

# Campagne comparative 2007 des stations fixes

## RAPPORT FINAL

en collaboration avec  
l'Office fédéral de Métrologie METAS

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

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

### Auteur:

Jürg Brunner  
Chef de laboratoire

Zurich, mars 2008  
Lausanne - Genève, mai 2008

Département de la santé et de l'environnement



## **Impressum**

### **Éditeur**

Ville de Zurich  
Protection de l'environnement et de santé Zurich UGZ

### **Traitement spécialisé**

Jürg Brunner  
Markus Scheller  
Susanne Schlatter  
Noël Rederlechner

### **Traduction du document en français / relecture**

William Baehler  
Sylvie Pierre  
Benoît Lazzarotto

## TABLE DES MATIERES

<b>Préface</b> .....	<b>1</b>
<b>Résumé</b> .....	<b>3</b>
<b>1 Introduction</b> .....	<b>3</b>
<b>2 Définitions</b> .....	<b>4</b>
<b>3 Méthode</b> .....	<b>7</b>
<b>4 Résultats</b> .....	<b>11</b>
<b>5 Comparaison avec des campagnes précédentes</b> .....	<b>28</b>
<b>6 Exploitations supplémentaires</b> .....	<b>29</b>
<b>7 Littérature</b> .....	<b>37</b>
<b>Annexes</b> .....	<b>38</b>



# Préface

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

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

Le présent rapport traite des résultats des calibrations et des comparaisons de mesures de 20 stations et documente ainsi l'état actuel de la qualité des mesures d'immissions suisses.

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



# Résumé

Une campagne comparative des stations fixes a été réalisée entre mai et octobre 2007. Des contrôles de cette nature sont effectués régulièrement depuis 1988 au moyen de mélanges de gaz étalons et sont complétés selon un tournus par des mesures parallèles. Ces comparaisons ont pour buts de documenter l'état actuel de la qualité de la mesure des immissions, d'éliminer les problèmes identifiés et d'assurer une amélioration constante de la qualité des données.

La nouvelle procédure mise en oeuvre pour la première fois l'an passé a été à nouveau appliquée lors de la campagne comparative de cette année. Contrairement aux précédentes campagnes, où l'on rassemblait en un lieu des laboratoires mobiles de mesure pour un exercice de comparaison, un concept inverse a été appliqué. Une station de mesure mobile s'est rendue auprès des stations fixes des participants pour la comparaison des mélanges gazeux ainsi que pour les mesures comparatives. Ceci a permis d'évaluer les stations fixes de mesure au cours de leur fonctionnement réel.

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. Des défaillances ou problèmes peuvent malgré tout survenir avec certains appareils. Les campagnes comparatives permettent ainsi d'identifier ces problèmes.

## 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 2007. Cette campagne avait pour but de déterminer la traçabilité des résultats et leur raccordement aux étalons nationaux, ainsi que d'identifier des déviations systématiques éventuelles d'appareils d'analyse et/ou de systèmes de calibrage.

La nouvelle procédure mise en oeuvre pour la première fois l'an passé a été à nouveau appliquée lors de la campagne comparative de cette année. Durant le semestre d'été 2007 des essais au moyen de gaz étalons et des mesures de l'air extérieur ont été réalisés à l'emplacement de 20 stations de mesures fixes de réseaux communaux, cantonaux et fédéraux. Cette procédure présentait l'avantage de tester les appareils d'analyse et les mesures d'immissions dans les conditions réelles de leur utilisation. L'inconvénient résidait dans la longue durée nécessaire à la réalisation de la campagne.

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

## 2 Définitions

### **Étalon de référence (Bezugsnormal)**

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

### **Étalon de travail (Gebrauchsnormal)**

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

### **Appareil de contrôle (Kontrollgerät (KG))**

L'appareil de contrôle 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.

### **Incertitude de mesure (Messunsicherheit)**

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

Remarques

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

### **Valeur moyenne (arithmétique)**

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

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

### **Étalon (Normal)**

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.

### **Appareil d'analyse (Prüfgerät (PG))**

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 travail.



**Étalon voyageur (Reisenormal)**

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

**Facteur de campagne de comparaison (Ringkontrollfaktor (RKF))**

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

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

**Déviatiion standard (Standardabweichung) des mesures d'un laboratoire (empirique)**

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

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

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

**Déviatiion standard (Standardabweichung) inter laboratoires**

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

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

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

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

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

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

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

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

$\bar{N}$  est défini comme :

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

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

$$\bar{N} = n$$

### **Déviatiun standard de la comparaison (Vergleichsstandardabweichung)**

La déviatiun standard de la comparaison est définie comme :

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

### **Déviatiun standard de répétibilité (Wiederholstandardabweichung)**

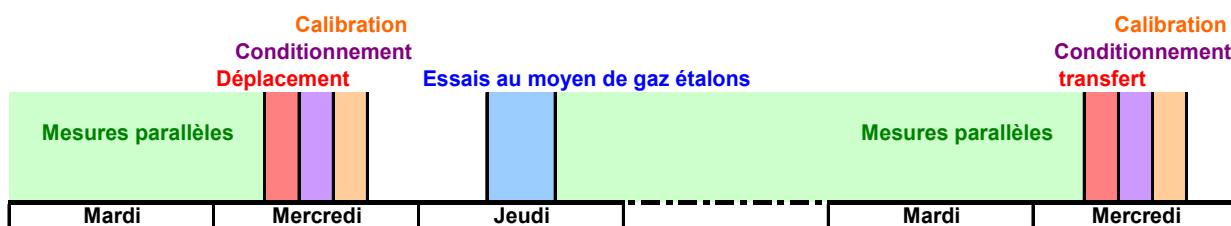
La déviatiun standard de répétitivité décrit la dispersion des mesures réalisées dans des conditions reproductibles et est définie par :

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

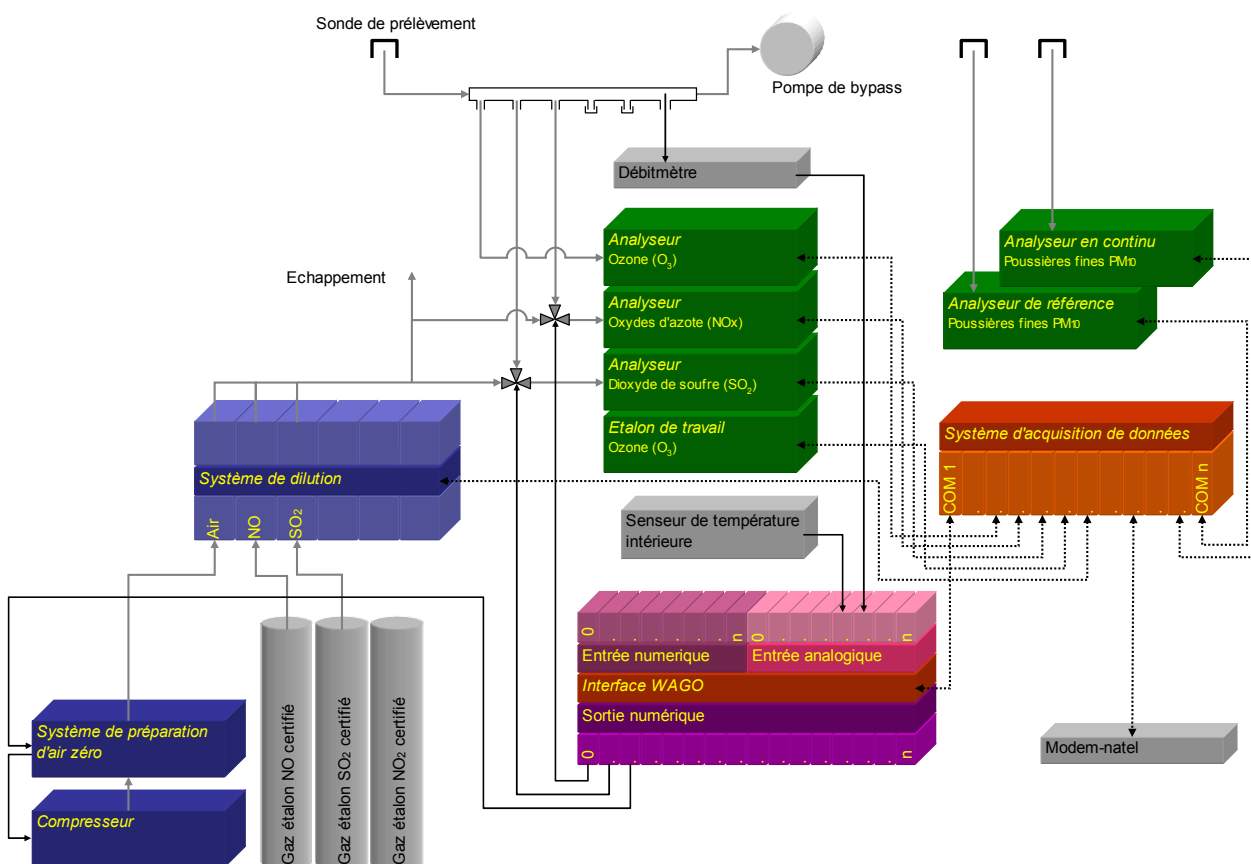
avec  $p$  le nombre de laboratoires participants.

