campagne comparative a été entièrement adapté aux besoins des campagnes comparatives 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. Avant le début de la campagne comparative, le fonctionnement sans faille de tous les équipements (système de calibration, appareil d'analyse) a été soigneusement vérifié en comparaison avec la station de test Walchestrass.

## 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	KXWMT639	2016
Oxydes d'azote	Horiba APNA 370	WLMG3AFV	2013
Poussières fines PM10	Horiba APDA 372E GSL	7473	2017
Poussières fines PM10 HVS	Digitel DHA-80	1704	2014

## 3.3 Mesures de mélanges gazeux de concentration inconnue

A l'exception du dioxyde d'azote, les mesures de mélanges gazeux de concentration inconnue 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 entrainés 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. Cette perte a été prise en compte dans le calcul. La même conduite a été utilisée pour chaque paramètre.

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. L'évaluation des résultats pour les oxydes d'azote était réalisée après la stabilisation des mesures après chaque niveau, celle pour l'ozone suivant un programme fixe (20 min par niveau).

### 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

Appareil	Type/Fabriquant	N° de série	Année	Remarque
Fabrication d'air zéro	Construction UGZ <sup>1</sup>	5	2012	
Diluteur dynamique	Bronkhorst E-7402	M14203152A	2014	Étalonné 22.03.19
Mélange gazeux NO (50 µmol/mol)	Carbagas	A1NHEGG	2018	50 µmol/mol NO <sub>2</sub> < 1% stabilité 24 mois

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

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

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

$$NO_{Appareil\ à\ tester} = FIC_{Appareil\ à\ tester} \cdot NO_{Étalon\ de\ référence}$$

$$NO_{Appareil\ de\ référence} = FIC_{Appareil\ de\ référence} \cdot NO_{Étalon\ de\ référence}$$

### 3.3.2 Dioxyde d'azote

Le mélange gazeux de NO<sub>2</sub> a été introduit à une concentration de 68.1 nmol/mol [5] directement dans l'appareil de référence et dans l'appareil à tester. Le prototype d'un système à perméation mobile de haute précision (tube à perméation NO<sub>2</sub>) appartenant au METAS a été utilisé. Il a été veillé à ce que toute la campagne de comparaison se déroule sans coupure ni 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 <sub>2</sub>	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 d'intercomparaison (FIC). L'appareil à tester et l'appareil de référence ont été d'une part comparés par rapport à l'étalon de référence (FIC 1):

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

D'autre part, 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 par rapport à l'appareil de référence (FIC 2):

<sup>1</sup> Oxidation à l'aide d'un générateur d'ozone avec nettoyage au charbon actif

$$FIC\ 2 = \frac{\overline{NO_2}^{\text{Appareil à tester, mesure de mélange gazeux}} - \overline{NO_2}^{\text{Appareil à tester, Valeur zéro}}}{\overline{NO_2}^{\text{Appareil de référence, mesure de mélange gazeux}} - \overline{NO_2}^{\text{Appareil de référence, Valeur zéro}}}$$

### 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 [6, 7] étalonnée au METAS. Cinq concentrations ont été utilisées (zéro et 4 concentrations 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 d'intercomparaison (FIC) est défini comme la pente d'une régression linéaire des données mesurées par l'appareil à tester et par l'appareil de référence après soustraction du zéro.

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

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

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

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

À la fin de 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 de gaz à turbine [8]. 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  $B$ ).

$$\dot{V}_{(T_B, p_B)} = \frac{V}{t} \cdot k \cdot \frac{T_B \cdot p_K}{p_B \cdot T_K} \cdot \sqrt{\frac{(p_B + \Delta p) \cdot (T_K + \Delta T_K)}{(T_B + \Delta T) \cdot (p_K + \Delta p_K)}}$$

$V$  Volume [l]

$t$  Durée [min]

$k$  Facteur de calibration du compteur de gaz à turbine [8]

$p_B, T_B$  Conditions de référence de pression et de température de l'air

$\overline{p_K}, \overline{T_K}$	Conditions d'étalonnage de pression et de température de l'air
$\overline{\Delta p}, \overline{\Delta T}$	moyenne annuelle de différence de pression et de température entre le HVS et la pression resp. la température extérieure
$\Delta p_K, \Delta T_K$	différence de pression et de température pendant la mesure de débit resp. de calibration

### 3.5 Incertitude des étalons de référence utilisés

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

<b>Appareils, équipements</b>	<b>Valeur nominale</b>	<b>Incertitude élargie</b>
Inetronic METAS PoPS (Dioxyde d'azote)	68.1 nmol/mol	+ 3.3, -0.4 nmol/mol
Horiba APOA 370 OZGU SE (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	± 1.3%
Régulateur de débit massique Bronkhorst M14203152B <sup>2</sup>	5962.1 ml/min	± 12.5 ml/min
Régulateur de débit massique Bronkhorst M14203152C <sup>2</sup>	39.2 ml/min 19.7 ml/min	± 0.1 ml/min ± 0.1 ml/min
Compteur de gaz à turbine GWF G25	Lecture	± 0.2%

Tous les étalons de référence sont raccordables à des étalons nationaux [3-8].

### 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. La constance du temps de transit (<1 s) dans la longue sonde d'échantillonnage de la station de référence a été contrôlée à l'aide d'un capteur de différence de pression.

Pour des raisons techniques, le prélèvement des poussières fines PM10 n'a pas pu être effectué au même endroit. Généralement la distance entre les échantillons était d'environ 5 m.

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 mises à dispositions par les opérateurs des stations de mesures.

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  $r^2$

<sup>2</sup> Débit volumique à 273.15 K, 1013.25 hPa

## 4 Considérations relatives aux incertitudes

### 4.1 Mesures de gaz de concentration inconnue des participants

Pour toutes les mesures de gaz de concentration inconnue des participants, il a été tenté de présenter les résultats accompagnés de l'incertitude de mesure. Dans le cas des facteurs d'intercomparaison (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 ( $u_{Zéro} = 0.5 \text{ nmol/mol}$ ), et pour l'appareil de référence l'écart-type du point zéro de toutes les mesures de gaz de concentration inconnue des participants.

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

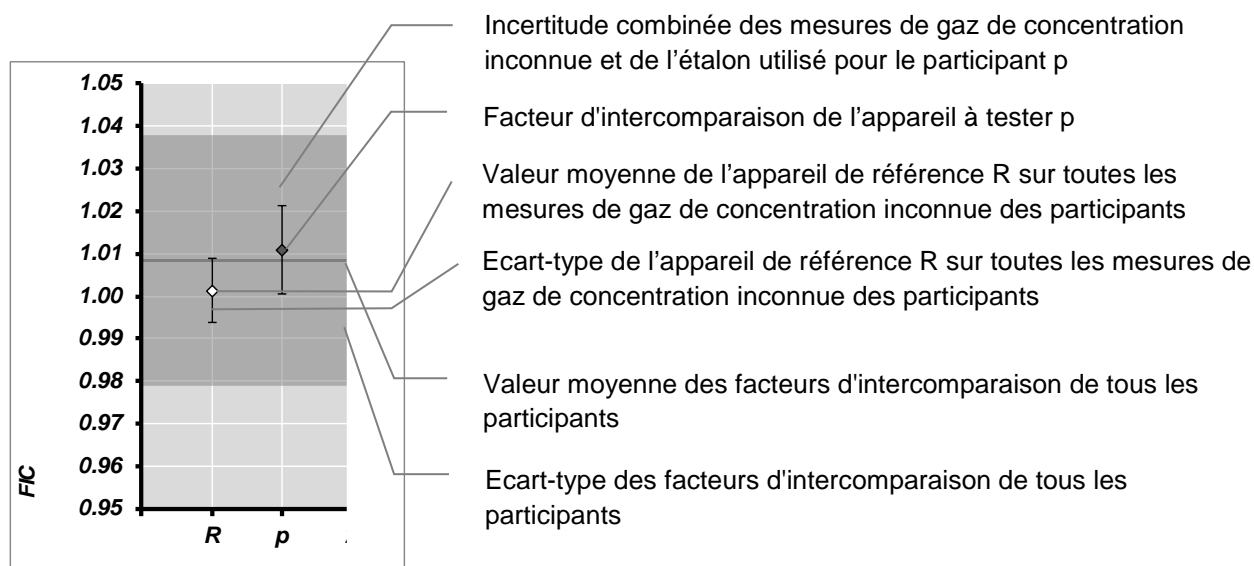


Fig. 3 Schéma explicatif de la représentation graphique des facteurs d'intercomparaison



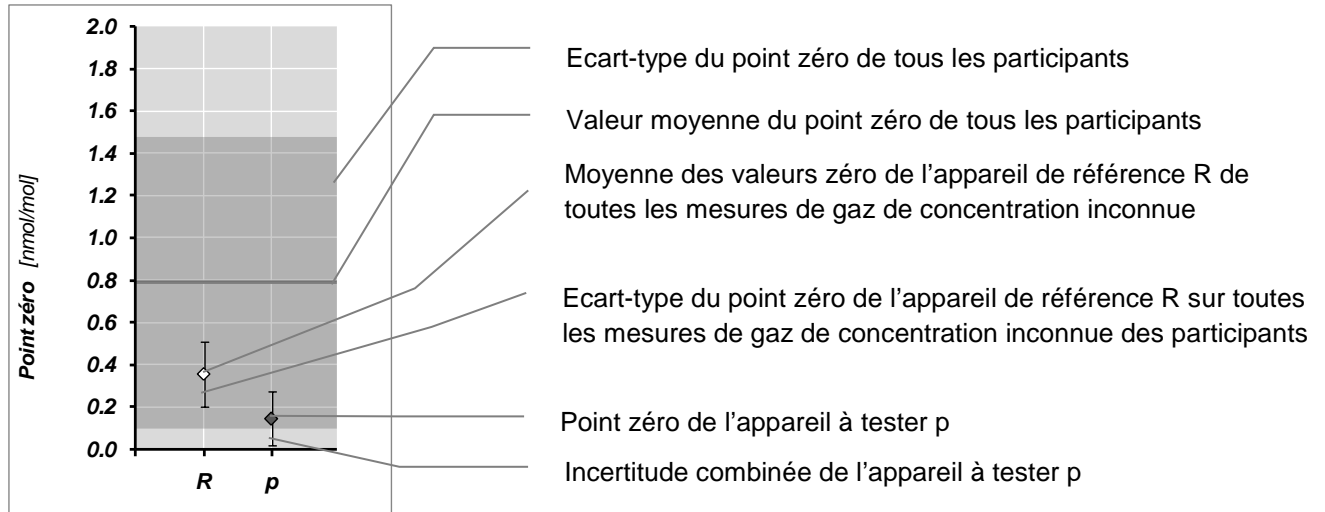


Fig. 4 Schéma explicatif de la représentation graphique du point zéro

## 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.

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

Coefficient de détermination  $r^2$

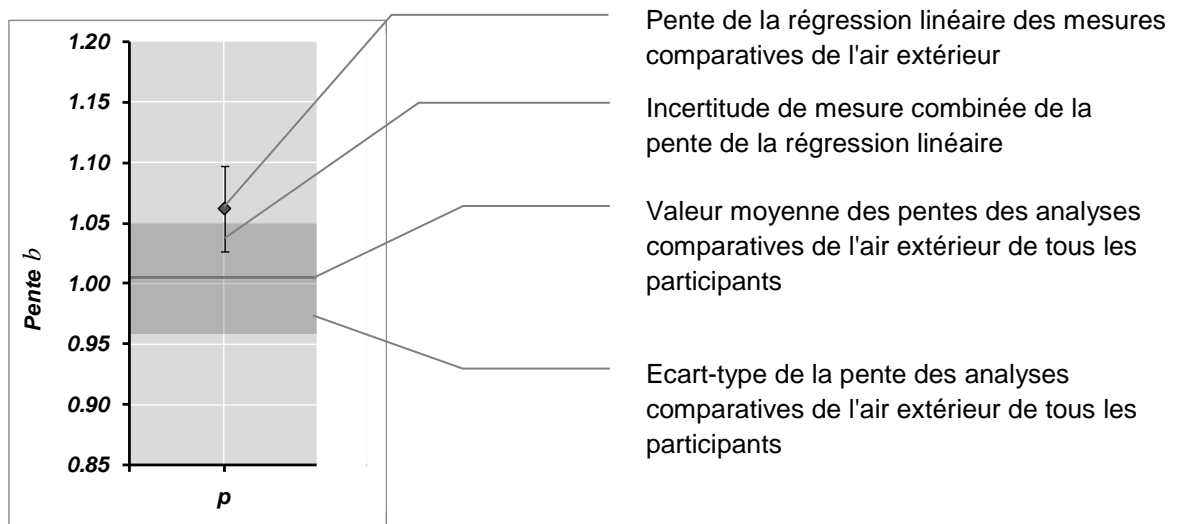


Fig. 5 Schéma explicatif de la représentation graphique des pentes des analyses comparatives de l'air extérieur.

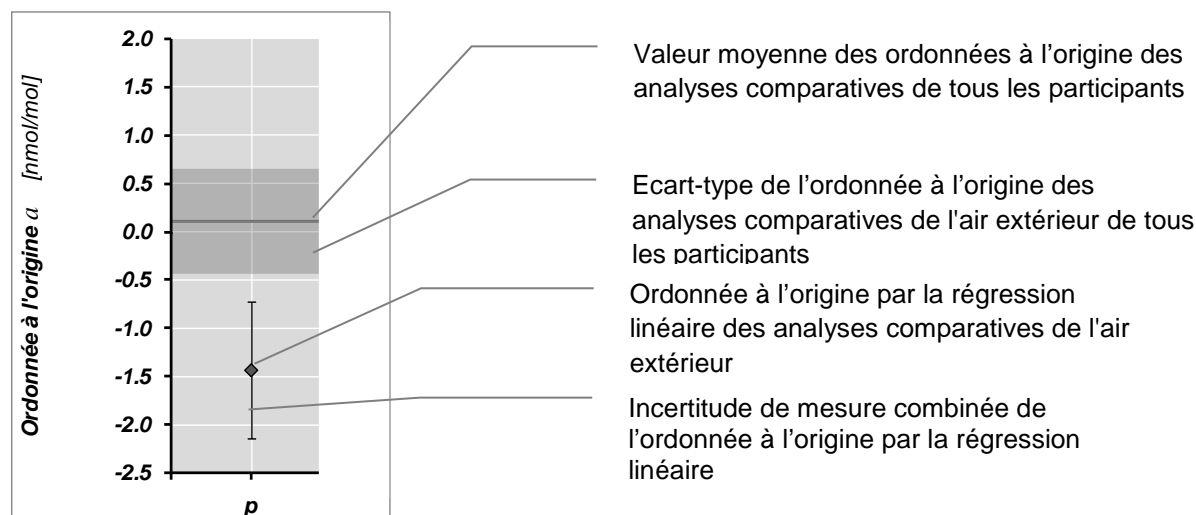


Fig. 6 Schéma explicatif de la représentation graphique de l'ordonnée à l'origine des analyses comparatives de l'air extérieur

L'incertitude sur la pente  $b$  est une estimation de l'incertitude combinée basée d'une part sur la contribution de la différence de l'appareil à tester par rapport à la valeur limite à court terme KGW (si existante) sur la base d'une régression linéaire des analyses comparatives et, d'autre part sur celle 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 points de données pour lesquels la déviation par rapport à la moyenne est supérieure au double de la déviation standard sont soulignés et en italique et ensuite commentés.

### 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

<b>Code de station</b>	<b>Point zéro [nmol/mol]</b>	<b><i>u</i>Point zéro [nmol/mol]</b>	<b>FIC</b>	<b><i>u</i>FIC</b>
R	0.59	0.15	1.001	0.008
1	0.22	0.58	1.011	0.012
2	0.13	0.55	1.009	0.012
3	0.02	0.50	1.029	0.011
4	0.44	0.51	1.009	0.011
5	0.20	0.58	0.989	0.012
6	0.61	0.74	1.007	0.009
7	0.28	0.53	1.000	0.011
8	0.15	0.56	1.011	0.012
9	0.76	0.57	<u>1.089</u>	0.011
10	1.06	0.54	1.002	0.008
11	0.04	0.52	0.983	0.026
12	0.53	0.51	0.973	0.012
13	0.04	0.50	0.983	0.009
14	1.04	0.52	<u>1.072</u>	0.012
15	<u>1.57</u>	0.56	0.982	0.012
16	0.67	0.51	1.046	0.011
17	-0.02	0.50	0.993	0.012
18	0.19	0.53	0.985	0.010
19	0.07	0.50	1.042	0.013
20	0.04	0.58	0.992	0.007
21	0.98	0.57	1.004	0.009
22	0.07	0.50	0.991	0.009
23	0.39	0.55	0.988	0.012
<b>Moyenne</b>	<b>0.41</b>		<b>1.008</b>	
<b>Ecart-type</b>	<b>0.43</b>		<b>0.030</b>	

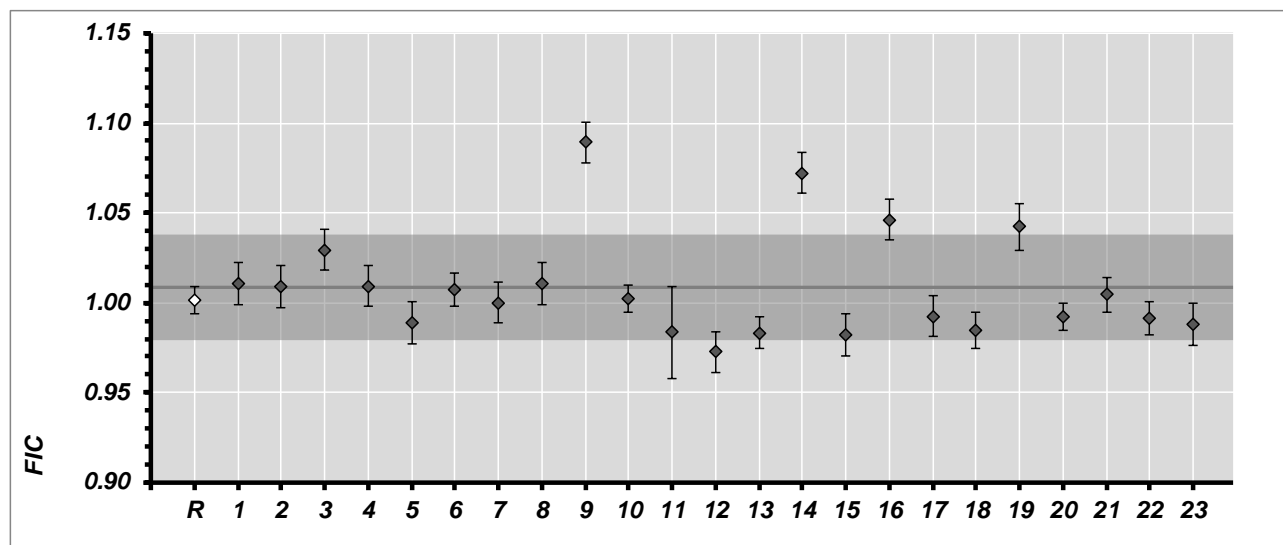


Fig. 7 Facteur d'intercomparaison du monoxyde d'azote

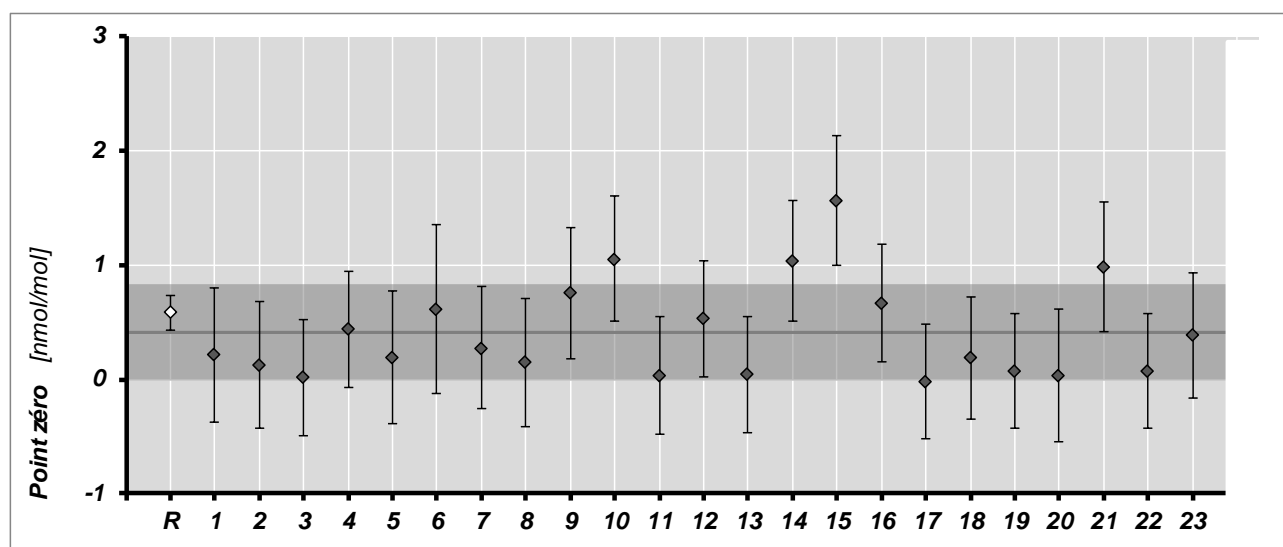


Fig. 8 Points zéro des mesures de monoxyde d'azote

## Remarques

- Appareil à tester 9* Déviation du FIC hors des incertitudes des moyens d'étalonnage utilisés. Soupçons de contamination au NO<sub>2</sub> du gaz d'étalonnage
- Appareil à tester 12* Soupçons de contamination au NO<sub>2</sub> du gaz d'étalonnage
- Appareil à tester 14* Déviation du FIC hors des incertitudes des moyens d'étalonnage utilisés
- Appareil à tester 15* Point zéro NO légèrement plus élevé, en dehors de la moyenne générale  $\pm 2$  fois la déviation standard.