# 3 Méthode

La campagne comparative 2007 a été réalisée du début mai à mi octobre sur les sites de 20 stations de mesures communales, cantonales et fédérales. La procédure débutait généralement le mercredi. Après la mise en service et la phase de chauffage, les appareils de contrôle étaient calibrés. Le jeudi était dévolu aux tests avec des mélanges de gaz étalons. Le mélange gazeux était distribué simultanément à l'appareil de contrôle et à l'appareil 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.



## 3.1 Construction du véhicule destiné aux mesures de contrôle



Le véhicule destiné à cette campagne comparative a été construit sur des bases nouvelles et disposait de toutes les fonctionnalités d'une station normale de mesure des immissions selon la recommandation de l'OFEV [1]. À quelques exceptions près (étalon voyageur d'ozone, HiVol Digital DHA 80) tous les appareils étaient de la dernière génération.

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

## 3.2 Appareils de contrôle

Les appareils suivants ont été utilisés pour la campagne comparative:

<b>Paramètre</b>	<b>Type d'appareil</b>	<b>Numéro de série</b>	<b>Année</b>
<b>Ozone</b>	Horiba APOA 370	G0100U75	12.2006
<b>Oxydes d'azote</b>	Horiba APNA 370	G0300L0L	12.2006
<b>Dioxyde de soufre</b>	Horiba APSA 370	EHPT0000	12.2006
<b>Poussières fines PM10</b>	Digitel DHA 80	322-N	modif. 1997

## 3.3 Tests au moyen des mélanges gazeux étalons

À l'exception du dioxyde d'azote, les concentrations des gaz étalons ont été choisies au moins à deux niveaux de concentration qui sont réellement mesurées dans des endroits très pollués.

Les mélanges ont été produits sur site dans la station de contrôle et envoyés au moyen de tuyaux de PTFE aux appareils à tester. Les pertes de concentrations dues à la longueur des conduites (ozone et dioxyde de soufre) ont été déterminées en renvoyant le mélange à l'appareil de contrôle. Il a été tenu compte de ces pertes dans les calculs. Chaque paramètre disposait toujours de la même ligne d'alimentation.

Pour déterminer le facteur de campagne de comparaison (RKF), le point zéro des valeurs mesurées a été chaque fois soustrait et les valeurs ainsi obtenues traitées par régression linéaire

### 3.3.1 Ozone

Les tests ont été réalisés à l'aide d'un étalon voyageur calibré au METAS [2] à 5 niveaux de concentration (zéro, 4 concentrations d'ozone dans le domaine de 22 – 110 nmol/mol).

<b>Appareil</b>	<b>Type</b>	<b>Numéro de série</b>	<b>Année</b>
<b>Etalon voyageur d'ozone</b>	Horiba APOA 360 OZGU	4004	2000

### 3.3.2 Monoxyde d'azote et dioxyde de soufre

Les mélanges de gaz tests ont été obtenus par dilution dynamique [3] de gaz étalons certifiés [4, 5]. 3 niveaux de concentration (zéro, 2 concentrations) ont été fournis simultanément à l'appareil de contrôle et à l'appareil à tester.

<b>Appareil</b>	<b>Type</b>	<b>Numéro de série</b>	<b>Année</b>	<b>Remarque</b>
<b>Gaz zéro</b>	TECAN Zero 001	G0100U75	2000 <sup>1</sup>	
<b>Dilueur dynamique</b>	Bronkhorst E-7402	M4208162A	2004	
<b>NO</b> (50 µmol/mol)	Carbagas	Fl.-Nr. 5252	03.2007	NO 30 in N <sub>2</sub> 60 NO <sub>2</sub> < 1%
<b>SO<sub>2</sub></b> (5 µmol/mol)	Carbagas	Fl.-Nr. 8669	03.2007	SO <sub>2</sub> 30 in N <sub>2</sub> 57

Dans le cas du mélange gazeux de SO<sub>2</sub>, un écart systématique de +5% entre l'appareil de contrôle et l'appareil à tester a été constaté. Après calibration de l'appareil de contrôle à l'aide de l'étalon national, les données ont été corrigées [6].

### 3.3.3 Dioxyde d'azote

Le gaz test NO<sub>2</sub>, à une concentration de 35 – 60 nmol/mol, a été envoyé directement à l'appareil à tester. Immédiatement après, un test sur l'appareil de contrôle était réalisé pour vérifier l'absence d'un changement de la concentration du mélange gazeux.

Pour déterminer le facteur de campagne de comparaison (RKF), la valeur zéro de l'appareil test et celle de l'appareil de contrôle ont été soustraites et les données de l'appareil test ainsi obtenues ont été rapportées à la moyenne des valeurs des cylindres de contrôle.

$$RKF = \frac{NO_2^{Appareil\_d'analyse}}{NO_2^{Appareil\_de\_contrôle}}$$

### 3.3.4 Test du débit du HiVol Digital DHA 80

Le test du débit a été réalisé au moyen d'un compteur à turbine à roue radiale [7]. Le flux volumique a été ramené aux conditions de pression et de température du plateau suisse soit 9°C et 950 mbar.

$$V_{(T_M, P_M)} = \frac{V \cdot T_M \cdot P_{actuelle}}{t \cdot P_M \cdot T_{actuelle}}$$

<sup>1</sup> Modification du service de la protection de l'environnement et de la santé de la ville de Zurich avec une nouvelle chambre de générateur.

### 3.3.5 Incertitudes des équipements

<b>Appareils, équipements</b>	<b>Donnée</b>	<b>Incertitude <sup>2</sup></b>
<b>Horiba APOA 360 OZGU</b>	25 ppb	1.2 ppb
(Etalon voyageur ozone)	50 ppb	1.4 ppb
	75 ppb	1.7 ppb
	100 ppb	2.0 ppb
<b>Mélange gazeux NO dans N<sub>2</sub></b>	48.9 ppm	1.0 %
<b>Mélange gazeux SO<sub>2</sub> dans N<sub>2</sub></b>	4.97 ppm	3.4 %
<b>Bronkhorst E-7402</b>		
Régulateur de débit massique M4208162B	6000 ml/min	20 ml/min
Régulateur de débit massique M4208162C niveau 1	40.15 ml/min	0.22 ml/min
Régulateur de débit massique M4208162C niveau 2	20.05 ml/min	0.16 ml/min
Régulateur de débit massique M4208162D niveau 1	40.10 ml/min	0.22 ml/min
Régulateur de débit massique M4208162D niveau 2	20.04 ml/min	0.16 ml/min
<b>compteur à turbine à roue radiale GWF G25</b>	lecture	0.2 %

## 3.4 Mesures comparatives d'air extérieur

Pour les mesures comparatives, les sondes de prélèvement de la station de contrôle et de la station à tester ont été rassemblées. Un senseur de flux surveillait le temps de transit (<3 s) dans la longue sonde de la station de contrôle.

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

$$X_{PG} = a \cdot X_{KG} + b$$

*PG* : appareil d'analyse

*KG* : appareil de contrôle

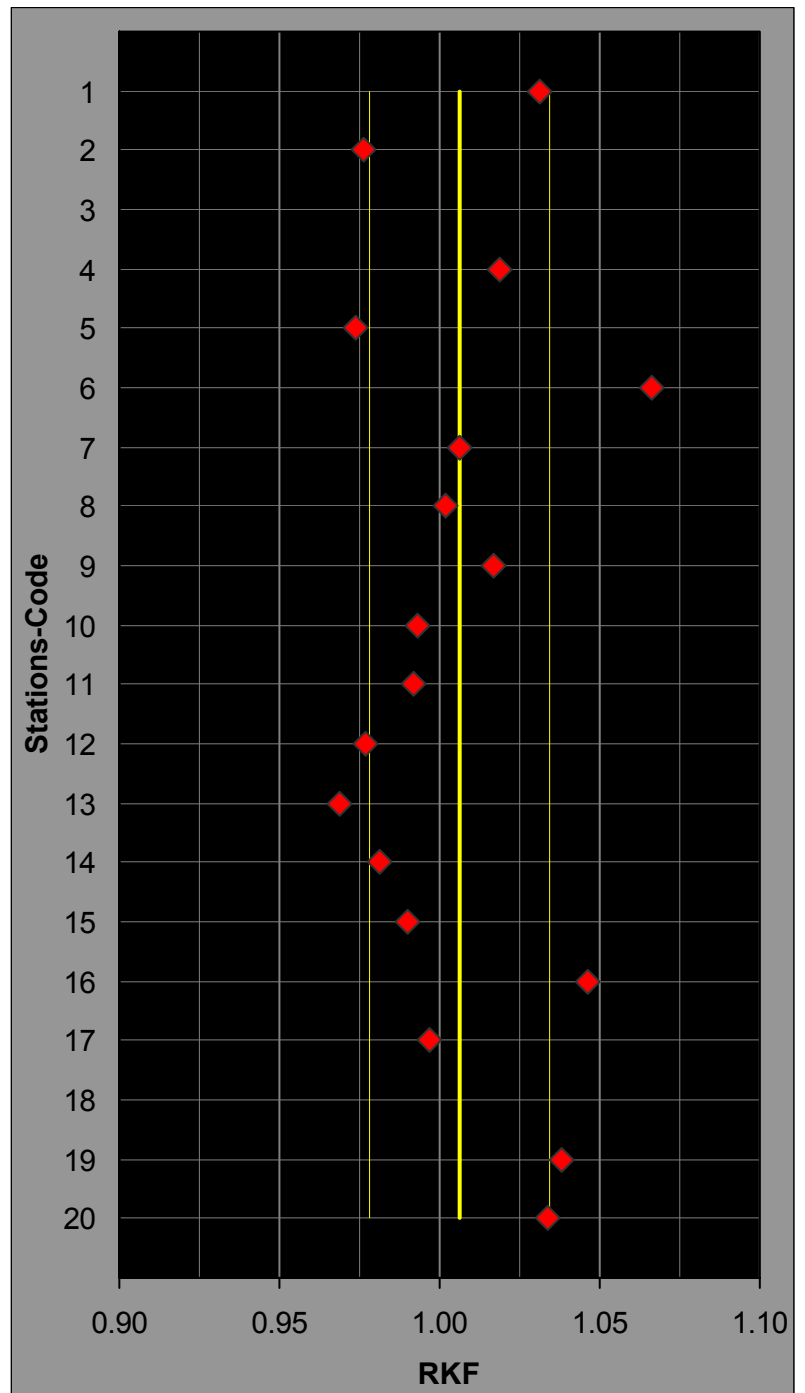
<sup>2</sup> Incertitude étendue tenant compte du certificat du fabricant et du certificat de calibration.