### 5.1.2 Dioxyde d'azote

Tab. 7 Résultats des mesures de dioxyde d'azote

<b>Code de station</b>	<b>Point zéro [nmol/mol]</b>	<b><math>u_{\text{Point zéro}}</math> [nmol/mol]</b>	<b>FIC 1</b>	<b><math>u_{\text{FIC 1}}</math></b>	<b>FIC 2</b>	<b><math>u_{\text{FIC 2}}</math></b>
R	-0.02	0.23	0.948	0.022	-	-
1	-0.26	0.58	0.952	0.018	1.012	0.015
2	-0.14	0.55	0.891	0.018	0.966	0.014
3	<u>-0.86</u>	0.50	0.974	0.017	1.046	0.014
4	-0.14	0.51	0.922	0.017	0.991	0.014
5	0.12	0.58	0.915	0.018	1.003	0.014
6	0.32	0.74	0.984	0.015	1.017	0.011
7	<u>-0.98</u>	0.53	0.988	0.017	1.020	0.014
8	-0.24	0.56	0.991	0.018	1.046	0.014
9	0.03	0.57	1.021	0.017	<u>1.090</u>	0.014
10 <sup>3</sup>	0.03	0.54	-	0.013	0.941	0.008
11	0.11	0.52	0.947	0.037	1.032	0.035
12	0.44	0.51	0.913	0.018	0.960	0.014
13	-0.22	0.50	0.877	0.014	0.975	0.009
14	0.35	0.52	1.039	0.018	1.068	0.014
15	0.05	0.56	0.987	0.018	1.015	0.014
16	0.25	0.51	0.993	0.017	1.014	0.014
17	-0.38	0.50	0.923	0.018	0.970	0.014
18	-0.06	0.53	0.974	0.016	1.009	0.012
19	-0.10	0.50	0.986	0.019	1.039	0.016
20	-0.13	0.58	0.967	0.012	1.002	0.007
21	0.22	0.57	0.974	0.015	1.019	0.011
22	-0.10	0.50	0.929	0.015	0.964	0.011
23	0.08	0.55	0.951	0.018	0.992	0.014
<b>Moyenne</b>	<b>-0.07</b>		<b>0.959</b>		<b>1.011</b>	
<b>Ecart-type</b>	<b>0.34</b>		<b>0.041</b>		<b>0.034</b>	

<sup>3</sup> Défaillance de la climatisation de la station de référence, température considérablement trop haute dans l'unité de perméation et par conséquent valeur de référence invalide (en dehors du domaine de calibration). FIC 2 a été exclu pour le calcul de la moyenne.

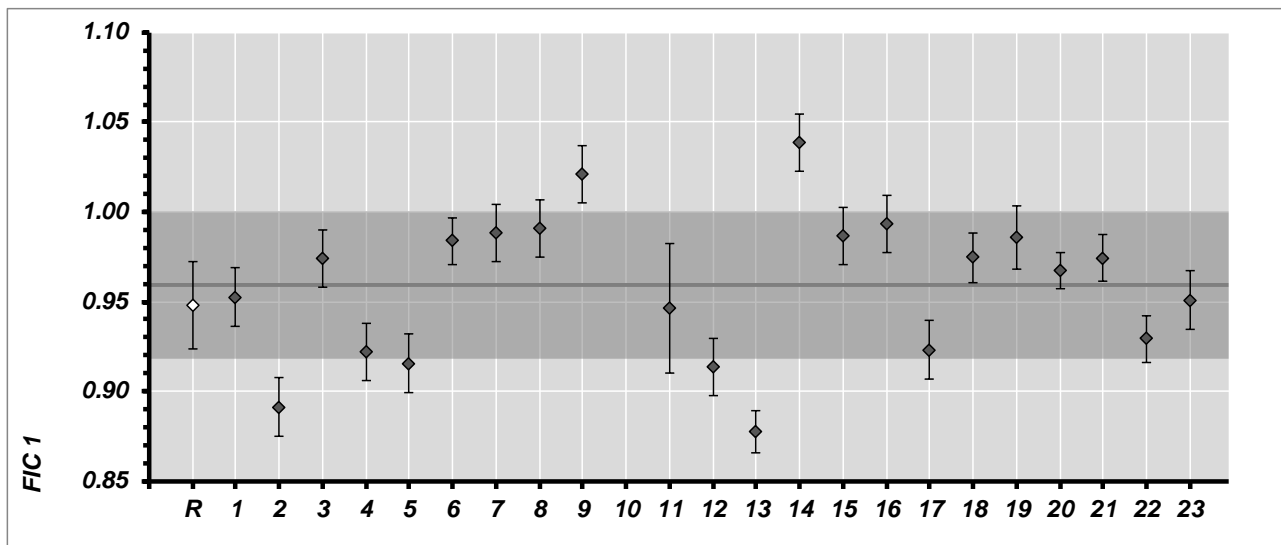


Fig. 9 Facteurs d'intercomparaison FIC 1 par rapport à l'étalon de référence

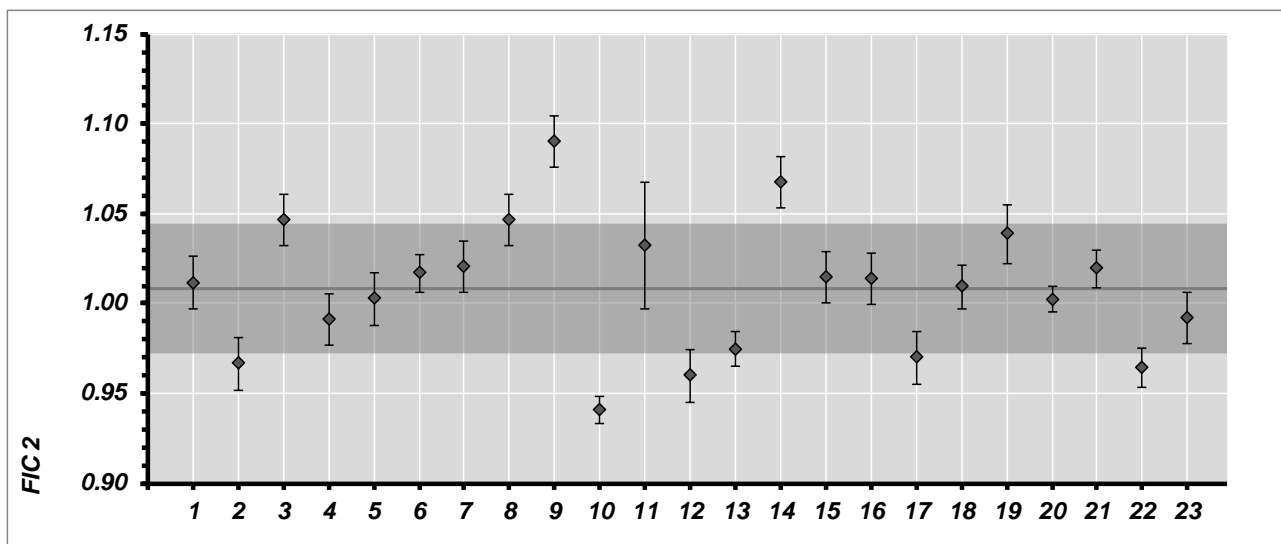


Fig. 10 Facteurs d'intercomparaison FIC 2 par rapport à l'appareil de référence

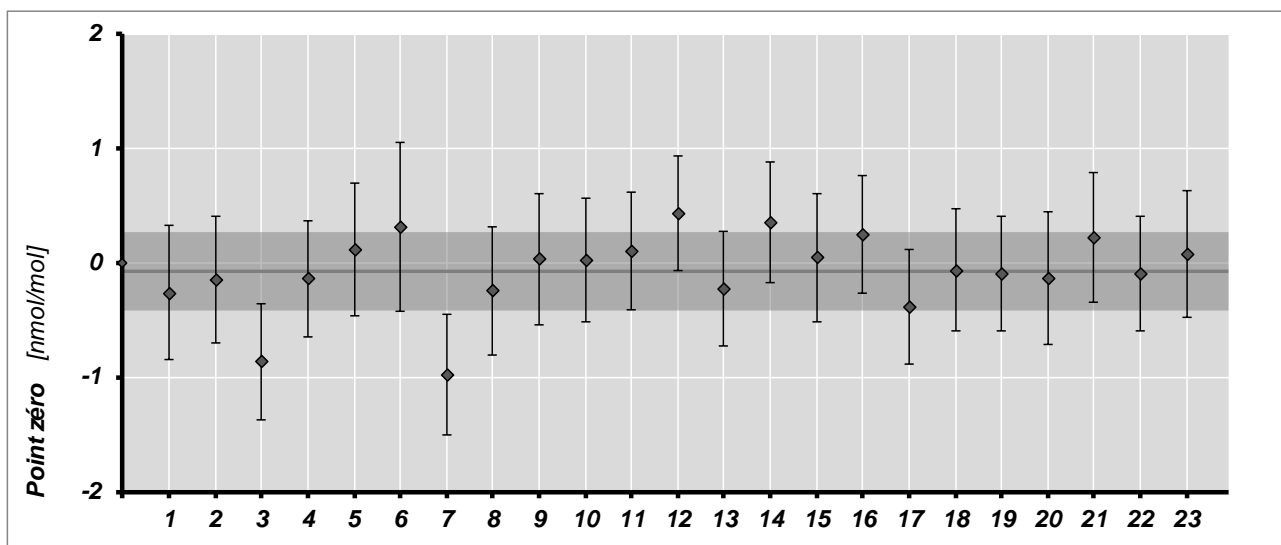


Fig. 11 Points zéro des mesures des mélanges gazeux de dioxyde d'azote

## Remarques

<i>Général</i>	Phase de stabilisation du PoPS de plusieurs semaines. Différence systématique par rapport à la valeur nominale. Après remesurage à la moitié de la campagne comparative (semaine 14 et 15 de la campagne) et remise en service du perméateur comportement très instable du PoPS.
<i>Appareil à tester 9</i>	Déviations du facteur d'intercomparaison NO <sub>2</sub> due principalement à la différence des paramètres de calibration de l'appareil à tester.
<i>Appareil à tester 10</i>	Défaillance de la climatisation de la station de référence ayant pour conséquence un fonctionnement irrégulier de l'unité de perméation.
<i>Appareil à tester 14</i>	Déviations du facteur d'intercomparaison NO <sub>2</sub> due principalement à la différence des paramètres de calibration de l'appareil à tester.

## 5.1.3 Ozone

Tab. 8 Résultats des mesures d'ozone

<b>Code de station</b>	<b>Point zéro [nmol/mol]</b>	<b><math>u_{\text{Point zéro}}</math> [nmol/mol]</b>	<b>FIC</b>	<b><math>u_{\text{FIC}}</math></b>
R	-0.14	0.52	1.004	0.010
1	-	-	-	-
2	0.22	0.51	1.021	0.020
3	0.47	0.51	1.001	0.020
4	<u>3.05</u>	0.52	0.993	0.021
5	-0.07	0.51	1.011	0.020
6	0.02	0.50	1.003	0.020
7	0.87	0.56	1.009	0.022
8	-0.02	0.51	1.004	0.020
9	-0.76	0.51	1.012	0.020
10	0.60	0.50	0.982	0.021
11	1.06	0.52	1.003	0.020
12	0.39	0.54	0.997	0.020
13	<u>2.66</u>	0.53	0.991	0.020
14	0.50	0.51	1.013	0.022
15	0.80	0.52	1.022	0.023
16	-	-	-	-
17	0.85	0.53	1.016	0.020
18	1.02	0.52	<u>0.957</u>	0.020
19	0.43	0.51	1.014	0.014
20	0.39	0.53	1.011	0.014
21	-	-	-	-
22	0.66	0.52	1.005	0.021
23	0.58	0.51	0.995	0.020
<b>Moyenne</b>	<b>0.69</b>		<b>1.003</b>	
<b>Ecart-type</b>	<b>0.86</b>		<b>0.015</b>	



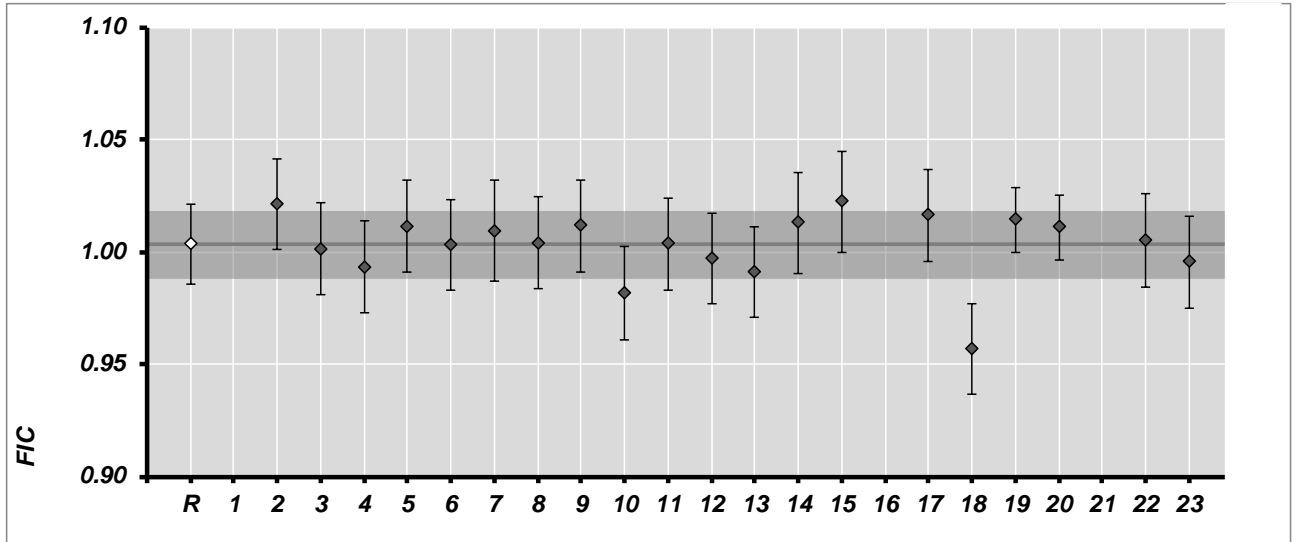


Fig. 12 Facteurs d'intercomparaison FIC par rapport à l'étalon de référence

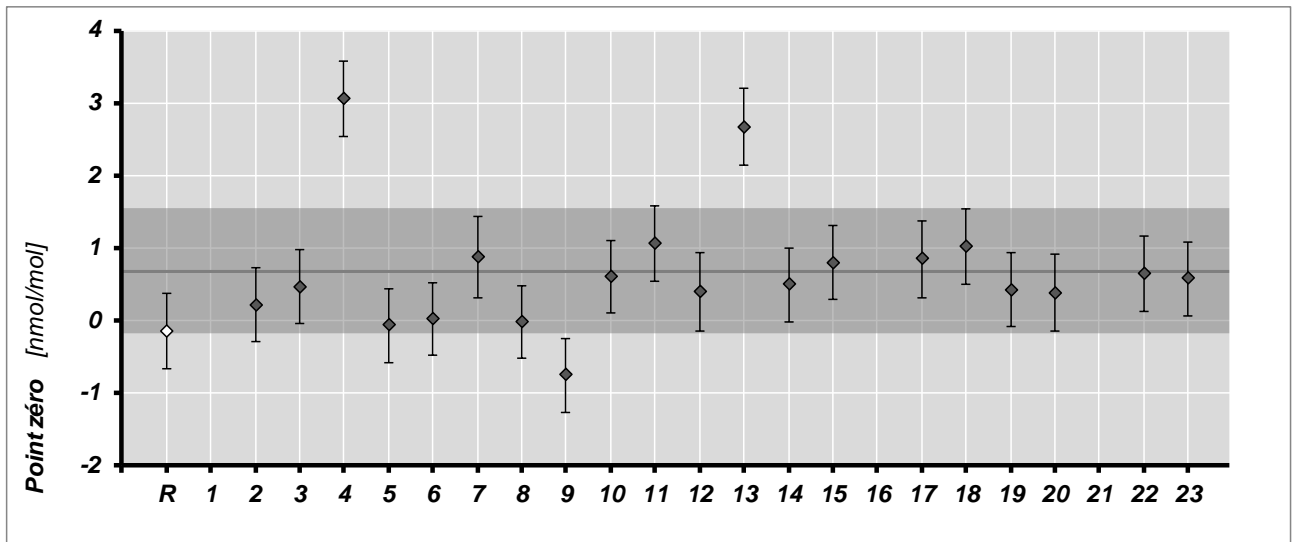


Fig. 13 Points zéro lors des mesures d'ozone

Remarques

- Appareil à tester 4*      Zéro élevé – Raison inconnue, les résultats des mesures de l'air extérieur ne confirment pas les différences
- Appareil à tester 13*    Zéro élevé – Electrovanne défectueuse
- Appareil à tester 18*    Déviation du FIC hors des incertitudes des moyens d'étalonnage utilisés

## 5.2 Tests de débit du Digital HVS

Tab. 9 Mesures de débit du Digital DHA-80 rapportées aux conditions de référence de la station de mesure

<b>Code de station</b>	<b>Débit <sup>4</sup></b> [l/min]	<b><i>u</i><sub>Débit</sub></b> [l/min]	<b>FIC</b>	<b><i>u</i><sub>FIC</sub></b>
1	517.0	0.2	1.034	0.009
2	493.8	0.1	0.988	0.009
3	505.3	0.1	1.011	0.009
4	511.1	0.4	1.022	0.009
5	505.3	0.4	1.011	0.009
6	514.8	0.4	1.030	0.009
7	506.5	0.5	1.013	0.009
8	494.4	0.6	0.989	0.010
9	519.6	0.2	1.039	0.009
10	489.0	0.5	<u>0.978</u>	0.009
11	505.5	0.2	1.011	0.009
12	507.3	0.0	1.015	0.009
13	503.9	0.5	1.008	0.009
14	508.9	0.3	1.018	0.009
15	509.7	0.1	1.019	0.009
16	505.8	0.3	1.012	0.009
17	504.7	0.2	1.009	0.009
18	-	-	-	-
19	516.3	0.4	1.033	0.009
20	510.8	0.2	1.022	0.009
21	503.9	0.2	1.008	0.009
22	508.1	0.5	1.016	0.009
23	-	-	-	-
<b>Moyenne</b>	<b>506.7</b>		<b>1.013</b>	
<b>Ecart-type</b>	<b>7.5</b>		<b>0.015</b>	

<sup>4</sup> Sous les conditions de température et de pression de l'air utilisées par les participants pour le calcul du volume de prélèvement

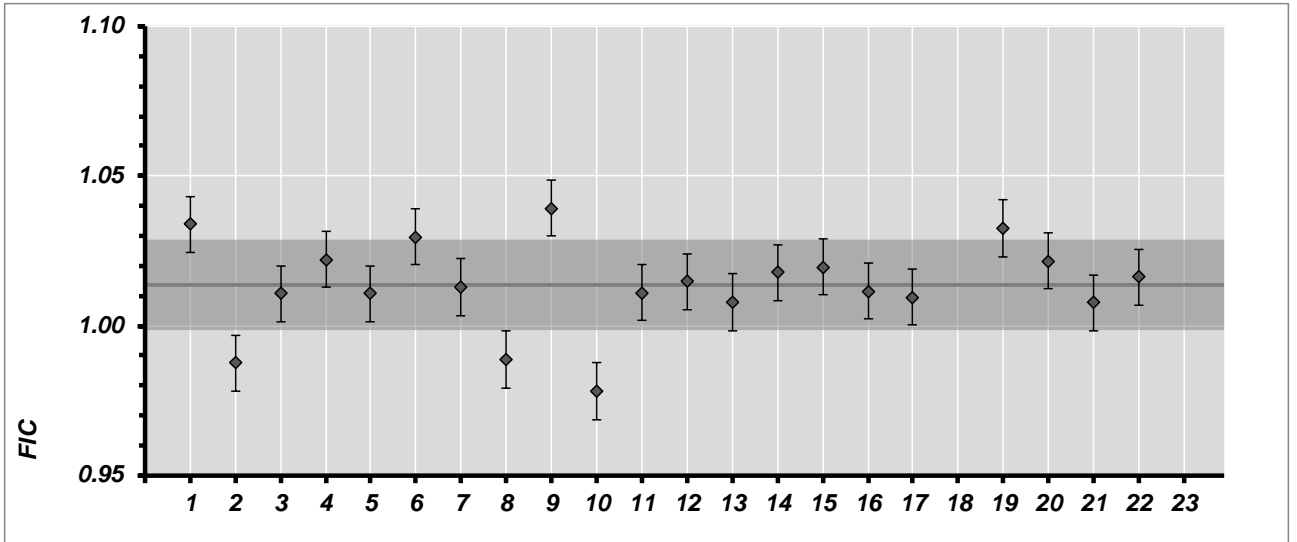


Fig. 14 Facteurs d'intercomparaison FIC du débit du Digitel HVS

Remarques

*Appareil à tester 10* Facteur d'intercomparaison en dehors de la moyenne générale  $\pm 2$  fois la déviation standard.

## 5.3 Résumé et écart-types

### 5.3.1 Monoxyde d'azote ( $n=10$ , $p=23$ )

<b>Valeur attendue</b>	nmol/mol	<b>0.00</b>	<b>164.50</b>	<b>327.01</b>
Incertitude standard	nmol/mol	0.50	1.09	2.17
Incertitude standard relative	%	-	0.66	0.66
<b>Moyenne appareil de référence</b>	nmol/mol	<b>0.59</b>	<b>165.06</b>	<b>326.88</b>
Incertitude standard	nmol/mol	0.15	0.65	1.27
Valeur minimum	nmol/mol	0.33	163.56	324.18
Valeur maximum	nmol/mol	1.02	166.53	329.95
<b>Moyenne appareils à tester</b>	nmol/mol	<b>0.43</b>	<b>165.46</b>	<b>329.57</b>
Ecart-type appareils à tester	nmol/mol	0.42	4.64	9.40
Valeur minimum	nmol/mol	-0.02	159.46	318.33
Valeur maximum	nmol/mol	1.57	179.28	356.20
$s_r$	nmol/mol	0.23	0.52	0.62
$s_L$	nmol/mol	0.41	4.64	9.40
<b>Ecart-type inter laboratoires <math>s_R</math></b>	nmol/mol	<b>0.47</b>	<b>4.67</b>	<b>9.42</b>
en % de la moyenne des appareils à tester	%	-	2.82	2.86
<b>Intervalle de confiance 95% (<math>t_{p,\alpha^*s_R}</math>)</b>	nmol/mol	<b>0.94</b>	<b>9.34</b>	<b>18.84</b>
en % de la moyenne des appareils à tester	%	-	5.64	5.72

### 5.3.2 Dioxyde d'azote ( $n=10$ , $p=22$ )

<b>Valeur attendue</b>	nmol/mol	<b>0.00</b>	<b>68.10</b>
Incertitude standard	nmol/mol	0.50	1.85 <sup>5</sup>
Incertitude standard relative	%	-	2.72
<b>Moyenne appareil de référence</b>	nmol/mol	<b>-0.02</b>	<b>64.57</b>
Incertitude standard	nmol/mol	0.23	1.49
Valeur minimum	nmol/mol	-0.41	61.30
Valeur maximum	nmol/mol	0.45	66.71
<b>Moyenne appareils à tester</b>	nmol/mol	<b>-0.07</b>	<b>65.31</b>
Ecart-type appareils à tester	nmol/mol	0.34	2.79
Valeur minimum	nmol/mol	-0.98	59.76
Valeur maximum	nmol/mol	0.44	70.74
$s_r$	nmol/mol	0.27	0.39
$s_L$	nmol/mol	0.34	2.78
<b>Ecart-types inter laboratoires <math>s_R</math></b>	nmol/mol	<b>0.43</b>	<b>2.81</b>
en % de la moyenne des appareils à tester	%	-	4.30
<b>Intervalle de confiance 95% (<math>t_{p,\alpha^*s_R}</math>)</b>	nmol/mol	<b>0.86</b>	<b>5.62</b>
en % de la moyenne des appareils à tester	%	-	8.61

<sup>5</sup> Incertitude asymétrique, utilisation de la moyenne des deux incertitudes [5]

### 5.3.3 Ozone ( $n=10, p=20$ )

<b>Valeur attendue</b>	nmol/mol	<b>0.00</b>	<b>23.31</b>	<b>45.98</b>	<b>65.67</b>	<b>96.32</b>
Incertitude standard	nmol/mol	0.50	1.21	1.49	1.82	2.39
Incertitude standard relative	%	-	5.21	3.25	2.77	2.48
<b>Moyenne appareil de référence</b>	nmol/mol	<b>-0.14</b>	<b>23.44</b>	<b>45.88</b>	<b>65.95</b>	<b>96.65</b>
Incertitude standard	nmol/mol	0.52	0.35	0.55	0.71	0.96
Valeur minimum	nmol/mol	-1.01	22.70	44.69	64.28	94.63
Valeur maximum	nmol/mol	0.89	24.01	46.74	67.15	98.19
<b>Moyenne appareils à tester</b>	nmol/mol	<b>0.69</b>	<b>23.41</b>	<b>46.11</b>	<b>65.91</b>	<b>96.66</b>
Ecart-type appareils à tester	nmol/mol	0.86	0.44	0.73	1.10	1.46
Valeur minimum	nmol/mol	-0.76	22.45	43.97	62.76	92.17
Valeur maximum	nmol/mol	3.05	24.13	47.01	68.14	98.78
$s_r$	nmol/mol	0.13	0.23	0.20	0.43	0.22
$s_L$	nmol/mol	0.86	0.44	0.73	1.09	1.46
<b>Ecart-type inter laboratoires <math>s_R</math></b>	nmol/mol	<b>0.87</b>	<b>0.50</b>	<b>0.76</b>	<b>1.17</b>	<b>1.47</b>
en % de la moyenne des appareils à tester	%	-	2.12	1.65	1.78	1.52
<b>Intervalle de confiance 95% (<math>t_{p,\alpha \cdot s_R}</math>)</b>	nmol/mol	<b>1.74</b>	<b>0.99</b>	<b>1.52</b>	<b>2.34</b>	<b>2.94</b>
en % de la moyenne des appareils à tester	%	-	4.25	3.29	3.56	3.05

### 5.3.4 Débit HVS ( $n=5, p=21$ )

<b>Valeur attendue</b>	l/min	<b>500.00</b>
Incertitude standard	l/min	-
Incertitude standard relative	%	-
<b>Moyenne appareils à tester</b>	l/min	<b>506.75</b>
Incertitude standard	l/min	7.55
Valeur minimum	l/min	488.99
Valeur maximum	l/min	519.57
$s_r$	l/min	0.33
$s_L$	l/min	7.55
<b>Ecart-type inter laboratoires <math>s_R</math></b>	l/min	<b>7.55</b>
en % de la moyenne de l'appareil à tester	%	1.49
<b>Intervalle de confiance 95% (<math>t_{p,\alpha \cdot s_R}</math>)</b>	l/min	<b>15.11</b>
en % de la moyenne de l'appareil à tester	%	2.98

## 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

<b>Code de station</b>	<b><i>b</i></b>	<b><i>u<sub>b</sub></i></b>	<b><i>a</i></b> [nmol/mol]	<b><i>u<sub>a</sub></i></b> [nmol/mol]	<b><i>r</i><sup>2</sup></b>	<b>Référence</b> [nmol/mol]	<b>App. à tester</b> [nmol/mol]	<b>Différence</b> [nmol/mol]
1 <sup>6</sup>	0.895	0.069	1.48	0.72	0.985	20.5	19.9	-0.7
2	0.994	0.012	0.40	0.71	0.996	8.9	9.2	0.3
3	1.035	0.063	1.06	0.92	<u>0.855</u>	20.0	21.8	1.8
4	0.963	0.011	1.54	0.71	0.990	14.5	15.5	1.0
5	1.010	0.015	0.02	0.71	0.999	15.5	15.7	0.2
6	0.994	0.011	0.23	0.71	0.997	5.7	5.9	0.2
7	1.032	0.027	-0.32	0.71	0.996	4.7	4.6	-0.2
8	1.043	0.056	0.48	0.71	0.972	5.6	6.3	0.7
9 <sup>5</sup>	0.955	0.042	0.17	0.71	0.981	9.2	9.0	-0.2
10	0.995	0.012	0.02	0.71	0.996	5.2	4.9	-0.4
11	1.021	0.028	0.17	0.71	0.997	4.6	4.8	0.3
12	0.962	0.042	-0.11	0.71	0.958	3.1	2.9	-0.2
13	1.016	0.052	1.36	0.72	0.959	7.6	9.0	1.5
14	1.039	0.047	0.26	0.71	0.998	7.9	8.5	0.6
15	1.033	0.041	0.24	0.71	0.997	5.1	5.5	0.4
16 <sup>5</sup>	0.958	0.033	0.42	0.71	0.990	11.6	11.5	-0.1
17 <sup>5</sup>	0.842	0.143	0.60	0.71	0.979	4.8	4.6	-0.2
18	1.032	0.031	-0.11	0.71	0.996	3.1	3.1	0.0
19	1.042	0.056	0.53	0.71	0.979	2.4	3.0	0.6
20	1.030	0.040	0.36	0.71	0.989	2.3	2.7	0.4
21	0.998	0.017	0.58	0.71	0.998	19.9	20.4	0.6
22	1.003	0.012	0.07	0.71	0.999	8.9	9.0	0.1
23	1.038	0.042	0.11	0.71	0.994	3.0	3.2	0.2
<b>Moyenne</b>	<b>0.997</b>		<b>0.41</b>					
<b>Ecart-type</b>	<b>0.050</b>		<b>0.51</b>					

<sup>6</sup> Mesures de comparaisons impactées par la perméabilité du système de prélèvement de la station de référence.

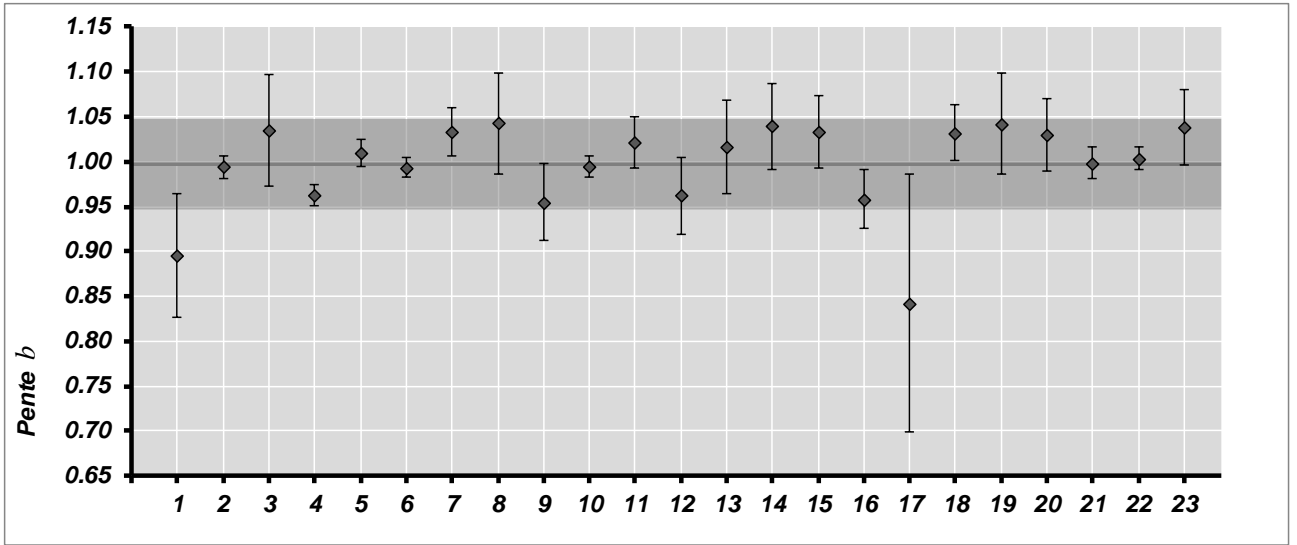


Fig. 15 Pentés des droites de régression

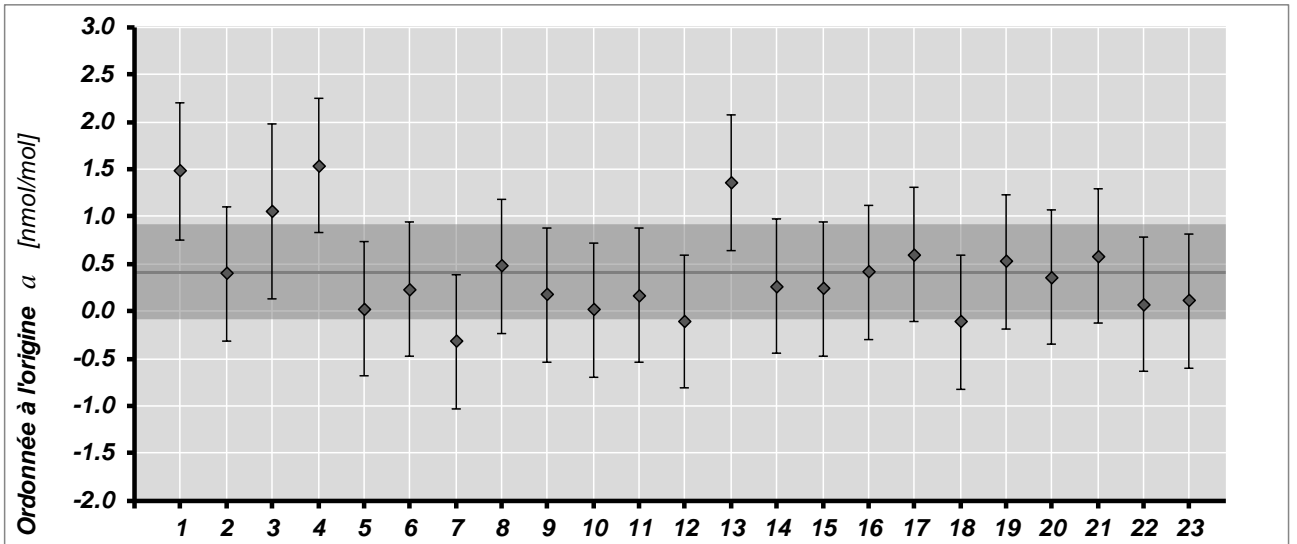


Fig. 16 Ordonnées à l'origine des droites de régression

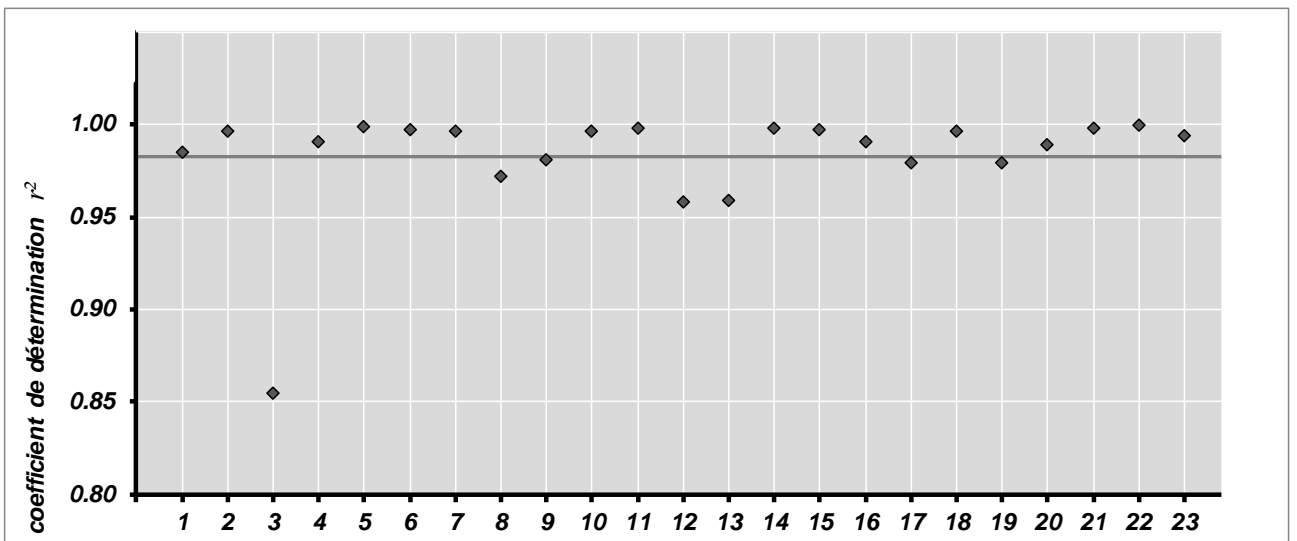


Fig. 17 Coefficients de détermination des fonctions de corrélation

## Remarques

- Appareils à tester 1, 4, 9, 16, 17* La perméabilité du système de prélèvement de la station de référence a eu pour conséquence la pollution de l'échantillonnage, en différentes proportions, par l'ozone contenu dans l'air intérieur de la station. Dans le cas de haute charge en monoxyde d'azote de l'air extérieur, la station de référence mesure des valeurs de dioxyde d'azote trop hautes, ce qui se répercute par conséquence sur les données de corrélation (cf. 7.4).
- Appareil à tester 3* quelques points de données avec de grandes différences entre l'appareil à tester et l'appareil de référence, comparativement grande dispersion de la corrélation
- Appareil à tester 8* indices d'un débit de prélèvement trop faible
- Appareil à tester 12* dispersion élevée des données
- Appareil à tester 13* quelques points de données avec de grandes différences entre l'appareil à tester et l'appareil de référence, comparativement grande dispersion de la corrélation, indices d'un débit de prélèvement trop faible