# 4 Résultats

## 4.1 Tests des mélanges gazeux

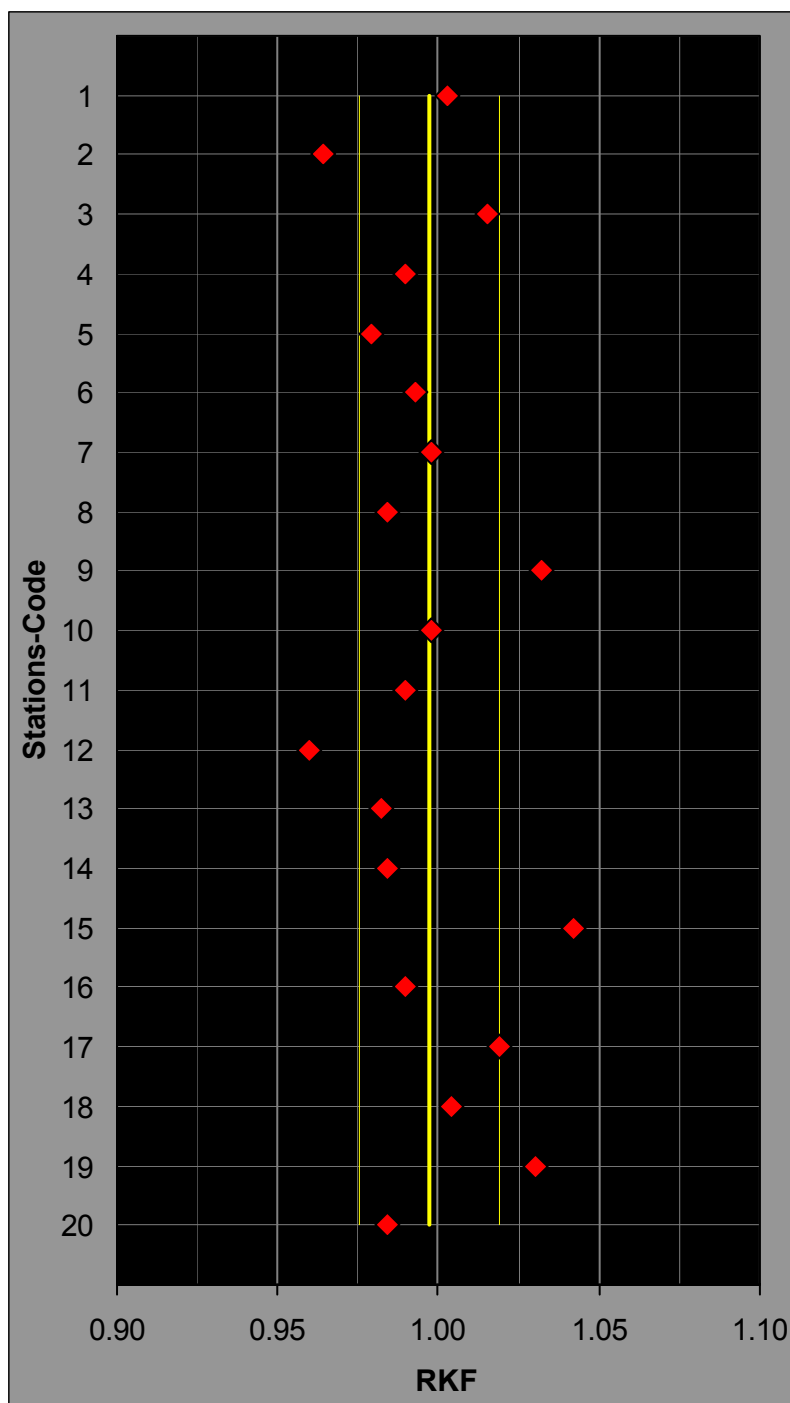
### 4.1.1 Ozone

Code de station	Point zéro [ppb]	RKF
1	-0.7	<b>1.031</b>
2	0.7	<b>0.976</b>
3		
4	0.0	<b>1.019</b>
5	-0.5	<b>0.974</b>
6	-0.4	<b>1.066</b>
7	-0.1	<b>1.006</b>
8	0.0	<b>1.002</b>
9	1.7	<b>1.017</b>
10	-1.0	<b>0.993</b>
11	-0.1	<b>0.992</b>
12	-0.4	<b>0.977</b>
13	0.7	<b>0.969</b>
14	0.1	<b>0.981</b>
15	0.2	<b>0.990</b>
16	330.6	<b>1.046</b>
17	0.0	<b>0.997</b>
18		
19	0.2	<b>1.038</b>
20	0.4	<b>1.034</b>
Moyenne	0.1	<b>1.006</b>
Dév. std.	0.6	0.028



### 4.1.2 Monoxyde d'azote

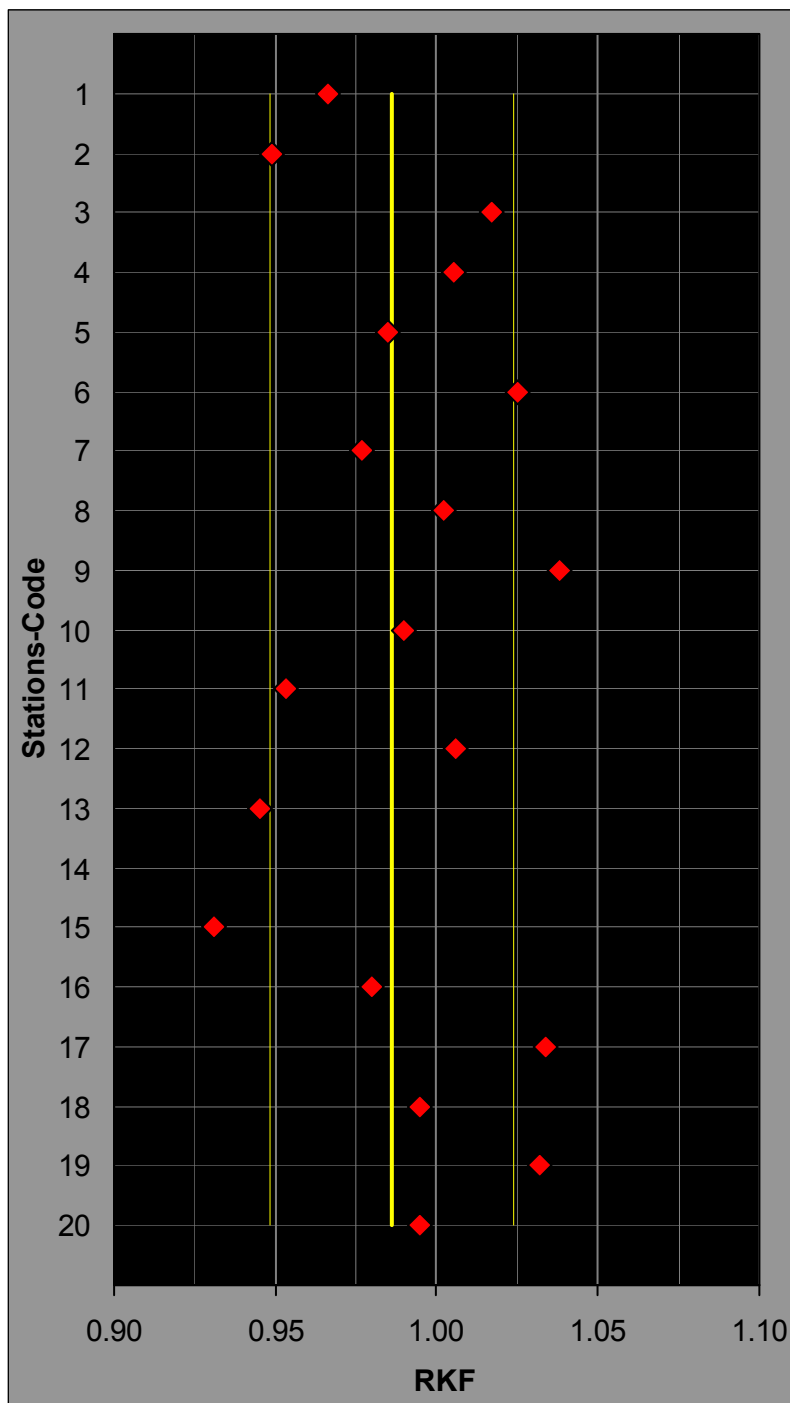
Code de station	Point zéro [ppb]	RKF
1	0.4	<b>1.003</b>
2	0.9	<b>0.964</b>
3	0.7	<b>1.015</b>
4	0.2	<b>0.990</b>
5	-0.2	<b>0.979</b>
6	0.2	<b>0.993</b>
7	0.0	<b>0.998</b>
8	0.3	<b>0.984</b>
9	-0.3	<b>1.032</b>
10	0.2	<b>0.998</b>
11	0.4	<b>0.990</b>
12	0.4	<b>0.960</b>
13	1.2	<b>0.982</b>
14	-0.3	<b>0.984</b>
15	0.7	<b>1.042</b>
16	0.5	<b>0.990</b>
17	-0.1	<b>1.019</b>
18	-0.1	<b>1.004</b>
19	-0.1	<b>1.030</b>
20	0.1	<b>0.984</b>
Moyenne	0.3	<b>0.997</b>
Dév. Std.	0.4	0.022