## 5.4.2 Ozone

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

Code de station	$b$	$u_b$	$a$ [nmol/mol]	$u_a$ [nmol/mol]	$r^2$	Référence [nmol/mol]	App. à test. [nmol/mol]	Différence [nmol/mol]
1	-	-	-	-	-	-	-	
2	1.012	0.020	-0.72	0.71	1.000	23.6	23.2	-0.4
3	0.972	0.032	0.19	0.71	0.998	30.2	29.5	-0.7
4	1.001	0.020	-0.08	0.71	1.000	28.7	28.7	-0.1
5	0.967	0.039	0.01	0.71	0.999	23.8	23.0	-
6	0.993	0.021	0.03	0.73	0.995	39.7	39.4	-0.3
7	0.988	0.021	0.50	0.71	0.999	29.9	30.0	0.1
8	0.958	0.046	0.05	0.72	0.995	28.0	26.9	-1.1
9	1.033	0.029	-0.74	0.71	1.000	16.6	16.4	-0.2
10	0.986	0.025	-0.04	0.71	1.000	43.3	42.5	-0.8
11	1.012	0.023	-0.06	0.72	0.999	46.4	46.9	0.5
12	1.002	0.020	-0.03	0.71	0.999	32.9	32.9	0.0
13	<u>0.934</u>	0.061	0.49	0.73	0.997	51.3	48.4	-2.9
14	1.037	0.053	0.72	0.71	0.999	32.5	34.5	1.9
15	1.037	0.031	-0.80	0.71	0.999	33.7	34.2	0.5
16	-	-	-	-	-	-	-	
17	1.051	0.041	-0.91	0.73	0.992	26.3	26.7	0.4
18	0.962	0.035	0.54	0.71	0.999	38.2	37.3	-0.9
19	1.009	0.020	-0.55	0.73	0.991	31.7	31.5	-0.3
20	1.011	0.035	1.07	0.72	0.997	40.9	42.5	1.5
21	-	-	-	-	-	-	-	
22	1.048	0.038	-1.00	0.71	0.998	37.3	38.1	0.8
23	1.001	0.021	-0.41	0.71	1.000	37.4	37.0	-0.4
<b>Moyenne</b>	<b>1.001</b>		<b>-0.09</b>					
<b>Ecart-type</b>	<b>0.032</b>		<b>0.58</b>					

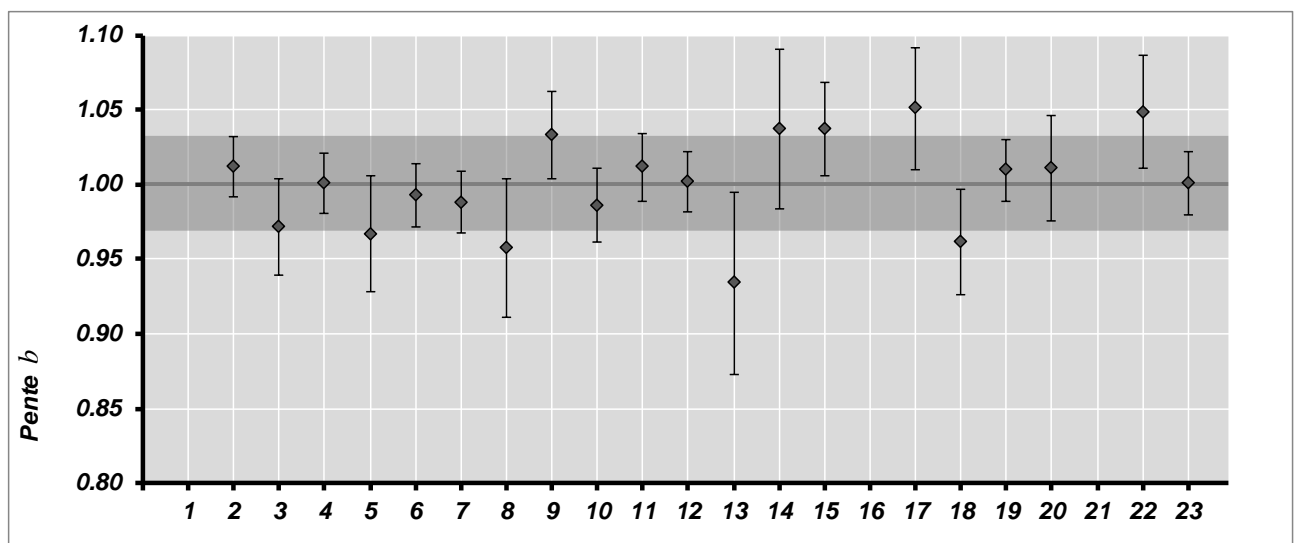


Fig. 18 Pentés des droites de régression

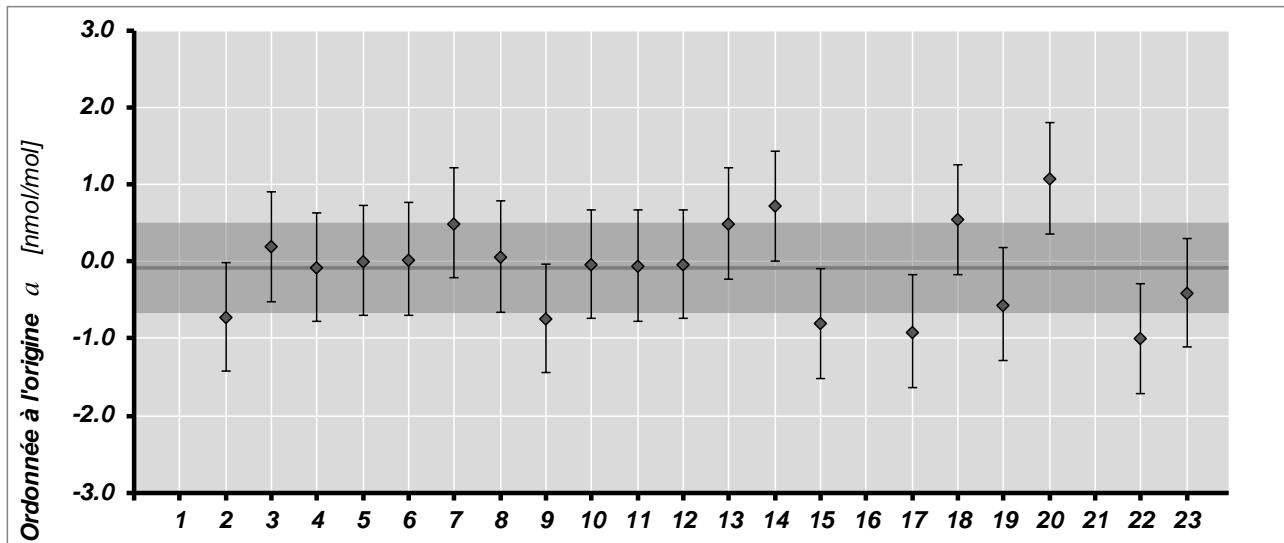


Fig. 19 Ordonnées à l'origine des droites de régression

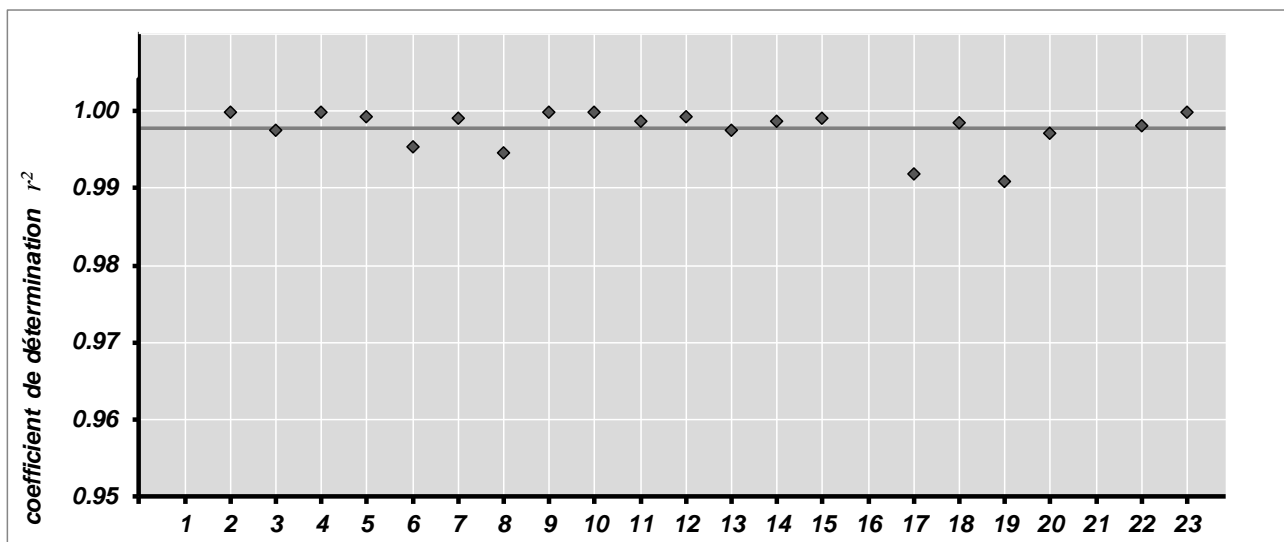


Fig. 20 Coefficients de détermination des droites de régression

## Remarques

*Appareil à tester 8* indices d'un débit de prélèvement trop faible

*Appareil à tester 13* indices d'un débit de prélèvement trop faible

### 5.4.3 Poussières fines PM10

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

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	1.610	0.444	-8.30	5.81	0.835	16.1	17.6	1.5
2	0.919	0.064	0.83	1.34	0.956	10.0	9.5	-0.5
3	0.903	0.093	0.20	0.91	0.997	21.1	19.2	-1.8
4	0.880	0.101	0.96	0.73	1.000	19.1	17.8	-1.3
5	0.970	0.023	0.36	0.83	0.982	6.3	6.5	0.2
6	1.205	0.183	-1.11	0.91	0.997	15.4	17.5	2.1
7	1.036	0.051	0.77	1.33	0.953	8.2	9.3	1.1
8	1.164	0.151	-0.63	1.34	0.981	13.7	15.3	1.6
9	<u>2.263</u>	1.082	-9.09	12.58	0.353	6.4	6.9	0.5
10	1.075	0.056	-0.92	0.79	0.997	10.8	10.7	-0.1
11	0.967	0.002	1.60	1.27	0.984	16.8	17.9	1.0
12	1.232	0.192	-2.04	0.77	0.999	12.9	13.9	1.0
13	1.058	0.079	1.01	1.06	0.996	22.4	21.7	-0.8
14	1.010	0.025	0.73	0.75	0.993	6.7	7.5	0.8
15	-	-	-	-	-	-	-	-
16	0.947	0.043	0.52	0.92	0.972	11.6	11.5	-0.1
17	1.050	0.034	-0.78	1.11	0.945	6.6	6.1	-0.5
18	-	-	-	-	-	-	-	-
19	0.869	0.121	0.47	0.79	0.988	6.9	6.5	-0.4
20	1.141	0.112	-1.46	0.85	0.999	9.6	9.7	0.1
21	0.968	0.055	4.36	1.30	0.975	11.5	15.5	4.0
22	0.951	0.035	0.70	0.82	0.991	13.4	13.4	0.0
23	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Moyenne</b>	<b>1.111</b>		<b>-0.59</b>					
<b>Ecart-type</b>	<b>0.319</b>		<b>3.08</b>					

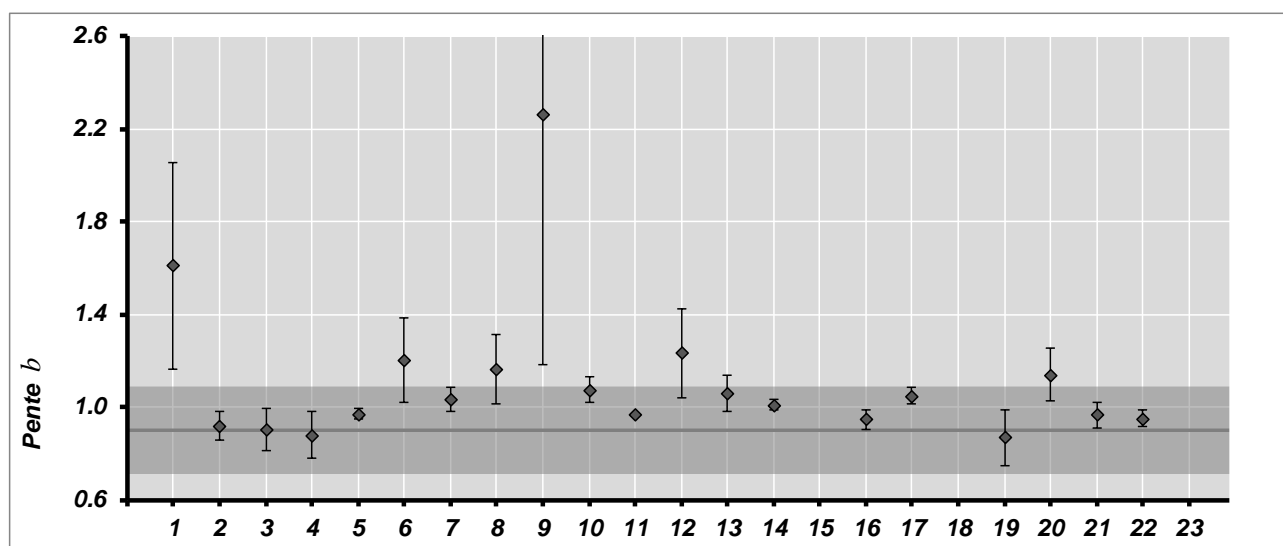


Fig. 21 Pentés des droites de régression

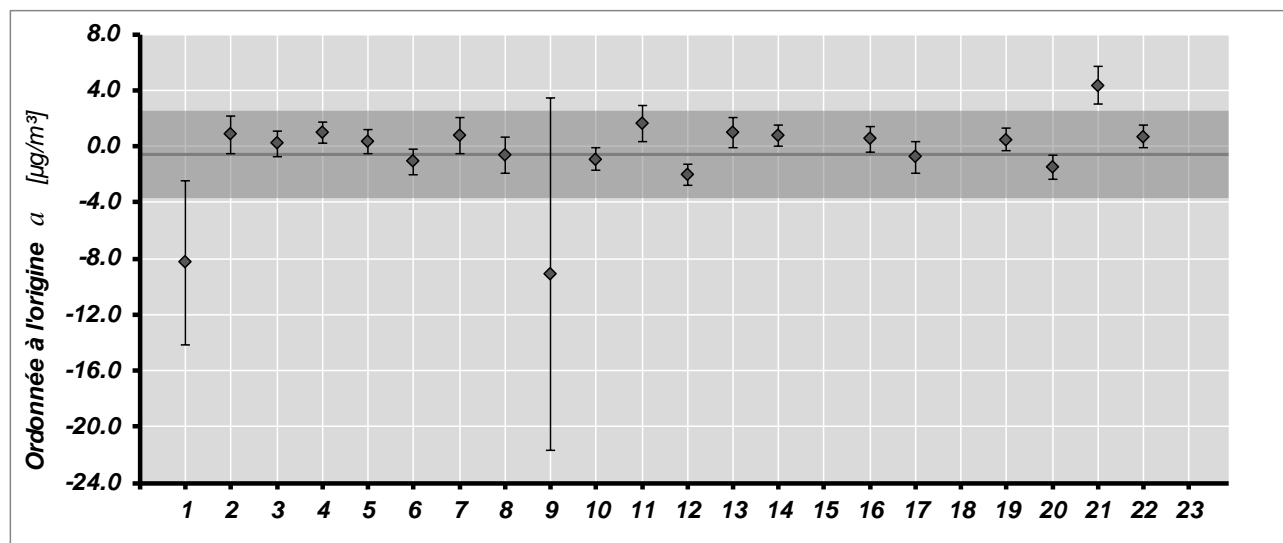


Fig. 22 Ordonnées à l'origine des droites de régression

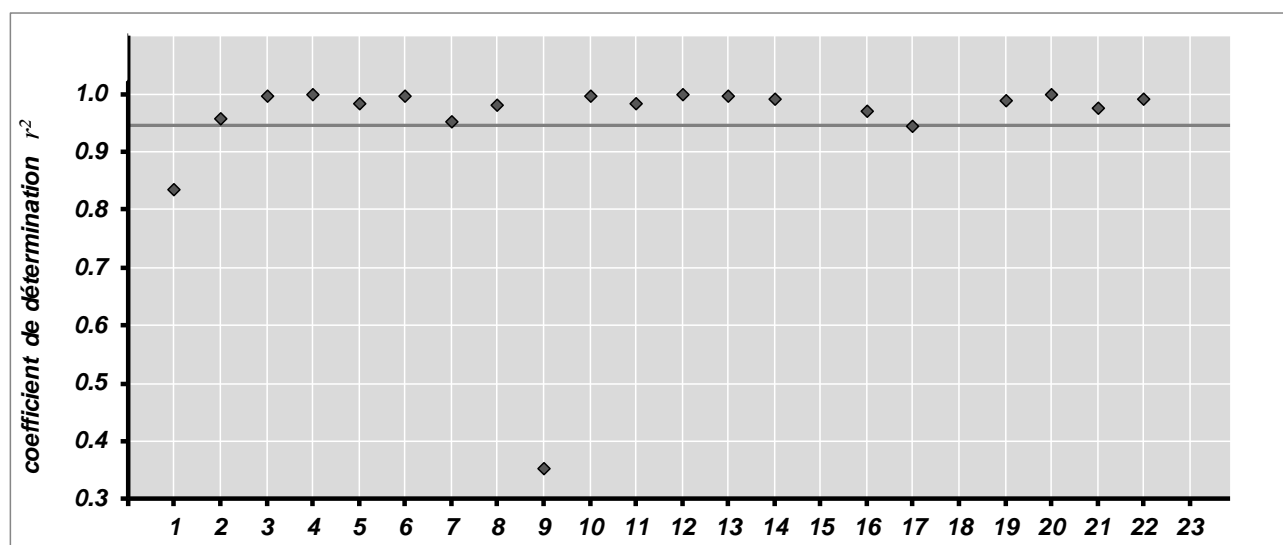


Fig. 23 Coefficients de détermination des droites de régression

## 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 très proches $\Rightarrow$ peu pertinent
<i>Appareil à tester 9</i>	échange des filtres possible?

#### 5.4.4 Poussières fines PMx (Moniteurs)

Ces dernières années, beaucoup de réseaux de mesures ont mis en service des moniteurs de poussières fines (Palas Fidas 200, Palas Fidas 200E, Horiba APDA 372, Horiba APDA 372E) qui peuvent mesurer simultanément plusieurs fractions de poussières fines. Bien que ce ne fût pas un objectif de la mission de la campagne comparative, l'opportunité de tester les capacités d'utilisation d'un nouvel analyseur de poussières fines dans des conditions difficiles a été prise.