### 4.1.3 Dioxyde d'azote

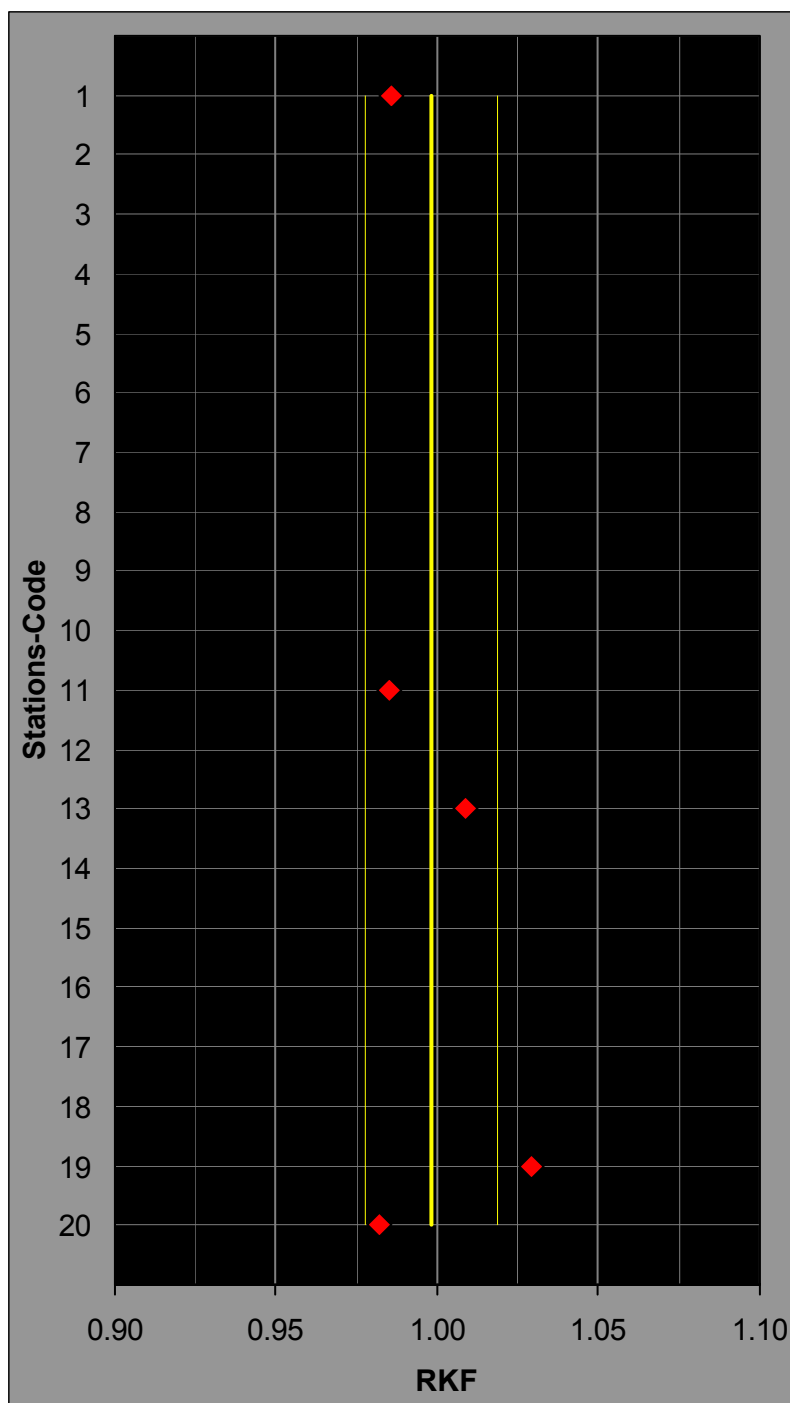
Code de station	Point zéro [ppb]	RKF
1	-0.1	<b>0.966</b>
2	2.2 <sup>3</sup>	<b>0.949</b>
3	3.5 <sup>3</sup>	<b>1.017</b>
4	-0.1	<b>1.005</b>
5	0.1	<b>0.985</b>
6	-0.3	<b>1.025</b>
7	0.2	<b>0.977</b>
8	-0.1	<b>1.002</b>
9	0.3	<b>1.038</b>
10	0.4	<b>0.990</b>
11	-0.1	<b>0.953</b>
12	-0.7	<b>1.006</b>
13	0.9	<b>0.945</b>
14	0.1	<b>0.894</b>
15	4.4 <sup>3</sup>	<b>0.931</b>
16	2.1 <sup>3</sup>	<b>0.980</b>
17	1.8 <sup>3</sup>	<b>1.034</b>
18	0.2	<b>0.995</b>
19	0.4	<b>1.032</b>
20	0.1	<b>0.995</b>
Moyenne	0.8	<b>0.986</b>
Dév. Std.	1.3	0.038



<sup>3</sup> Valeurs NO<sub>x</sub> élevées lors des tests avec air zéro. Ces valeurs ont disparu lors de l'envoi de NO (voir aussi 6.2).

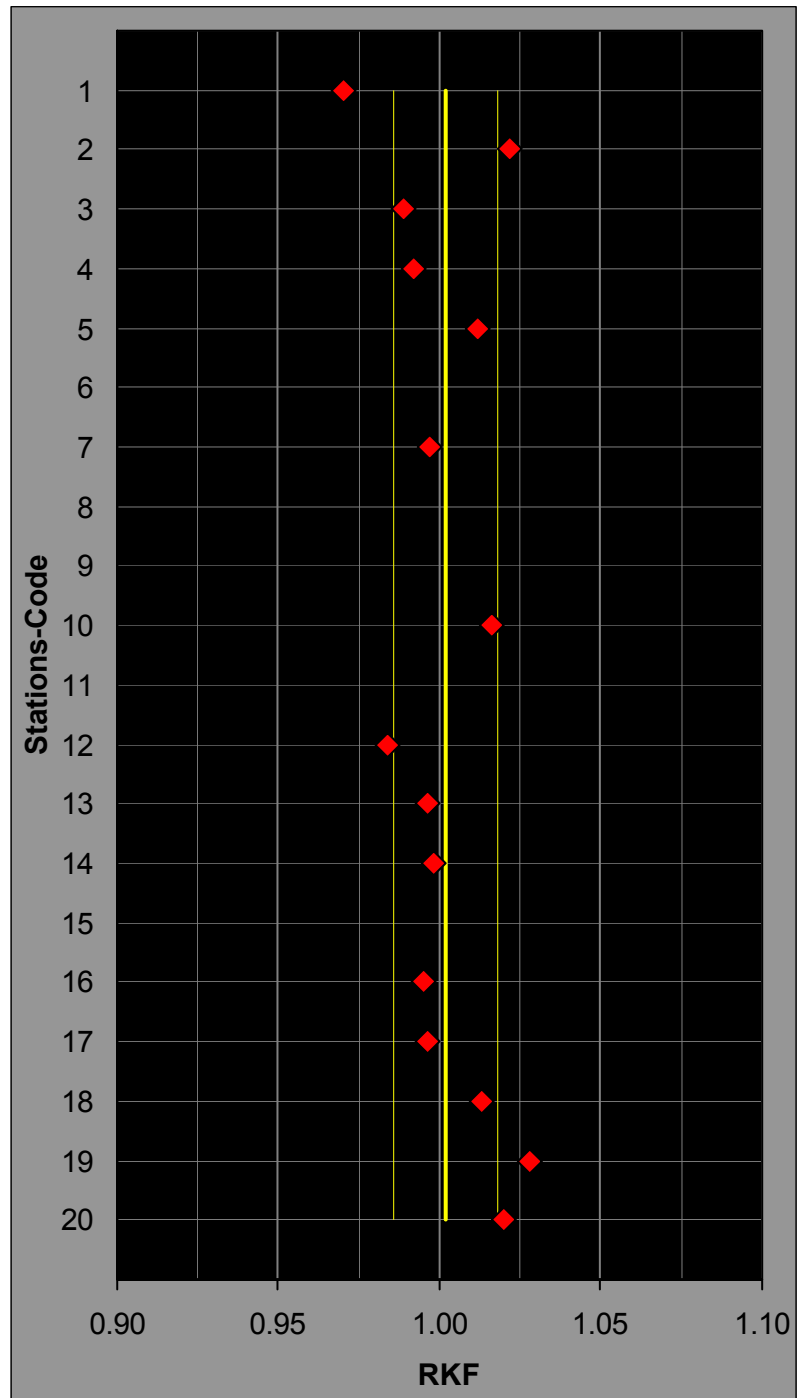
### 4.1.4 Dioxyde de soufre

Code de station	Point zéro [ppb]	RKF
1	0.4	<b>0.986</b>
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		
11	-0.2	<b>1.009</b>
12		
13	0.8	<b>0.985</b>
14		
15		
16		
17		
18		
19	0.1	<b>1.029</b>
20	0.0	<b>0.982</b>
Moyenne	0.2	<b>0.998</b>
Dév. Std.	0.4	0.020