#### Poussières fines PM10

Tab. 13 Données de régression et moyennes des mesures PM10 (Palas Fidas 200, Horiba APDA 372)

<b>Code de station</b>	<b><i>b</i></b>	<b><i>u<sub>b</sub></i></b>	<b><i>a</i></b> [nmol/mol]	<b><i>u<sub>a</sub></i></b> [nmol/mol]	<b><i>r</i><sup>2</sup></b>	<b>Référence</b> [nmol/mol]	<b>App. à tester</b> [nmol/mol]	<b>Différence</b> [nmol/mol]
1	1.141	0.140	-0.04	0.46	0.976	14.3	16.3	2.0
2	0.980	0.020	-0.01	0.45	0.950	9.8	9.6	-0.2
3	1.000	0.002	0.09	0.47	0.984	24.9	25.0	0.1
4	1.186	0.190	0.16	0.45	0.995	22.4	26.7	4.3
5	<u>1.368</u>	0.354	<u>-0.68</u>	0.46	<u>0.907</u>	5.5	6.9	1.4
6	0.941	0.040	0.93	0.48	0.951	16.9	16.9	-0.1
7	0.960	0.029	0.56	0.43	0.959	6.8	7.0	0.3
8	-	-	-	-	-	-	-	-
9	0.885	0.111	0.21	0.44	0.947	8.1	7.4	-0.7
10	0.923	0.068	0.47	0.46	0.935	10.5	10.2	-0.3
11	-	-	-	-	-	-	-	-
12	1.080	0.080	0.00	0.43	0.972	10.9	11.7	0.9
13	1.006	0.026	1.01	0.48	0.983	23.2	24.4	1.1
14	0.940	0.048	0.61	0.44	0.941	7.3	7.5	0.2
15	1.102	0.101	-0.06	0.44	0.949	5.5	6.1	0.5
16	-	-	-	-	-	-	-	-
17	0.936	0.056	0.44	0.48	<u>0.786</u>	6.3	6.3	0.0
18	-	-	-	-	-	-	-	-
19	1.095	0.095	0.00	0.44	0.941	6.6	7.3	0.6
20	0.981	0.022	-0.13	0.43	0.994	12.5	12.2	-0.4
21	-	-	-	-	-	-	-	-
22	1.048	0.043	-0.27	0.43	0.984	14.8	15.3	0.4
23	1.047	0.053	0.32	0.53	0.908	14.6	15.7	1.0
<b>Moyenne</b>	<b>1.034</b>		<b>0.20</b>					
<b>Ecart-type</b>	<b>0.117</b>		<b>0.42</b>					

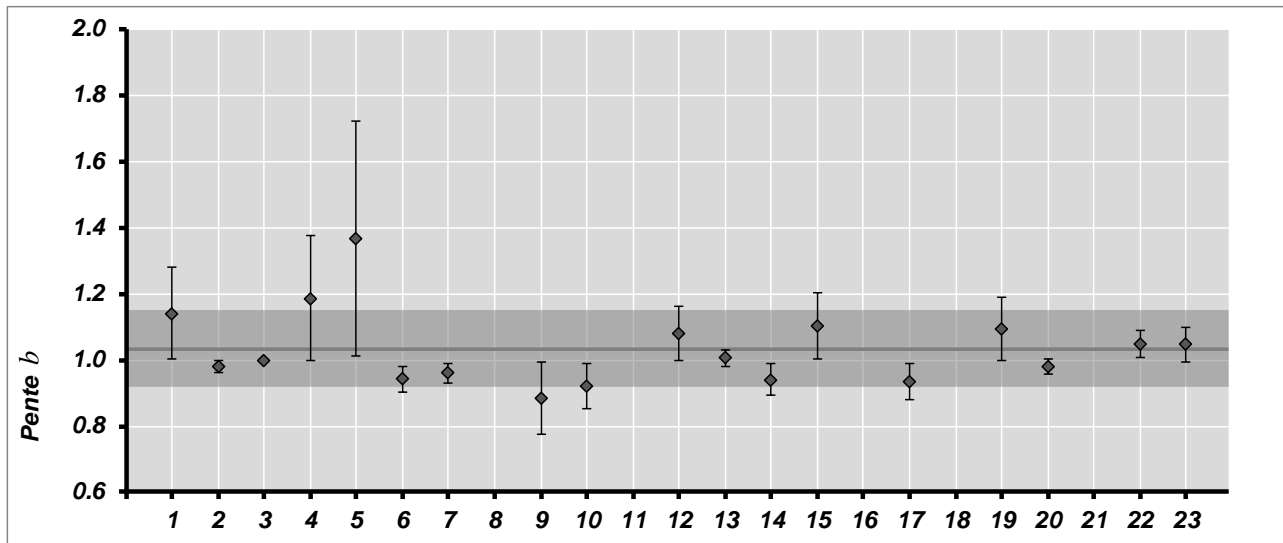


Fig. 24 Pentes des droites de régression

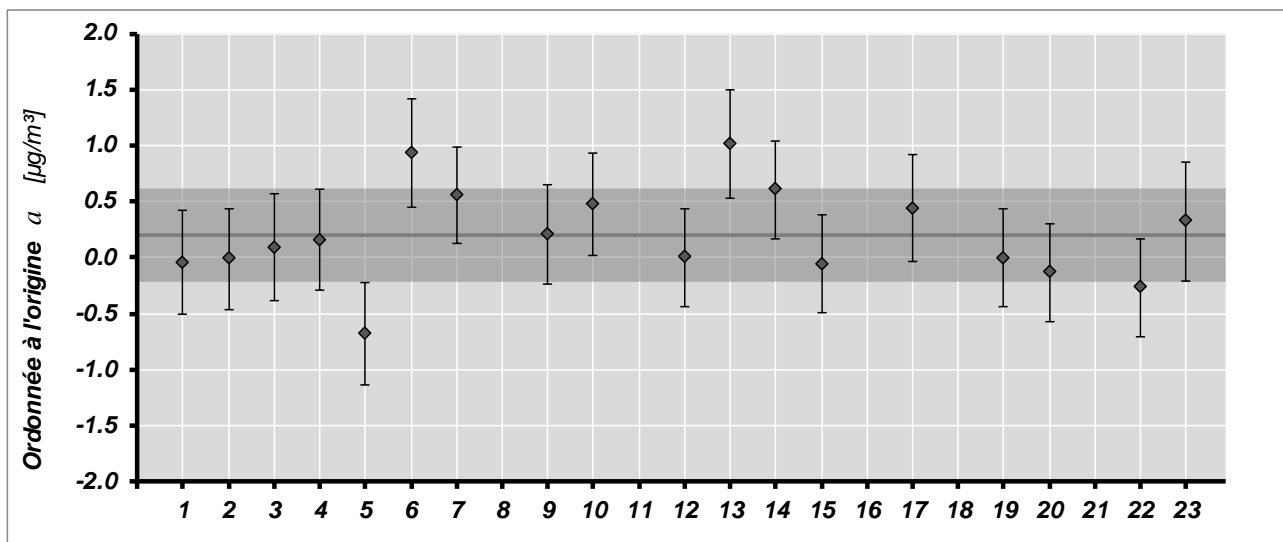


Fig. 25 Ordonnées à l'origine des droites de régression

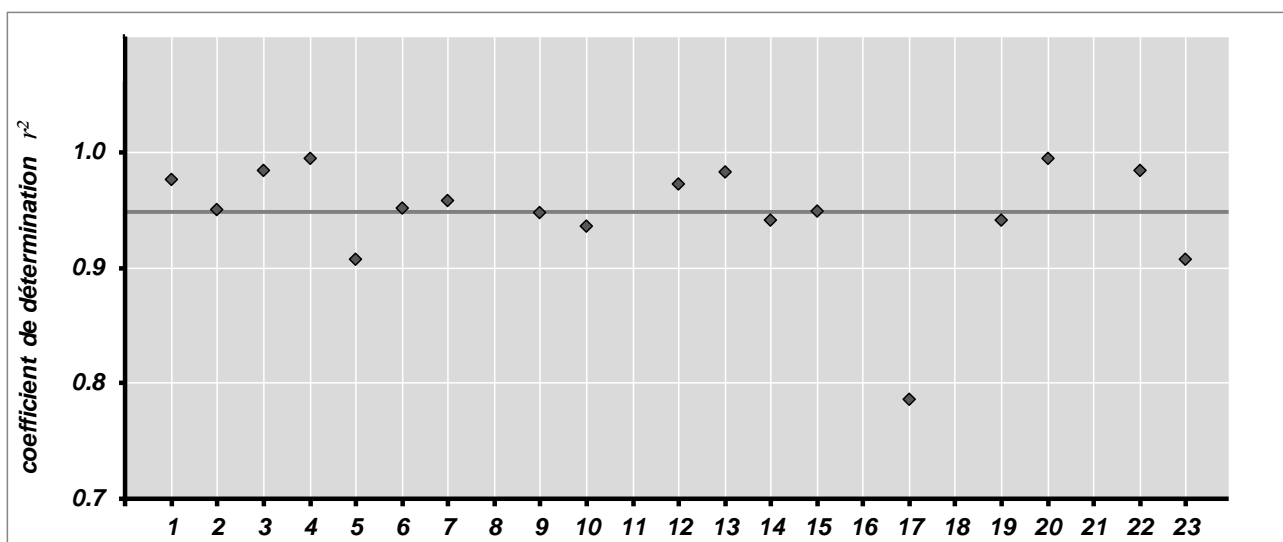


Fig. 26 Coefficients de détermination des droites de régression

## Remarques

<i>Appareil à tester 1</i>	différence systématique avec l'appareil de référence
<i>Appareil à tester 4</i>	différence systématique avec l'appareil de référence
<i>Appareil à tester 5</i>	l'appareil semble dériver, différence systématique avec l'appareil de référence
<i>Appareil à tester 15</i>	différence systématique avec l'appareil de référence
<i>Appareil à tester 17</i>	dispersion élevée des données

## Poussières fines PM2.5

Tab. 14 Données de régression et moyennes des mesures des poussières fines PM2.5  
(Palas Fidas 200, Horiba APDA 372)

<b>Code de station</b>	<b><i>b</i></b>	<b><i>u<sub>b</sub></i></b>	<b><i>a</i></b> [nmol/mol]	<b><i>u<sub>a</sub></i></b> [nmol/mol]	<b><i>r</i><sup>2</sup></b>	<b>Référence</b> [nmol/mol]	<b>App. à tester</b> [nmol/mol]	<b>Différence</b> [nmol/mol]
1	1.055	0.057	0.10	0.29	0.995	7.8	8.3	0.5
2	0.928	0.067	0.24	0.29	0.976	5.7	5.5	-0.2
3	1.023	0.024	0.04	0.28	0.999	17.9	18.3	0.5
4	1.200	0.210	0.49	0.29	0.999	17.9	22.0	4.1
5	<u>1.515</u>	0.501	<u>-0.72</u>	0.29	0.961	3.2	4.1	0.9
6	1.007	0.007	0.01	0.28	0.998	10.0	10.0	0.1
7	1.050	0.051	0.03	0.28	0.998	4.1	4.3	0.2
8	-	-	-	-	-	-	-	-
9	1.002	0.003	-0.18	0.28	0.994	5.3	5.2	-0.2
10	0.998	0.003	-0.01	0.28	0.995	6.4	5.6	-0.8
11	-	-	-	-	-	-	-	-
12	1.088	0.086	-0.08	0.28	0.998	6.4	6.9	0.5
13	1.017	0.018	0.06	0.29	0.998	12.8	13.1	0.3
14	1.068	0.070	0.09	0.28	0.997	4.7	5.1	0.4
15	1.175	0.175	0.02	0.28	0.997	3.3	3.9	0.6
16	-	-	-	-	-	-	-	-
17	0.967	0.029	0.22	0.29	<u>0.878</u>	3.4	3.5	0.1
18	-	-	-	-	-	-	-	-
19	1.066	0.068	0.08	0.28	0.992	3.7	4.0	0.3
20	0.998	0.003	0.00	0.28	0.999	9.8	9.8	0.0
21	-	-	-	-	-	-	-	-
22	1.030	0.029	-0.06	0.28	0.999	9.8	10.1	0.2
23	1.045	0.046	0.04	0.29	0.996	9.2	9.7	0.5
<b>Moyenne</b>	<b>1.068</b>		<b>0.02</b>					
<b>Ecart-type</b>	<b>0.129</b>		<b>0.23</b>					

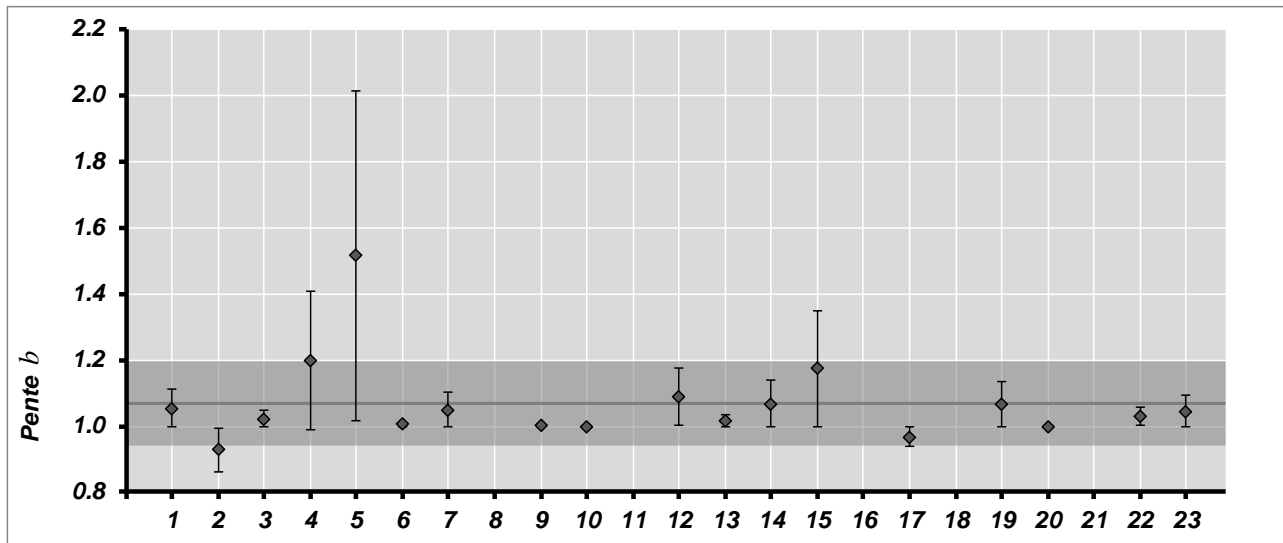


Fig. 27 Pentés des droites de régression

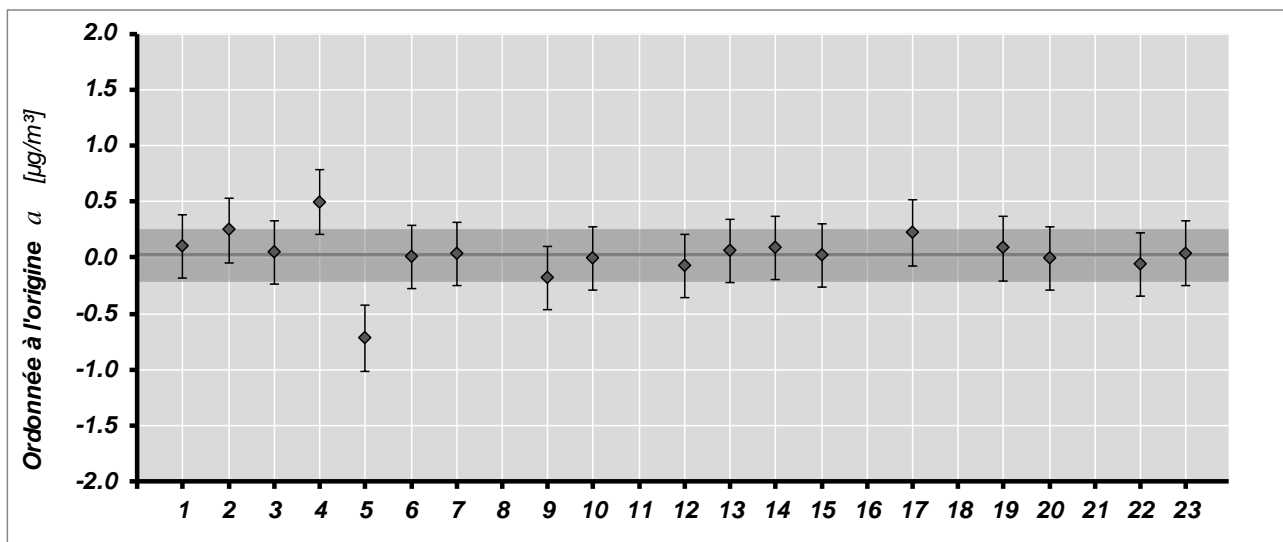


Fig. 28 Ordonnées à l'origine des droites de régression

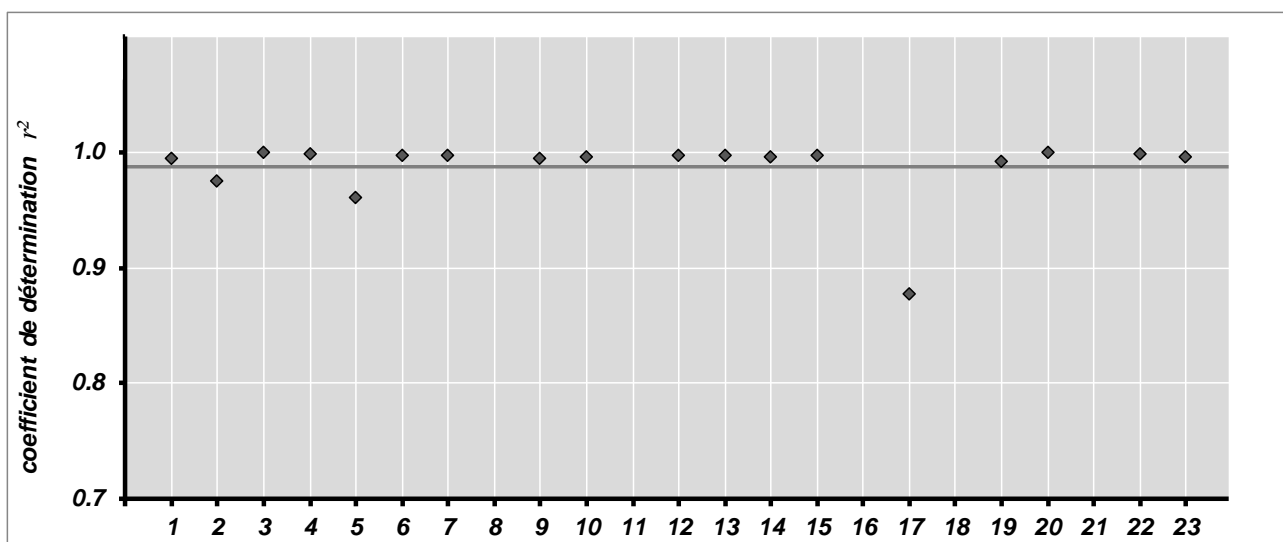


Fig. 29 Coefficients de détermination des fonctions de corrélation



## Remarques

<i>Appareil à tester 4</i>	différence systématique avec l'appareil de référence
<i>Appareil à tester 5</i>	l'appareil semble dériver, différence systématique avec l'appareil de référence
<i>Appareil à tester 15</i>	différence systématique avec l'appareil de référence
<i>Appareil à tester 17</i>	dispersion élevée des données

## 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. La ligne continue représente la ligne 1:1.

### 5.5.1 Dioxyde d'azote

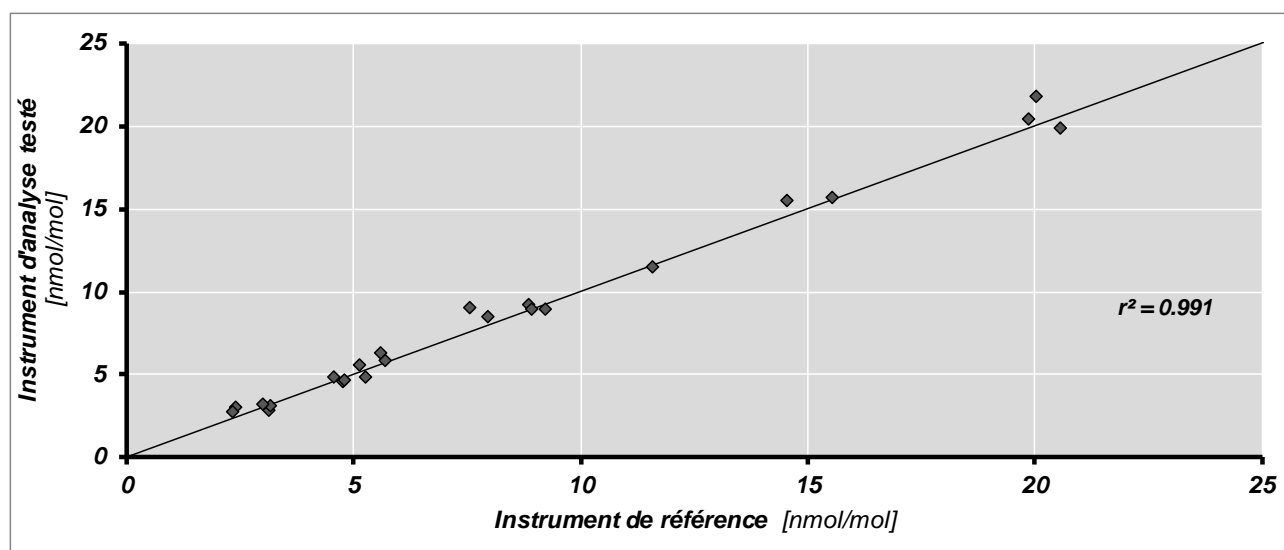


Fig. 30 Comparaison des moyennes de dioxyde d'azote des appareils à tester et des appareils de référence de toutes les analyses comparatives de l'air extérieur

### 5.5.2 Ozone

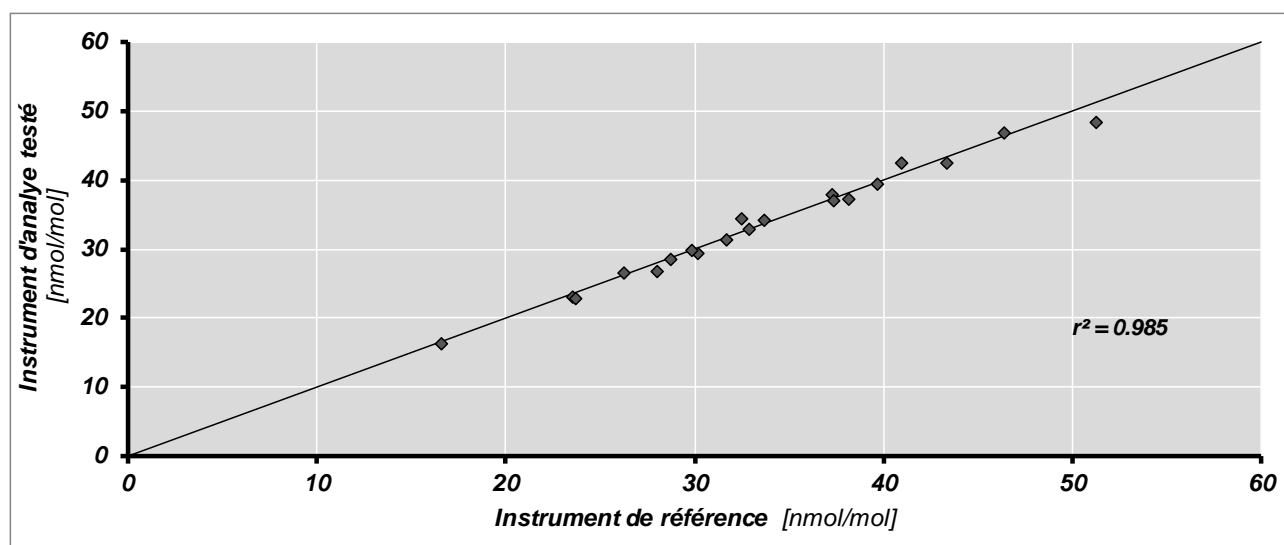


Fig. 31 Comparaison des moyennes d'ozone des appareils à tester et des appareils de référence de toutes les analyses comparatives de l'air extérieur

### 5.5.3 Poussières fines PM10 (Digitel DHA-80)

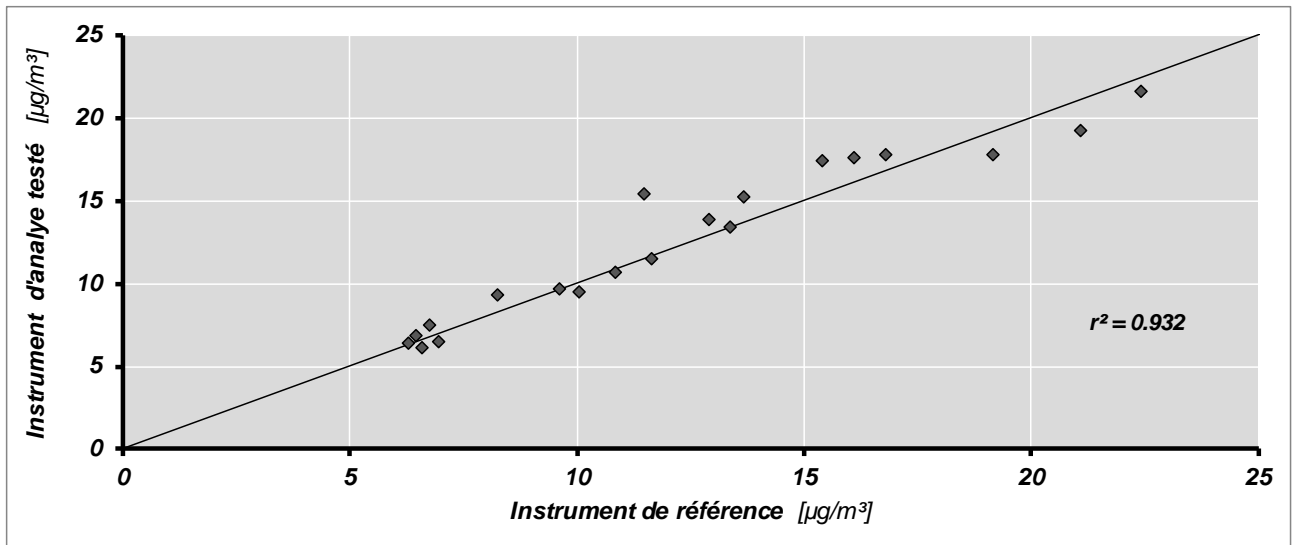


Fig. 32 Comparaison des moyennes des poussières fines PM10 des appareils à tester et des appareils de référence de toutes les analyses comparatives de l'air extérieur (cf. [9])

### 5.5.4 Poussières fines PM10 (Moniteurs)

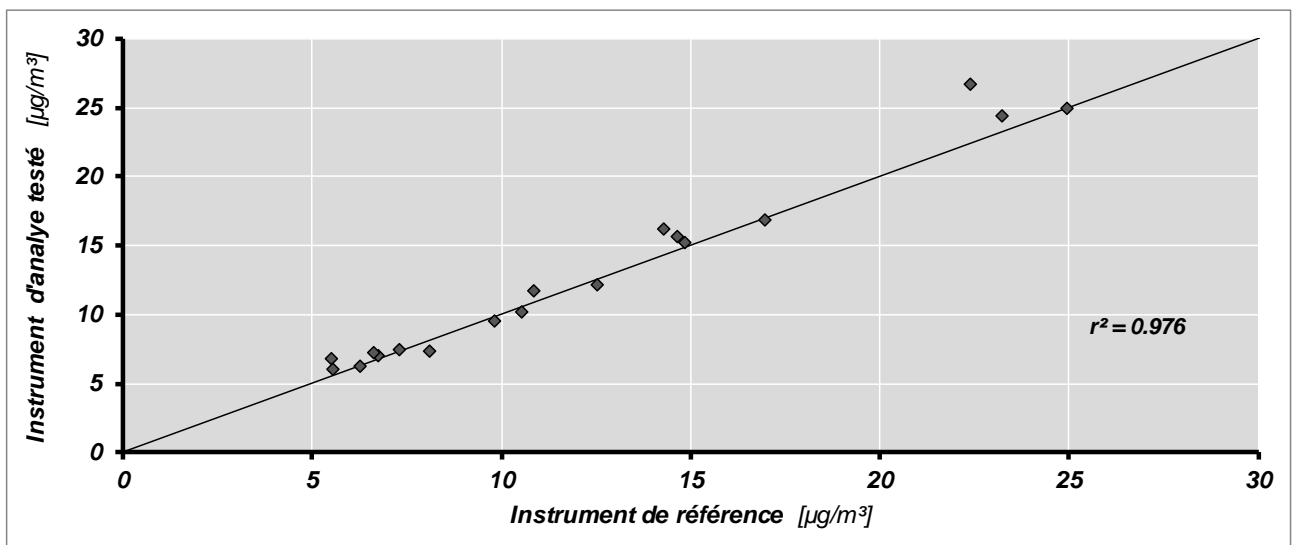


Fig. 33 Comparaison des moyennes des poussières fines PM10 (Valeurs brutes) des appareils à tester et des appareils de référence de toutes les analyses comparatives de l'air extérieur (Palas Fidas, Horiba APDA 372)

### 5.5.5 Poussières fines PM10 (Moniteurs)

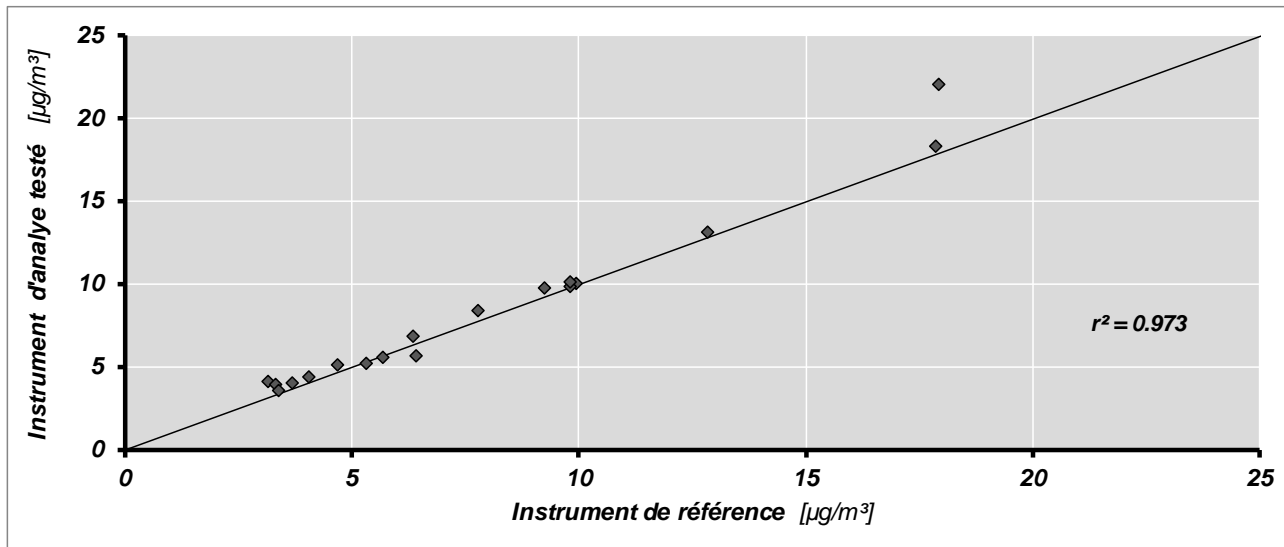


Fig. 34 Comparaison des moyennes des poussières fines PM10 (valeurs brutes) des appareils à tester et des appareils de référence de toutes les analyses comparatives de l'air extérieur (Palas Fidas, Horiba APDA 372)

## 6 Évolution des campagnes comparatives de contrôle des stations fixes

Tab. 15 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%		[10]
1990	5.7%	-	9.1%		[10]
1992	4.6%	-	6.1%		[11]
1994	4.9%	-	4.5%		[12]
1996	3.9%	4.5%	3.4%		[13]
1998	4.0%	3.5%	2.7%		[14]
2000	5.2%	7.0%	3.0%		[15]
2003	4.8%	3.1%	1.4%		[16]
2007	2.3%	3.7%	2.6%	1.6%	[17, 18]
2011 <sup>7</sup>	1.5%	2.4%	2.0%	1.3%	[19]
2015	2.9%	2.7%	1.6%	2.0%	[20]
<b>2019</b>	<b>2.8%</b>	<b>4.3%<sup>8</sup></b>	<b>1.8%</b>	<b>1.5%</b>	

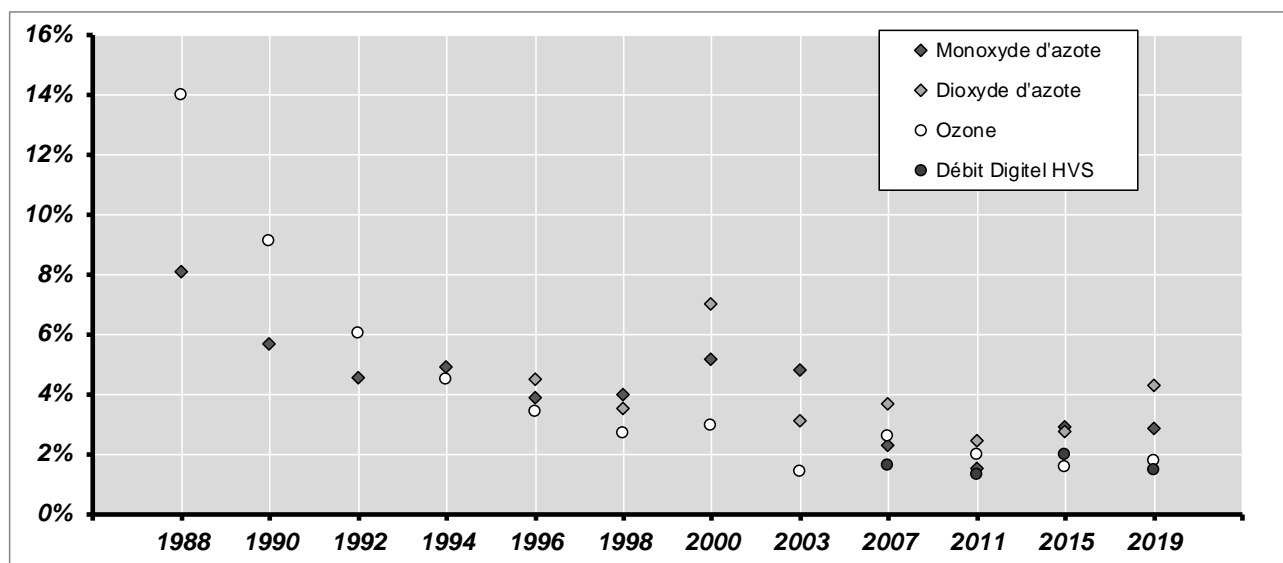


Fig. 35 Évolution des écart-types relatifs de 1988 à 2019

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

<sup>7</sup> 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.

<sup>8</sup> La détérioration dans le cas du dioxyde d'azote peut en partie être imputée au temps de stabilisation de l'unité de perméation PoPS et à son comportement instable après son remesurage (cf. 7.5).

## 7 Singularités

### 7.1 Perte d'ozone dans le système de prélèvement

Un problème récurrent rencontré lors de cette campagne comparative 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.

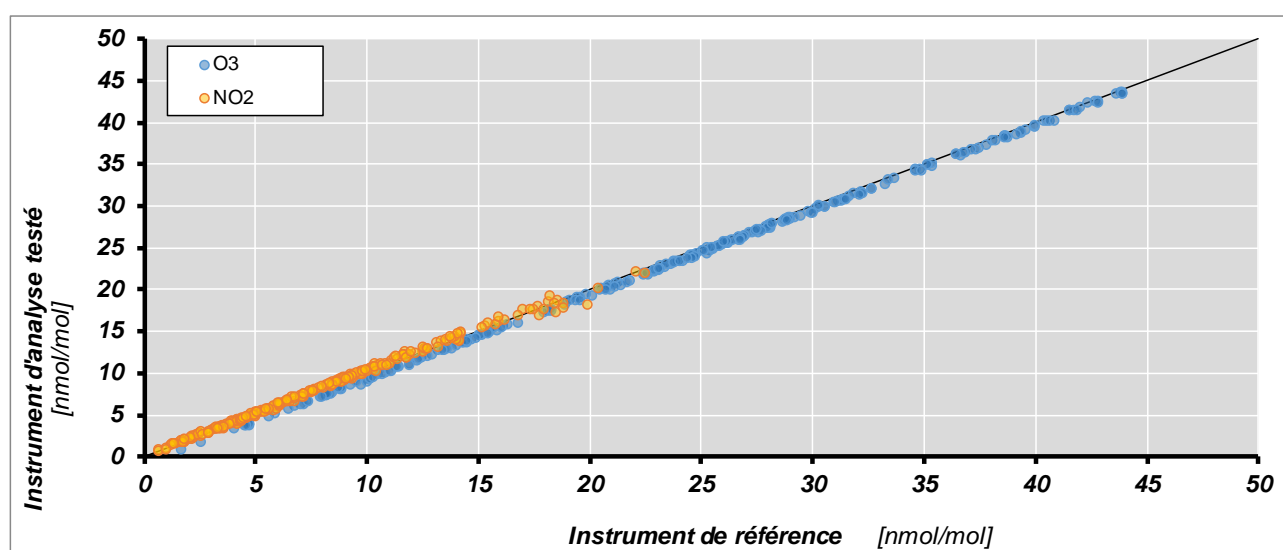
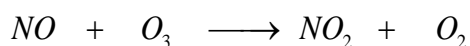


Fig. 36 Corrélations ozone et dioxyde d'azote en cas idéal

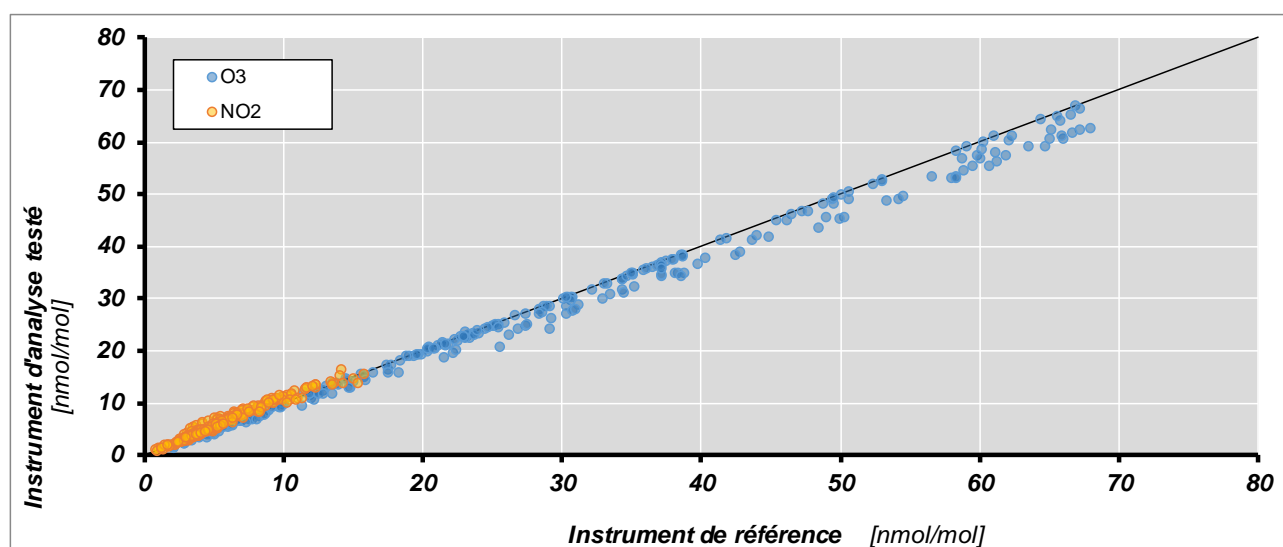


Fig. 37 Corrélations ozone et dioxyde d'azote en cas d'un trop long temps de rétention dans le système de prélèvement