### 4.1.5 Tests de flux du HiVol Digital DHA 80

<b>Code de station</b>	<b>RKF</b>
1	<b>0.970</b>
2	<b>1.022</b>
3	<b>0.989</b>
4	<b>0.992</b>
5	<b>1.012</b>
6	
7	<b>0.997</b>
8	
9	
10	<b>1.016</b>
11	
12	<b>0.984</b>
13	<b>0.996</b>
14	<b>0.998</b>
15	
16	<b>0.995</b>
17	<b>0.996</b>
18	<b>1.013</b>
19	<b>1.028</b>
20	<b>1.020</b>
Moyenne	<b>1.002</b>
Dév. Std.	0.016



### 4.1.6 Résumé et déviations standard des comparaisons

<b>Ozone O<sub>3</sub></b> <sup>4</sup>		<b>n=10, p=18</b>				
<b>Concentration attendue</b>	[ppb]	<b>0.0</b>	<b>26.4</b>	<b>52.8</b>	<b>77.6</b>	<b>101.4</b>
Incertitude <sup>5</sup>	[ppb]	1.1	1.2	1.4	1.7	2.1
Incertitude relative		-	4.5%	2.7%	2.3%	2.1%
<b>Moyenne des participants</b>	[ppb]	<b>0.1</b>	<b>26.2</b>	<b>52.9</b>	<b>77.9</b>	<b>101.6</b>
Valeur min participants		-1.0	25.2	51.0	75.4	97.1
Valeur max participants		1.7	27.4	56.1	81.6	105.8
Déviat. standard de répétitivité s <sub>r</sub>	[ppb]	0.17	0.21	0.19	0.23	0.24
Déviat. standard inter laboratoires s <sub>L</sub>	[ppb]	0.68	0.68	1.37	1.95	2.62
<b>Déviat. standard de la comparaison s<sub>R</sub></b>	[ppb]	<b>0.70</b>	<b>0.71</b>	<b>1.38</b>	<b>1.96</b>	<b>2.63</b>
en % de la valeur moyenne		-	2.7%	2.6%	2.5%	2.6%
<b>VB (95%)</b> (t·s <sub>R</sub> )	[ppb]	<b>1.47</b>	<b>1.49</b>	<b>2.90</b>	<b>4.12</b>	<b>5.53</b>
en % de la valeur moyenne		-	5.7%	5.5%	5.3%	5.4%

<b>Oxydes d'azote</b>		<b>Monoxyde d'azote NO</b>			<b>Dioxyde d'azote NO<sub>2</sub></b>			
	<b>n=10</b>	<b>p=20</b>			<b>p=20</b>	<b>p=6</b>	<b>p=8</b>	<b>p=6</b>
<b>Concentration attendue</b> [8]	[ppb]	<b>0.0</b>	<b>162.9</b>	<b>325.0</b>	<b>0.0</b>	<b>53.7</b>	<b>56.1</b>	<b>36.9</b>
<b>Moyenne app. de contrôle</b>	[ppb]	-	-	-	<b>0.0</b>	<b>49.1</b>	<b>53.3</b>	<b>37.3</b>
Incertitude	[ppb]	0.5	2.2	3.9	0.2	0.9	0.7	0.7
Incertitude relative		-	1.3%	1.2%	-	1.3%	1.8%	1.3%
<b>Moyenne des participants</b>	[ppb]	<b>0.3</b>	<b>161.4</b>	<b>324.6</b>	<b>0.8</b>	<b>49.3</b>	<b>52.1</b>	<b>36.8</b>
Valeur min participants		-0.3	156.2	311.8	-0.7	47.8	48.1	34.9
Valeur max participants		1.2	168.1	339.4	4.4	51.4	56.7	38.2
Déviat. standard de répétitivité s <sub>r</sub>	[ppb]	0.10	0.21	0.58	0.35	0.12	0.12	0.08
Déviat. standard inter laboratoires s <sub>L</sub>	[ppb]	0.40	3.70	7.04	1.34	1.29	2.66	1.09
<b>Déviat. standard de la comparaison s<sub>R</sub></b>	[ppb]	<b>0.41</b>	<b>3.70</b>	<b>7.07</b>	<b>1.39</b>	<b>1.30</b>	<b>2.66</b>	<b>1.10</b>
en % de la valeur moyenne		-	2.3%	2.2%	-	2.7%	5.0%	2.9%
<b>VB (95%)</b> (t·s <sub>R</sub> )	[ppb]	<b>0.86</b>	<b>7.74</b>	<b>14.77</b>	<b>2.90</b>	<b>3.19</b>	<b>6.14</b>	<b>2.69</b>
en % de la valeur moyenne		-	4.8%	4.5%	-	6.5%	11.8%	7.3%

<sup>4</sup> En raison de légères variations de la concentration attendue selon les stations de mesure, les données ont été normées sur la moyenne des concentrations attendues de toute la campagne.

<sup>5</sup> Incertitude étendue.

<b>Dioxyde de soufre SO<sub>2</sub></b>		<b>n=10, p=5</b>		
<b>Concentration attendue</b>	<b>[ppb]</b>	<b>0.0</b>	<b>15.6</b>	<b>31.3</b>
Incertitude <sup>6</sup>	[ppb]	0.1	0.5	1.1
Incertitude relative		-	3.5%	3.5%
<b>Moyenne des participants</b>	<b>[ppb]</b>	<b>0.2</b>	<b>15.3</b>	<b>31.4</b>
Valeur min participants		-0.2	15.0	30.9
Valeur max participants		0.8	15.8	32.4
Déviati on standard de répétitivité s <sub>r</sub>	[ppb]	0.01	0.04	0.04
Déviati on standard inter laboratoires s <sub>L</sub>	[ppb]	0.39	0.31	0.66
<b>Déviati on standard de la comparaison s<sub>R</sub></b>	<b>[ppb]</b>	<b>0.39</b>	<b>0.32</b>	<b>0.66</b>
en % de la valeur moyenne		-	2.0%	2.1%
<b>VB (95%)</b> (t·s <sub>R</sub> )		<b>1.00</b>	<b>0.81</b>	<b>1.70</b>
en % de la valeur moyenne		-	5.3%	5.4%

<b>Flux du Digitel DHA 80<sup>7</sup></b>		<b>n=5, p=15</b>	
<b>Valeur attendue</b>	<b>[l/min]</b>	<b>500.0</b>	
<b>Moyenne des participants</b>	<b>[l/min]</b>	<b>500.9</b>	
Valeur min participants		484.9	
Valeur max participants		514.1	
Déviati on standard de répétitivité s <sub>r</sub>	[l/min]	0.5	
Déviati on standard inter laboratoires s <sub>L</sub>	[l/min]	8.1	
<b>Déviati on standard de la comparaison s<sub>R</sub></b>	<b>[l/min]</b>	<b>8.1</b>	
en % de la valeur moyenne		1.6%	
<b>VB (95%)</b> (t·s <sub>R</sub> )	<b>[l/min]</b>	<b>17.3</b>	
en % de la valeur moyenne		3.4%	

<sup>6</sup> Incertitude étendue.

<sup>7</sup> Conditions de référence 9 °C, 950 mbar.