## 7.2 Dioxyde d'azote dans le gaz d'étalonnage

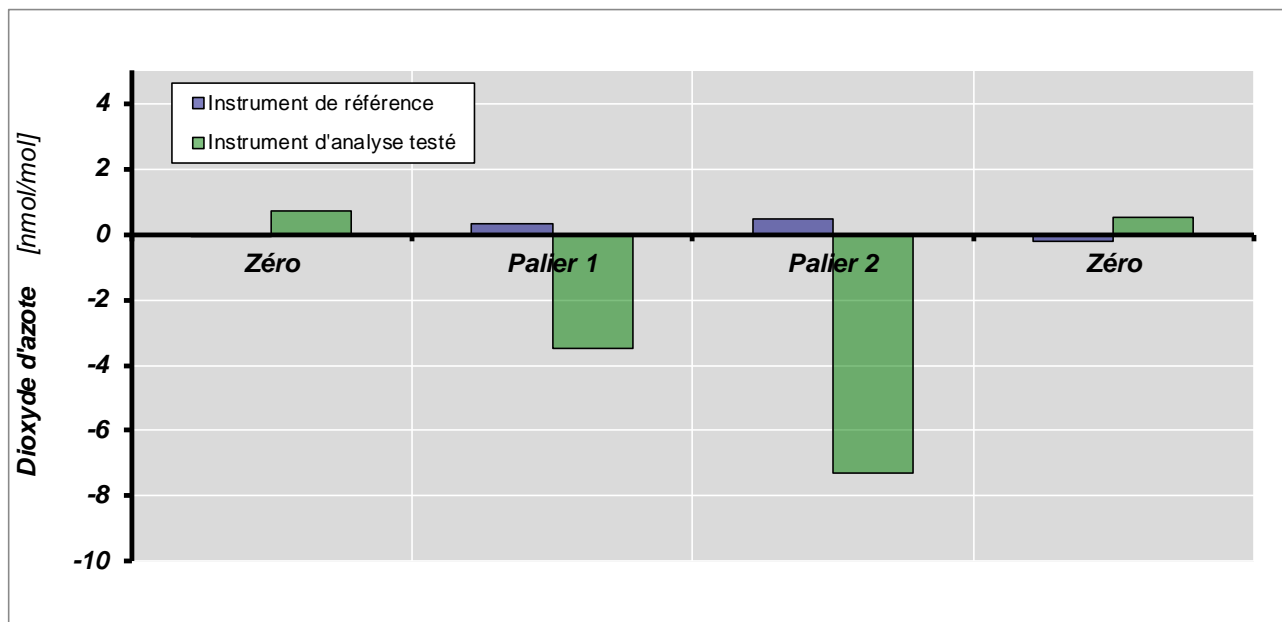


Fig. 38 Dioxyde d'azote dans l'oxyde d'azote utilisé comme gaz d'étalonnage

Des valeurs négatives de  $\text{NO}_2$  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.

## 7.3 Electrovalves

Les électrovalves sont des composants des appareils de mesure qui sont soit très (soupape d'inversion pour les mesures) soit très peu (soupapes d'inversion pour la calibration) sollicités. Dans certains rapports de pression défavorables des problèmes peuvent apparaître [20]. Pendant la campagne de comparaison de cette année l'appareil de référence utilisé a été particulièrement affecté.

Alors que les données de  $\text{NO}$  des appareils à tester et de l'appareil de référence coïncident presque parfaitement, les données de  $\text{NO}_x$  présentent une déviation systématique dans la pente de la régression linéaire influençant par conséquent les valeurs de  $\text{NO}_2$ . Il a été observé que ce comportement s'est soudainement modifié à un moment précis de la campagne comparative. La forte sollicitation (vibrations) de l'appareil pendant le transfert de la station de référence (cf. A3.1) en est éventuellement la cause.

La cause supposée est la fermeture non optimale des électrovalves des analyseurs. L'effet était amplifié par une grosse différence de pression due à la longue sonde de prélèvement d'échantillon (14m).

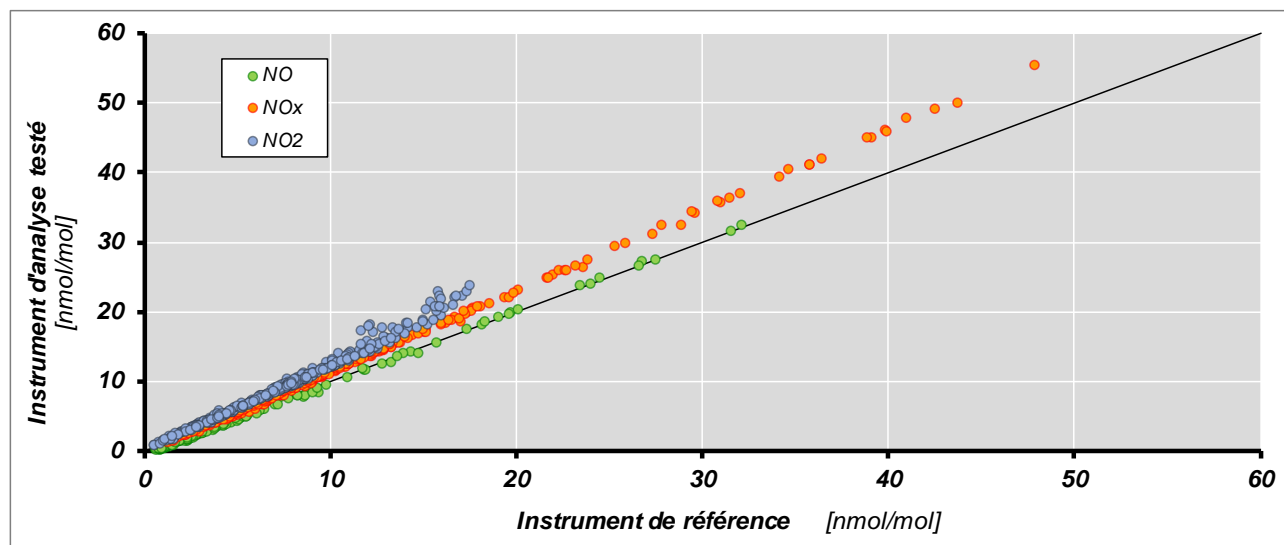


Fig. 39 Corrélations NOx, NO et NO<sub>2</sub> d'une mesure comparative de la campagne comparative 2019

A la fin de la campagne comparative, le comportement de différents analyseurs d'oxydes d'azote a été analysé par rapport à cette problématique.

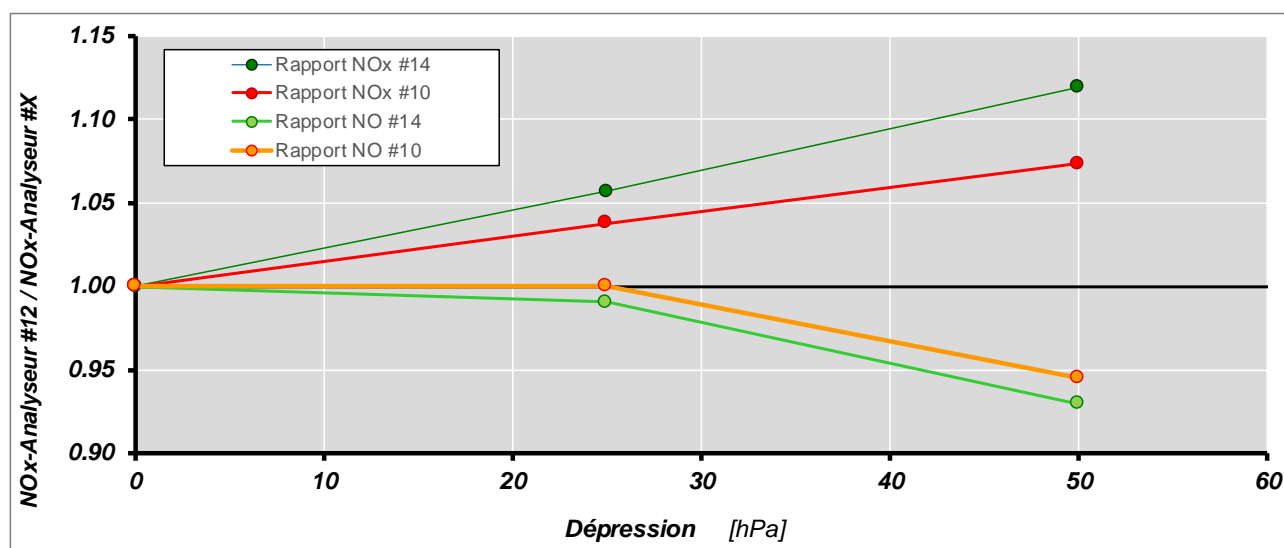


Fig. 40 Valeurs de NOx et NO des appareils #10 et #14 (utilisés pendant la campagne de comparaison) en rapport avec celles de l'appareil #12

Une nette dépendance des données NOx à la différence de pression et des données NO à partir d'une différence de pression de 25 hPa est observée. Cette dépendance est différente pour les appareils étudiés. Il est conseillé à tous les techniciens des stations de mesures d'abord cette problématique avec les fournisseurs. Le cas échéant, un échange régulier préventif des électrovalves (par exemple tous les 3 ans) peut éviter l'apparition de cet effet.



## 7.4 Perméabilité du système de prélèvement de la station de référence pour les mesures comparatives

Lors de différentes mesures comparatives, de l'air intérieur contenant de l'ozone a été aspiré en différentes proportions par le système de prélèvement d'échantillon. Ceci a pour conséquence la formation de dioxyde d'azote pendant les mesures d'air extérieur hautement chargé en monoxyde d'azote (oxydation par l'ozone additionnellement aspiré). Cet effet est surtout notable pour les hautes valeurs d'oxyde d'azote et a pour conséquence une détérioration des données de corrélation (pente et ordonnée à l'origine).

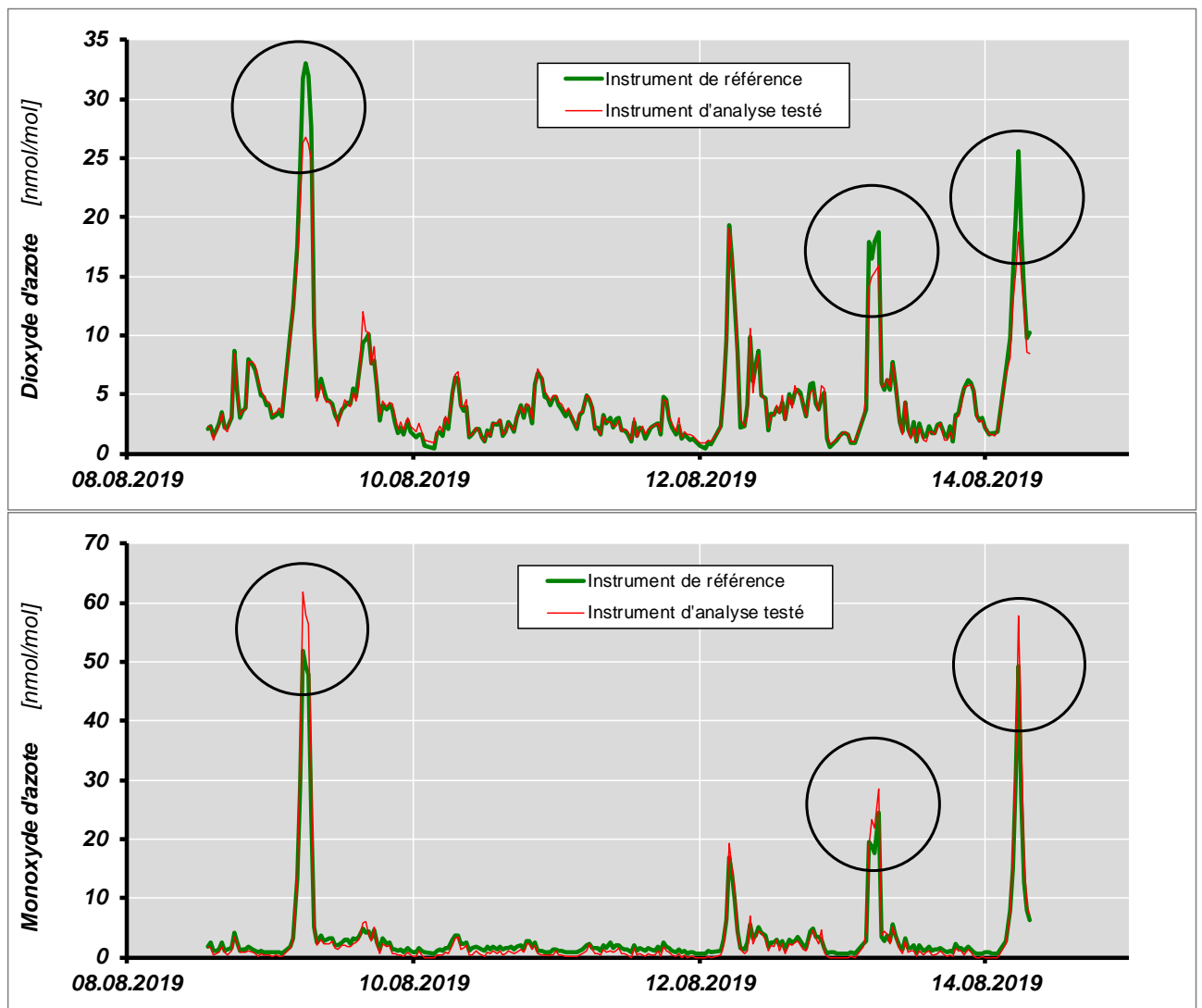


Fig. 41 Effet de la perméabilité du système de prélèvement de la station de référence aux données NO et NO<sub>2</sub> d'une mesure comparative

## 7.5 Comportement au démarrage de l'unité de perméation (PoPS) du METAS

L'unité de perméation utilisée en tant qu'étalon de référence a montré un comportement au démarrage extrême. La concentration du mélange de gaz a commencé à se stabiliser seulement après 7 semaines d'utilisation pendant la campagne comparative.

En raison des écarts constatés entre la valeur de référence calibrée et les mesures de l'appareil à tester et de l'appareil de référence au cours des mesures du gaz étalon, le perméateur a été contrôlé après la première moitié de la campagne comparative pas METAS. Ce dysfonctionnement du système stabilisé a également été observé lors des semaines suivantes.

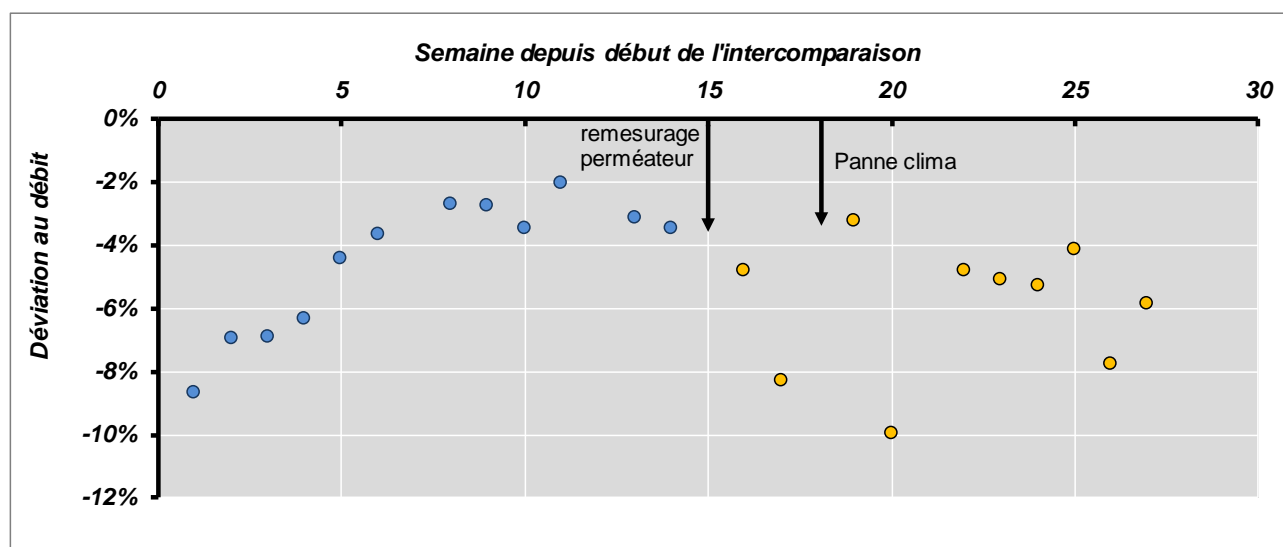


Fig. 42 Pourcentage de différence du gaz étalon NO<sub>2</sub> de l'appareil de référence par rapport à la valeur nominale en fonction de la semaine d'utilisation

Le comportement de rodage observé et l'instabilité après le contrôle du PoPS contribuent grandement à la haute déviation standard de NO<sub>2</sub>. Pour remédier à la problématique du comportement au rodage du perméateur, sa stabilité sera dans le futur contrôlée de manière assidue.

## 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. 14498, SCS, Akkreditierungs-Nr. 009, 2018
- [4] METAS, Kalibrierzertifikat Vol-U-Meter, Nr. 232-22291, Eidgenössisches Institut für Metrologie, 2015
- [5] METAS, Ringkontrolle 2019: Kalibrierung des NO<sub>2</sub>- Bezugsnorm (METAS), Nr., Eidgenössisches Institut für Metrologie, 2019
- [6] METAS, Kalibrierzertifikat Ozon, Nr. 232-34547, Eidgenössisches Institut für Metrologie, 2019
- [7] METAS, Kalibrierzertifikat Ozon, Nr. 232-32453, Eidgenössisches Institut für Metrologie, 2019
- [8] METAS, Kalibrierzertifikat Turbinenradialradgaszähler, Nr. 136-2488, Eidgenössisches Institut für Metrologie, 2001
- [9] Hannah Wey et al., Cercl'Air, High Volume Sampler Ringversuch, 2018
- [10] INFRAS, Ringversuche und Ringkalibrationen als Mittel der Qualitätssicherung, Zürich, 1993
- [11] Ökoscience Lufthygiene AG, Peter Maly, Ringkalibrationen in der Schweiz, Sommer 1992, Zürich/Chur, 1992
- [12] Ökoscience Lufthygiene AG, Peter Maly und Hanspeter Lötscher, Bericht Ringkontrolle 1994 in der Schweiz, Zürich/Chur, 1995
- [13] INFRAS, Ringversuch Immissionsmessungen 1996 in Bern, Zürich, 1997
- [14] Ökoscience Lufthygiene AG, Peter Maly et al., Ringkontrolle 1998 in der Schweiz, Zürich/Brugg/Chur, 1999
- [15] INFRAS, Ringversuch Immissionsmessungen 2000 in Basel, Zürich/ Bern, 2001
- [16] René Kull et al., Ringkontrolle 2003 in der Schweiz, Oftringen, 2004
- [17] UGZ, Ringkontrolle 2007, Zürich, 2008
- [18] Jürg Brunner, Field Intercomparison of Air Quality Measurements in Switzerland, *Chimia*, **63**, (10), 661 - 664, 2009
- [19] UGZ, Ringkontrolle 2011, Zürich, 2011
- [20] Jürg Brunner und Noël Rederlechner, Umwelt- und Gesundheitsschutz Zürich (UGZ), Ringkontrolle 2015, Zürich, 2015

## Annexe

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

Les étalons de référence d'ozone ont été comparés entre eux après la campagne comparative. Les différences entre les étalons étaient minimales.