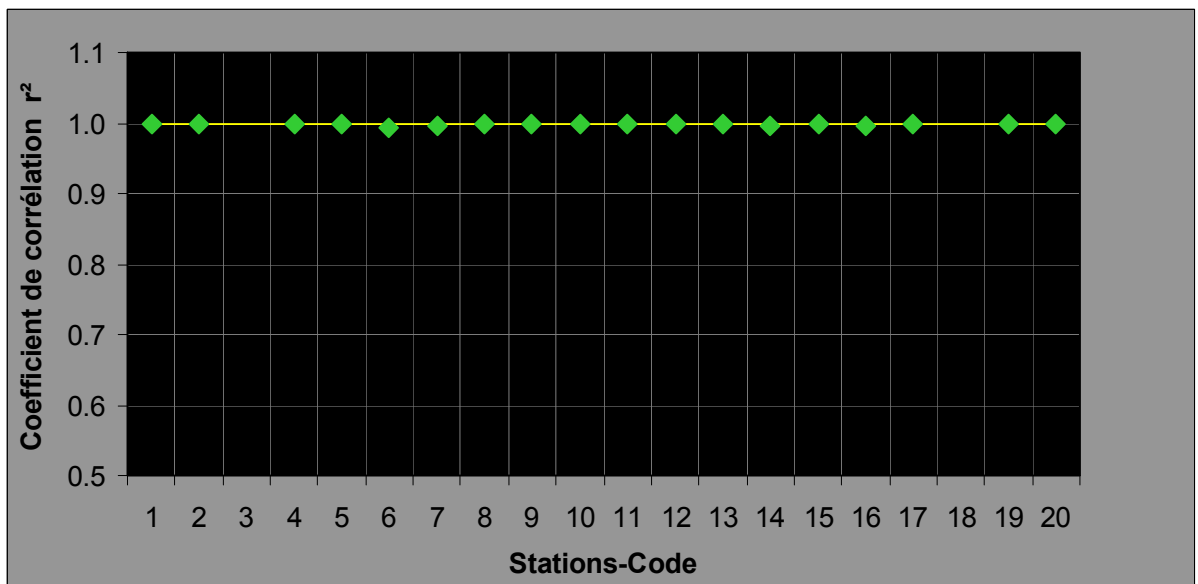
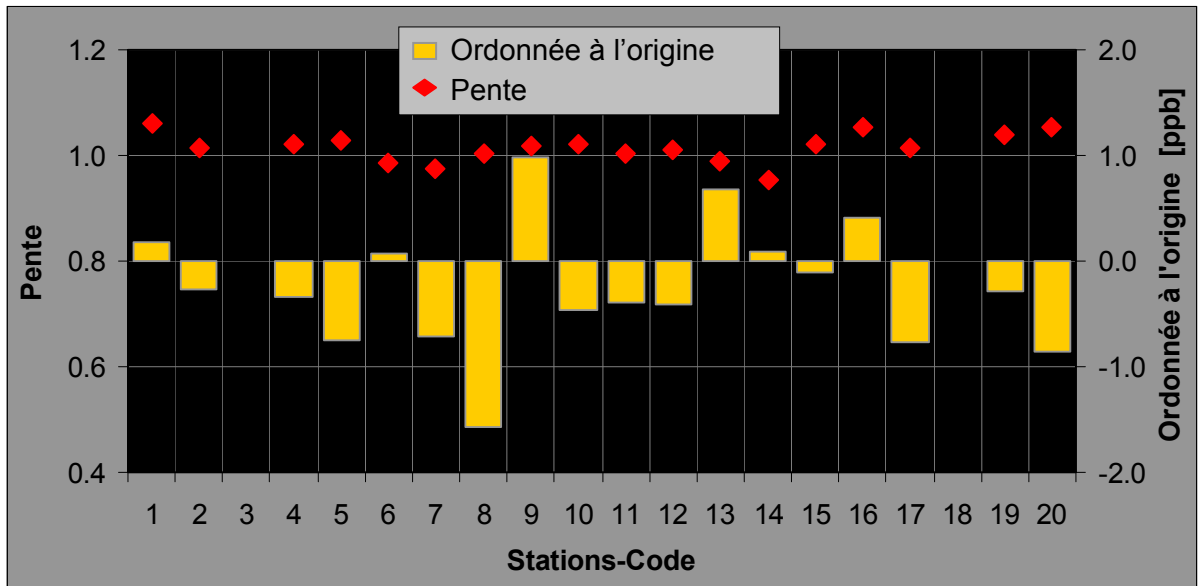
## 4.2 Comparaison des mesures d'air extérieur

### 4.2.1 Ozone

<b>Code de Station</b>	<b>Pente a</b>		<b>Ordonnée à l'origine b [ppb]</b>		<b>Variance <math>r^2</math></b>
1 <sup>8</sup>	1.062	± 0.002	0.177	± 0.045	0.999
2	1.013	± 0.001	-0.259	± 0.035	1.000
3					
4	1.021	± 0.001	-0.340	± 0.024	1.000
5	1.029	± 0.002	-0.752	± 0.029	0.999
6	0.984	± 0.004	0.063	± 0.104	0.993
7	0.975	± 0.003	-0.723	± 0.102	0.997
8 <sup>9</sup>	1.003	± 0.003	-1.564	± 0.100	0.998
9	1.019	± 0.001	0.981	± 0.029	1.000
10	1.022	± 0.001	-0.465	± 0.024	1.000
11	1.005	± 0.003	-0.387	± 0.100	0.998
12	1.009	± 0.001	-0.408	± 0.020	1.000
13	0.990	± 0.002	0.674	± 0.054	0.999
14 <sup>8</sup>	0.952	± 0.004	0.084	± 0.115	0.997
15	1.021	± 0.007	-0.116	± 0.120	0.998
16 <sup>8</sup>	1.052	± 0.003	0.416	± 0.107	0.997
17	1.013	± 0.001	-0.762	± 0.042	1.000
18					
19 <sup>8</sup>	1.038	± 0.002	-0.293	± 0.039	0.999
20 <sup>8</sup>	1.053	± 0.002	-0.853	± 0.037	0.999

<sup>8</sup> différence significative de l'appareil testé par rapport à l'appareil de contrôle (pente).

<sup>9</sup> différence significative de l'appareil testé par rapport à l'appareil de contrôle (Offset).

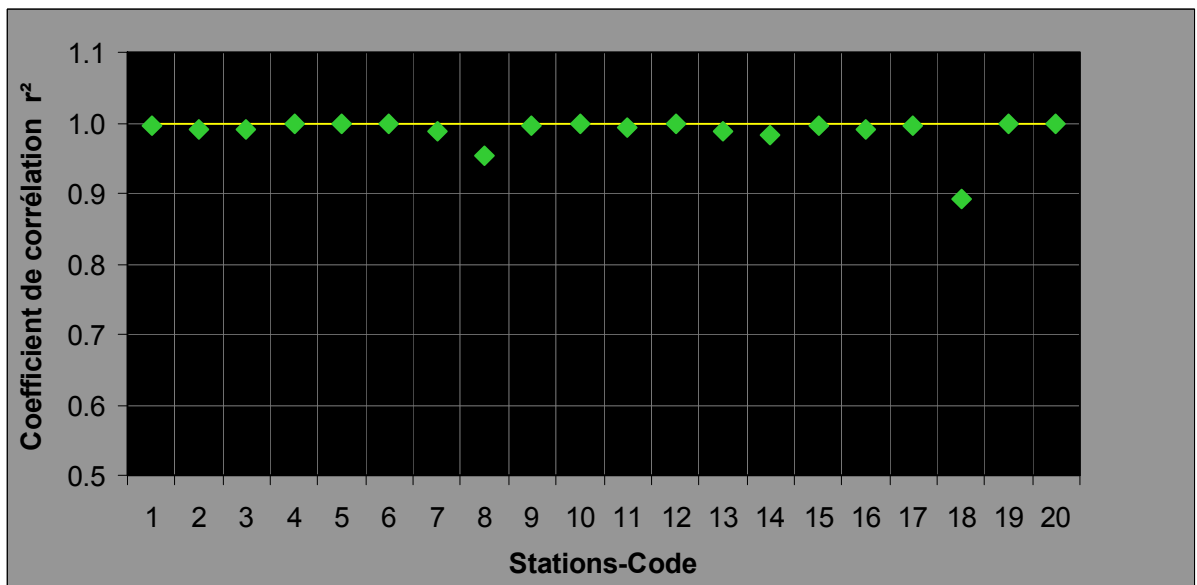
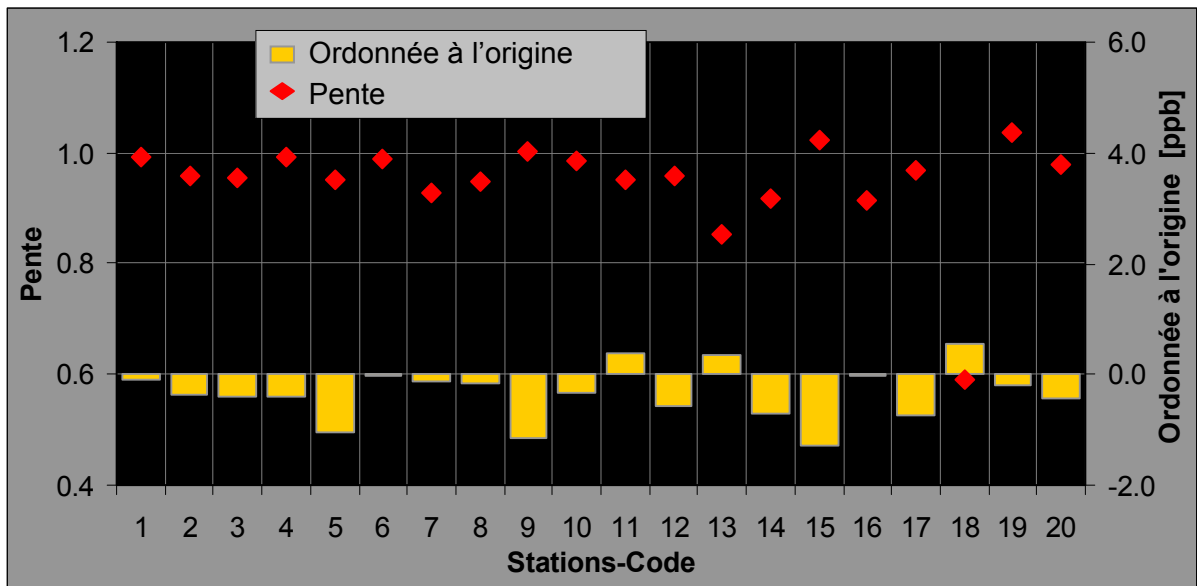


## 4.2.2 Monoxyde d'azote

<b>Code de Station</b>	<b>Pente a</b>		<b>Ordonnée à l'origine b [ppb]</b>		<b>Variance <math>r^2</math></b>
1	0.992	± 0.003	-0.106	± 0.038	0.997
2	0.958	± 0.005	-0.374	± 0.029	0.992
3	0.955	± 0.005	-0.384	± 0.166	0.991
4	0.993	± 0.002	-0.385	± 0.035	0.999
5	0.953	± 0.003	-1.046	± 0.035	0.998
6	0.990	± 0.001	-0.014	± 0.031	0.999
7	0.928	± 0.007	-0.116	± 0.156	0.987
8	0.949	± 0.013	-0.146	± 0.032	0.954
9	1.001	± 0.003	-1.160	± 0.066	0.997
10	0.987	± 0.001	-0.316	± 0.007	0.999
11	0.951	± 0.005	0.393	± 0.019	0.993
12	0.959	± 0.002	-0.567	± 0.019	0.999
13	0.853	± 0.005	0.342	± 0.023	0.989
14	0.916	± 0.009	-0.710	± 0.023	0.982
15	1.024	± 0.011	-1.272	± 0.323	0.996
16	0.913	± 0.006	-0.039	± 0.027	0.990
17	0.968	± 0.004	-0.756	± 0.022	0.995
18 <sup>10</sup>	0.592	± 0.012	0.553	± 0.755	0.893
19	1.038	± 0.002	-0.202	± 0.040	0.999
20	0.980	± 0.002	-0.449	± 0.085	0.999

<sup>10</sup> Pompe de bypass (de la sonde) défectueuse.