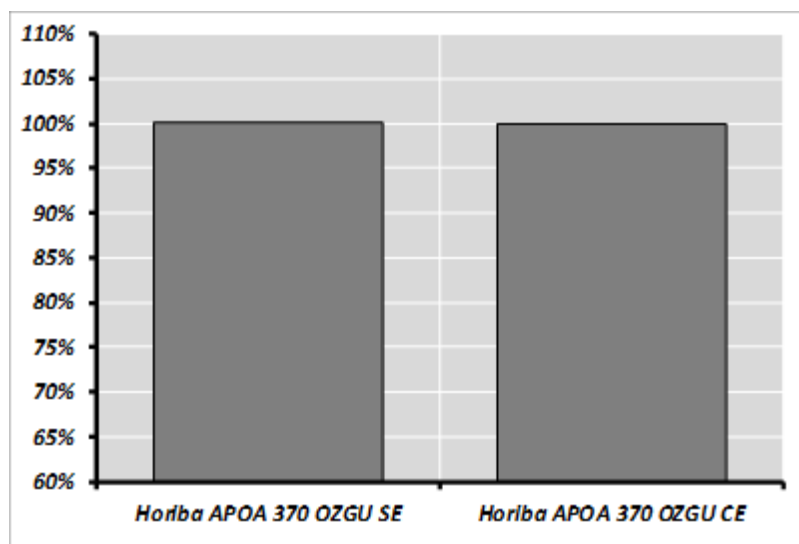


Fig. 43 Comparaison des étalons d'ozone utilisés pendant la campagne comparative avec les étalons de l'appareil de référence et de Deltatech

### A2 Ecart-types des instruments de référence

#### Monoxyde d'azote ( $n=10$ , $p=23$ )

<b>Valeur attendue</b>	nmol/mol	<b>0.00</b>	<b>164.50</b>	<b>327.01</b>
Incertitude standard	nmol/mol	0.50	1.09	2.17
Incertitude standard relative	%	-	0.57	0.57
<b>Moyenne appareil de référence</b>	nmol/mol	<b>0.59</b>	<b>165.06</b>	<b>326.88</b>
Ecart-type	nmol/mol	0.15	0.65	1.27
Valeur minimum	nmol/mol	0.33	163.56	324.18
Valeur maximum	nmol/mol	1.02	166.53	329.95
$s_r$	nmol/mol	0.27	0.47	0.47
$s_L$	nmol/mol	0.13	0.64	1.27
<b>Ecart-type comparaison <math>s_R</math></b>	nmol/mol	<b>0.30</b>	<b>0.79</b>	<b>1.35</b>
en % de la moyenne	%	-	0.48	0.41
<b>Intervalle de confiance 95% (<math>t_{p,\alpha^*s_R}</math>)</b>	nmol/mol	<b>0.60</b>	<b>1.58</b>	<b>2.70</b>
en % de la moyenne	%	-	0.95	0.83

**Dioxyde d'azote (n=10, p=22)**

<b>Valeur attendue</b>	nmol/mol	<b>0.00</b>	<b>68.10</b>
Incertitude standard	nmol/mol	0.50	1.85 <sup>9</sup>
Incertitude standard relative	%	-	2.72
<b>Moyenne appareil de référence</b>	nmol/mol	<b>-0.02</b>	<b>64.57</b>
Ecart-type	nmol/mol	0.23	1.49
Valeur minimum	nmol/mol	-0.41	61.30
Valeur maximum	nmol/mol	0.45	66.71
$s_r$	nmol/mol	0.33	0.42
$s_L$	nmol/mol	0.20	1.51
<b>Ecart-type comparaison <math>s_R</math></b>	nmol/mol	<b>0.38</b>	<b>1.57</b>
en % de la moyenne	%	-	2.43
<b>Intervalle de confiance 95% (<math>t_{p,\alpha \cdot s_R}</math>)</b>	nmol/mol	<b>0.77</b>	<b>3.14</b>
en % de la moyenne	%	-	4.87

**Ozone (n=10, p=20)**

<b>Valeur attendue</b>	nmol/mol	<b>0.00</b>	<b>23.32</b>	<b>45.69</b>	<b>65.69</b>	<b>96.33</b>
Incertitude standard	nmol/mol	0.50	1.21	1.49	1.82	2.39
Incertitude standard relative	%	-	5.21	3.27	2.76	2.48
<b>Moyenne appareil de référence</b>	nmol/mol	<b>-0.14</b>	<b>23.44</b>	<b>45.88</b>	<b>65.95</b>	<b>96.65</b>
Ecart-type	nmol/mol	0.52	0.35	0.55	0.71	0.96
Valeur minimum	nmol/mol	-1.01	22.70	44.69	64.28	94.63
Valeur maximum	nmol/mol	0.89	24.01	46.74	67.15	98.19
$s_r$	nmol/mol	0.09	0.14	0.12	0.13	0.19
$s_L$	nmol/mol	0.52	0.34	0.54	0.71	0.96
<b>Ecart-type comparaison <math>s_R</math></b>	nmol/mol	<b>0.53</b>	<b>0.37</b>	<b>0.56</b>	<b>0.72</b>	<b>0.97</b>
en % de la moyenne	%	-	1.58	1.22	1.10	1.01
<b>Intervalle de confiance 95% (<math>t_{p,\alpha \cdot s_R}</math>)</b>	nmol/mol	<b>1.05</b>	<b>0.74</b>	<b>1.12</b>	<b>1.45</b>	<b>1.95</b>
en % de la moyenne	%	-	3.16	2.44	2.20	2.02

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

Au cours 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. 44). 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.

<sup>9</sup> Incertitude asymétrique – utilisation de la moyenne des deux incertitudes [5]

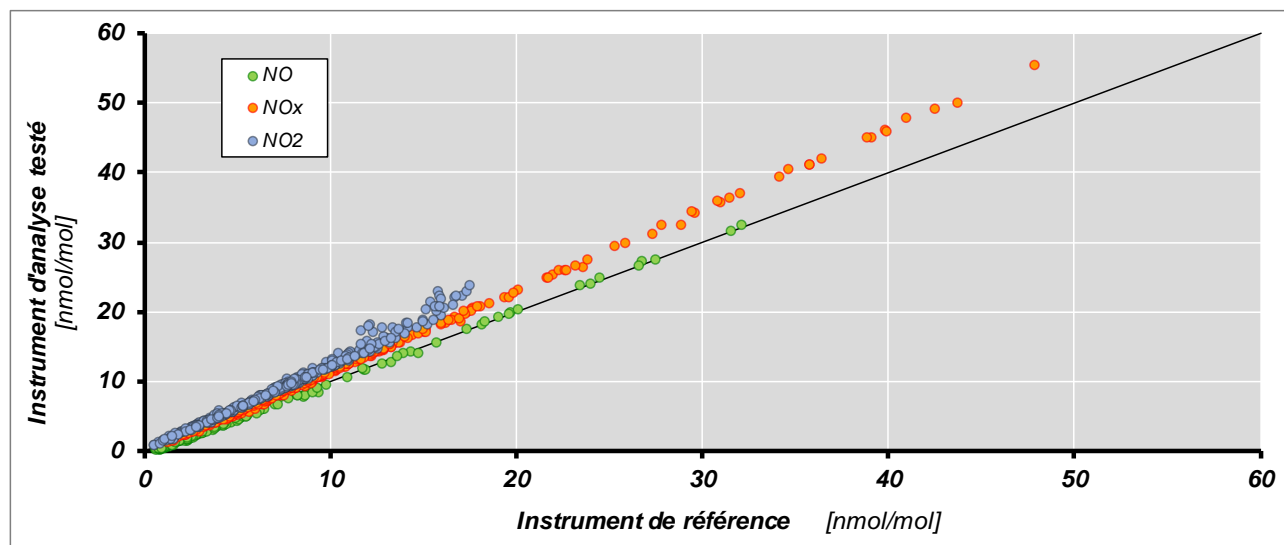


Fig. 44 Corrélation des valeurs de  $\text{NO}_2$  mesurées par les appareils à tester et de référence avant la correction.

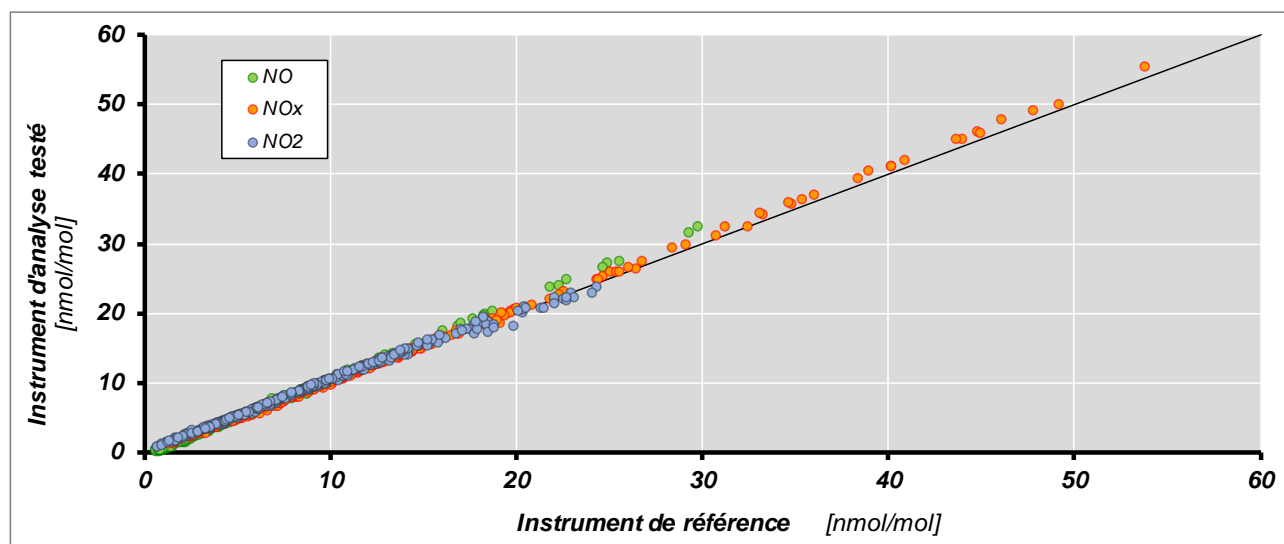


Fig. 45 Corrélation des données corrigées de  $\text{NO}_x$  et  $\text{NO}$  mesurées par les appareils à tester et de référence

Il a été observé que ce comportement changeait d'un moment à l'autre au cours de la campagne de comparaison. Il est possible que ce changement de comportement résultait des vibrations lors des transferts d'une station à l'autre.

Des mesures comparatives de l'appareil de référence utilisé avec un deuxième analyseur de même construction avant et après la campagne comparative ont été réalisées. Sur la base de ces résultats les mesures de l'appareil de référence lors de la campagne comparative ont été corrigées de manière suivante (cf. Fig. 45):

Du début de la campagne comparative jusqu'au changement de comportement:

$$\text{NO}_{x,corr} = 1.0545 \cdot \text{NO}_x$$

$$\text{NO}_{corr} = 1.0267 \cdot \text{NO}$$

$$\text{NO}_{2,corr} = \text{NO}_{x,corr} - \text{NO}_{corr}$$

Reste de la campagne comparative:

$$NO_{x,corr} = 1.1266 \cdot NO_x - 0.0839$$

$$NO_{corr} = 0.9276 \cdot NO + 0.017$$

$$NO_{2,corr} = NO_{x,corr} - NO_{corr}$$

### A1.1 Ozone

A la fin de la campagne comparative un joint Schott dont l'anneau en téflon était replié a été découvert dans le système de prélèvement d'échantillon. Ceci a eu pour conséquence l'aspiration d'air intérieur contenant de l'ozone par le système de prélèvement. L'étude approfondie des mesures comparatives de la campagne montre que ceci est survenu dans plusieurs stations et dans des proportions différentes.

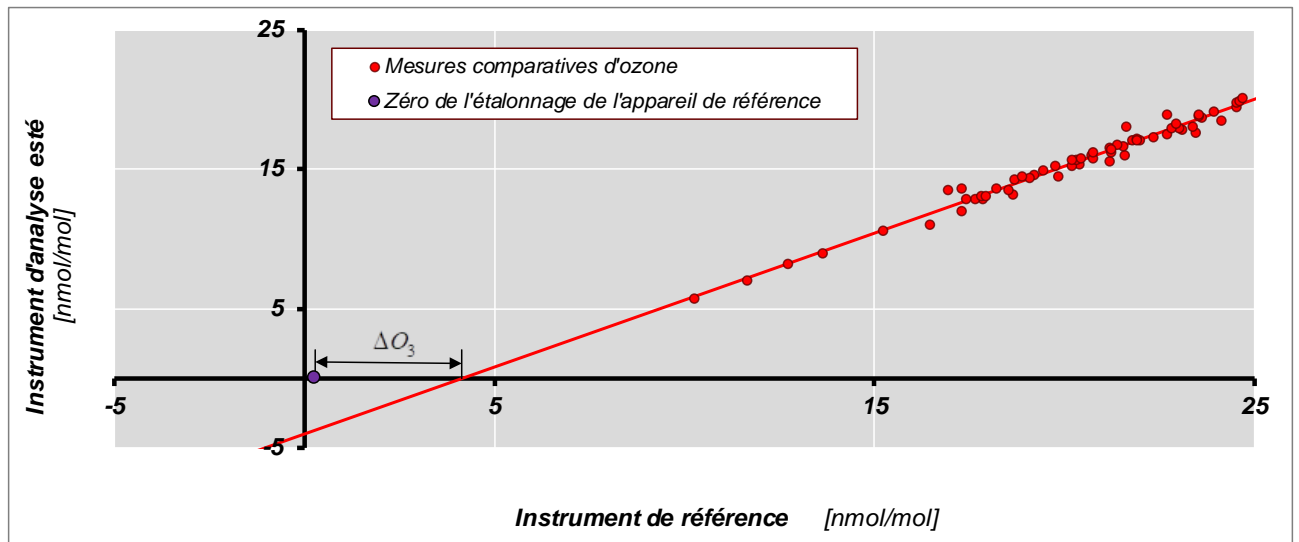


Fig. 46 Base de correction d'ozone des mesures comparatives

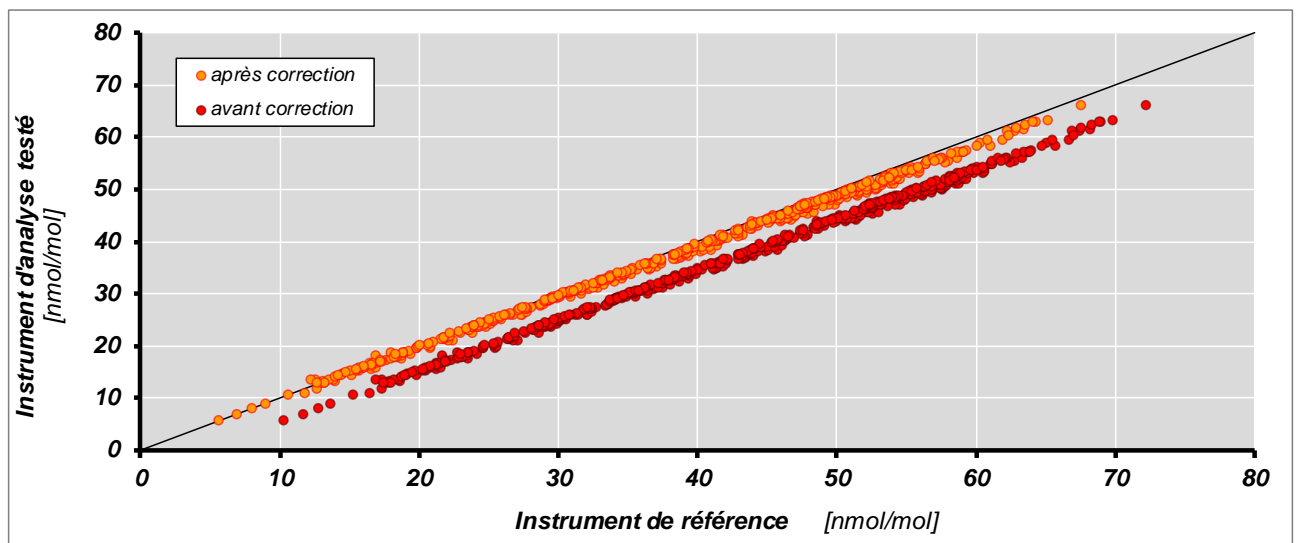


Fig. 47 Correction des données les plus affectées par la perméabilité

$$O_{3,corr} = O_3 - \Delta O_3$$

Cela se traduit par un décalage systématique des données de l'appareil de mesure par rapport à l'appareil à tester. Les données de l'appareil de référence aux endroits affectés de la campagne ont été corrigées sur la base du point zéro de la calibration respective après le transfert de la station de référence et du passage par zéro de la corrélation avec l'appareil à tester.

#### 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.

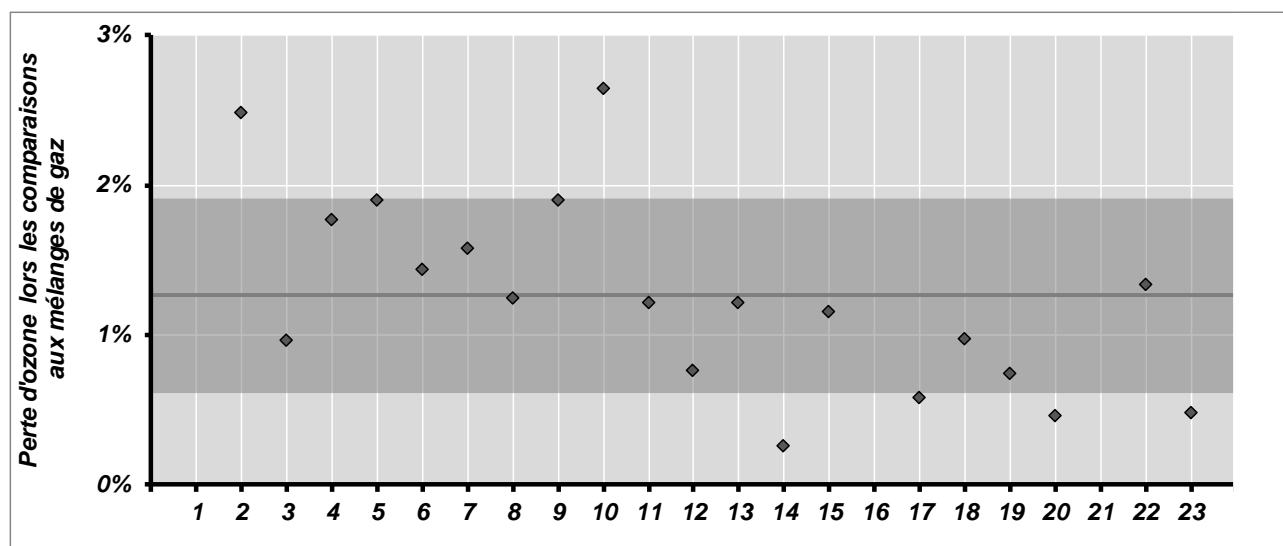


Fig. 48 Pertes d'ozone lors des mesures de mélange de gaz de concentration inconnue

#### A5 Concentrations des gaz d'étalonnage

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

Monoxyde d'azote	Zéro	$0.0 \pm 0.5$ nmol/mol
	Niveau 1	$164.5 \pm 2.2$ nmol/mol
	Niveau 2	$326.9 \pm 4.3$ nmol/mol
Dioxyde d'azote	Zéro	$0.0 \pm 0.5$ nmol/mol
	Niveau 1	$68.1 \pm 1.7$ nmol/mol
Ozone	Zéro	$0.0 \pm 2.2$ nmol/mol
	Niveau 1	$22.4 - 25.3 \pm 1.2$ nmol/mol
	Niveau 2	$44.2 - 51.3 \pm 1.6$ nmol/mol
	Niveau 3	$62.5 - 77.9 \pm 2.0$ nmol/mol
	Niveau 4	$93.9 - 103.6 \pm 2.5$ nmol/mol