### 4.2.3 Dioxyde d'azote

<b>Code de Station</b>	<b>Pente a</b>		<b>Ordonnée à l'origine b [ppb]</b>		<b>Variance <math>r^2</math></b>
1	0.927	± 0.003	0.309	± 0.037	0.998
2 <sup>11</sup>	0.899	± 0.006	1.571	± 0.058	0.988
3	0.953	± 0.004	0.288	± 0.079	0.994
4	1.007	± 0.004	-0.205	± 0.046	0.997
5	1.012	± 0.003	0.211	± 0.036	0.998
6	0.977	± 0.002	0.103	± 0.031	0.998
7 <sup>12</sup>	0.973	± 0.017	0.794	± 0.341	0.926
8	0.996	± 0.003	0.177	± 0.017	0.997
9	1.035	± 0.003	-0.145	± 0.042	0.998
10	1.005	± 0.002	0.592	± 0.014	0.999
11 <sup>13</sup>	0.906	± 0.003	0.365	± 0.030	0.998
12	0.976	± 0.002	-0.225	± 0.021	0.999
13 <sup>12,13</sup>	0.910	± 0.016	-0.192	± 0.161	0.902
14 <sup>12,13</sup>	0.925	± 0.012	0.937	± 0.053	0.965
15	0.995	± 0.018	0.309	± 0.292	0.989
16 <sup>14</sup>	0.948	± 0.018	1.954	± 0.164	0.925
17	0.985	± 0.007	0.034	± 0.086	0.987
18 <sup>15</sup>	0.709	± 0.013	1.033	± 0.286	0.921
19	1.023	± 0.003	1.019	± 0.063	0.997
20	1.024	± 0.004	0.229	± 0.088	0.997

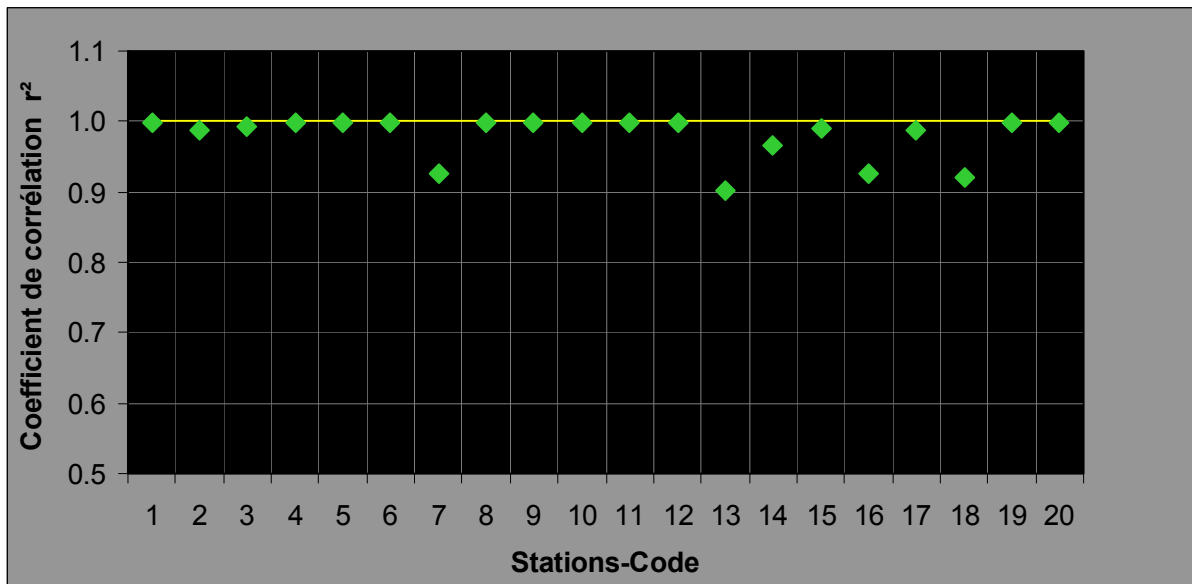
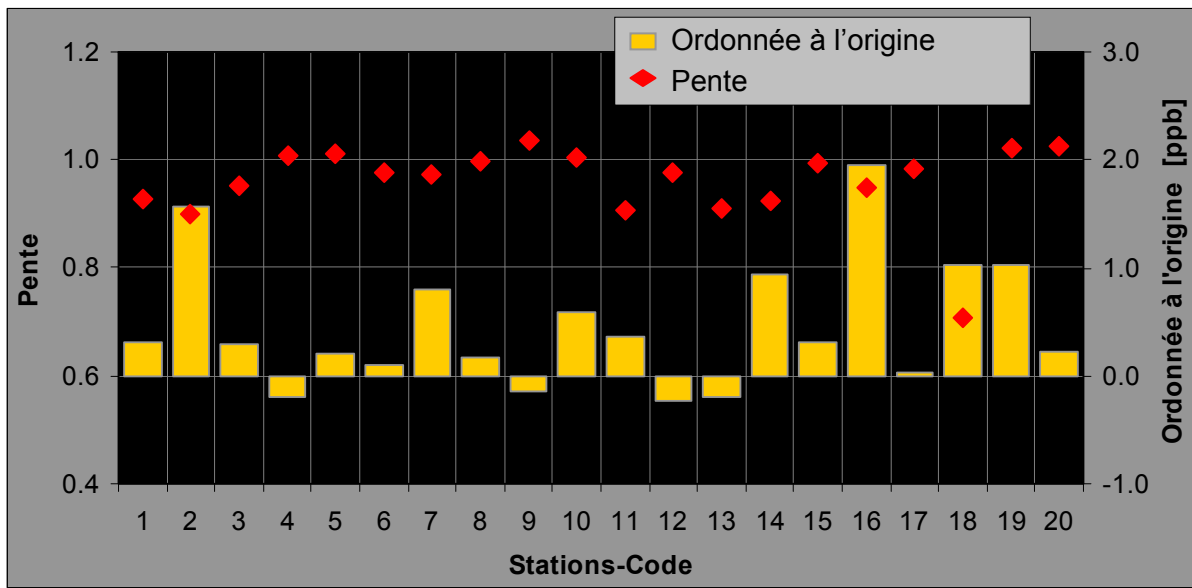
<sup>11</sup> légère non-linéarité des valeurs mesurées → 0.

<sup>12</sup> dispersion excessive des résultats de l'appareil testé par rapport à l'appareil de contrôle.

<sup>13</sup> différence significative de l'appareil testé par rapport à l'appareil de contrôle (pente).

<sup>14</sup> appareil testé défectueux.

<sup>15</sup> Pompe de bypass (de la sonde) défectueuse.

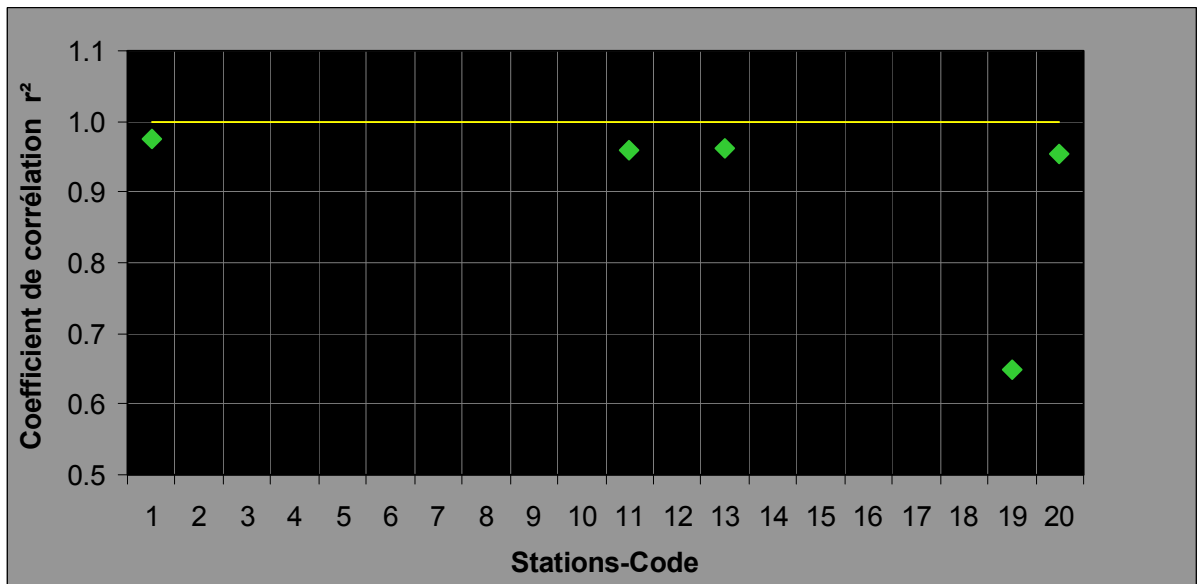
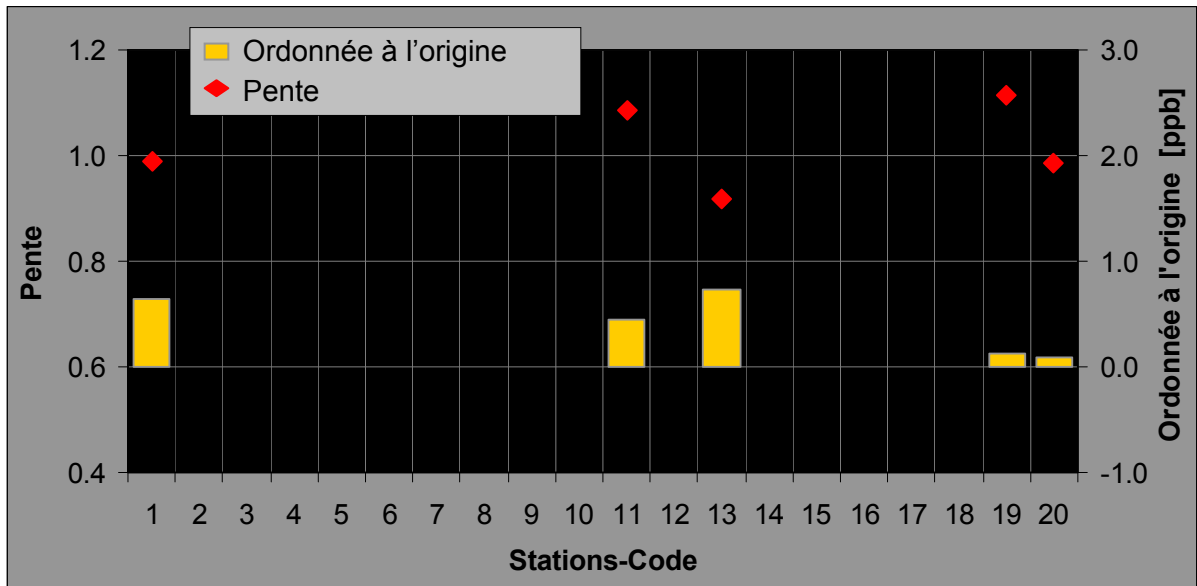


#### 4.2.4 Dioxyde de soufre

<b>Code de Station</b>	<b>Pente a</b>		<b>Ordonnée à l'origine b [ppb]</b>		<b>Variance <math>r^2</math></b>
1	1.034	± 0.010	0.641	± 0.048	0.976
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11 <sup>16</sup>	1.134	± 0.015	0.447	± 0.066	0.959
12					
13	0.961	± 0.010	0.914	± 0.014	0.961
14					
15					
16					
17					
18					
19 <sup>17</sup>	1.164	± 0.053	0.385	± 0.054	0.650
20	1.045	± 0.014	-0.077	± 0.013	0.954

<sup>16</sup> l'appareil testé présente une dérive marquée par rapport à l'appareil de contrôle.

<sup>17</sup> l'appareil testé présente des domaines de déviation marquée qui ne peuvent être expliqués par une interférence de NO.



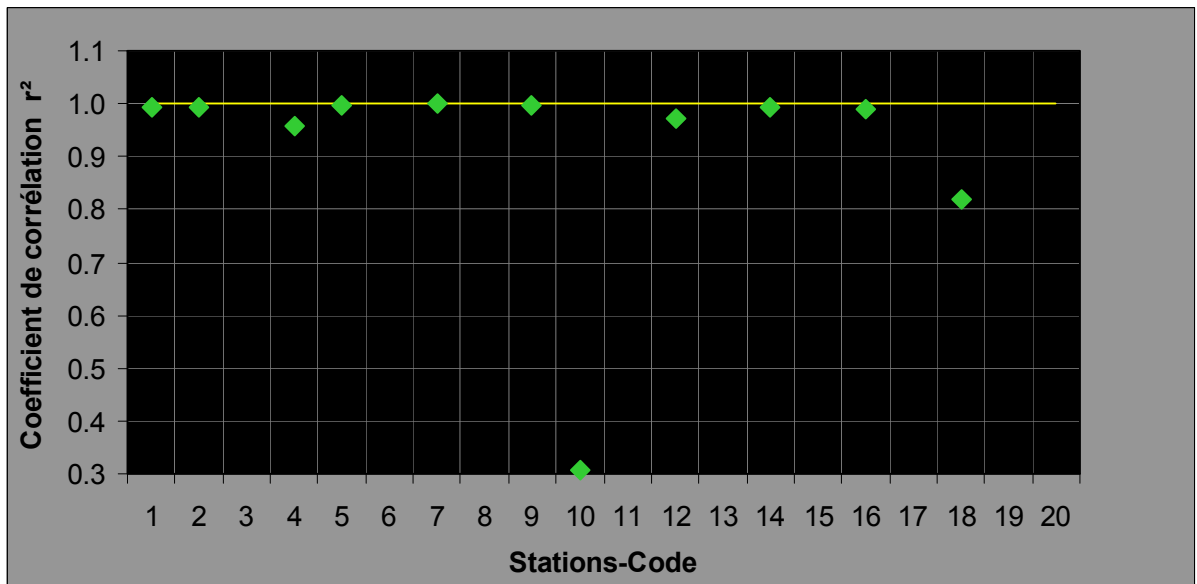
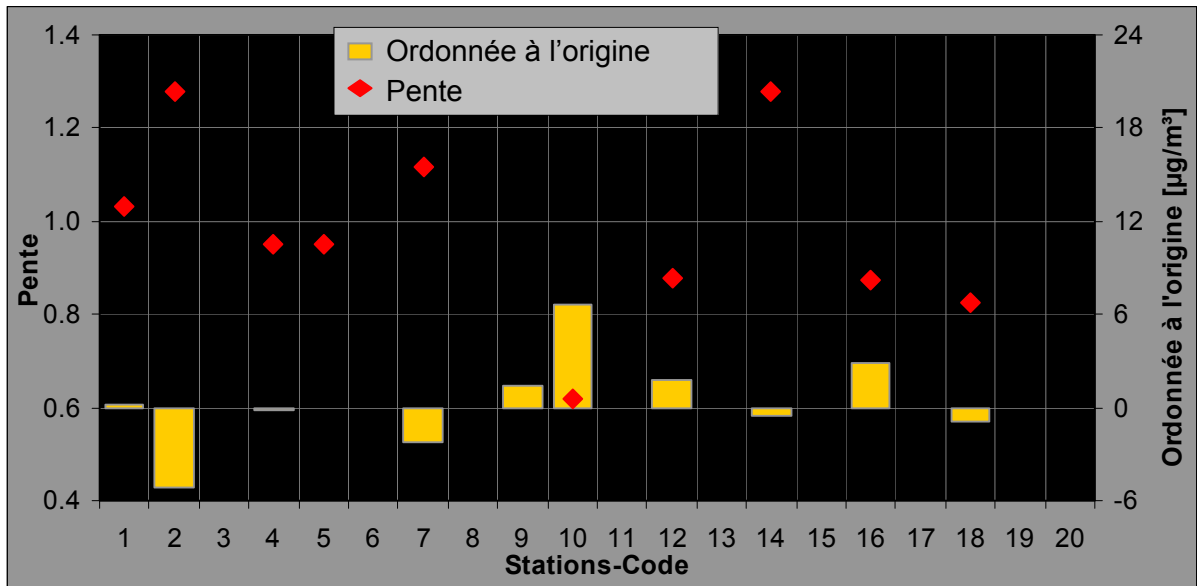
## 4.2.5 Poussières fines PM10 mesurées par gravimétrie

<b>Code de Station</b>	<b>Pente a</b>		<b>Ordonnée à l'origine b [<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>]</b>		<b>Variance <math>r^2</math></b>
1	1.030	$\pm 0.054$	0.215	$\pm 1.226$	0.992
2 <sup>18</sup>	1.145	$\pm 0.035$	-5.153	$\pm 0.470$	0.997
3					
4	0.949	$\pm 0.114$	-0.137	$\pm 1.666$	0.958
5	0.952	$\pm 0.026$	-0.026	$\pm 0.321$	0.998
6					
7	1.118	$\pm 0.022$	-2.271	$\pm 0.555$	0.999
8					
9 <sup>19</sup>	0.375	$\pm 0.020$	1.353	$\pm 0.295$	0.997
10 <sup>20</sup>	0.619	$\pm 0.932$	6.661	$\pm 14.154$	0.306
11					
12	0.878	$\pm 0.088$	1.771	$\pm 0.976$	0.971
13					
14 <sup>19</sup>	1.279	$\pm 0.069$	-0.531	$\pm 0.762$	0.994
15					
16	0.872	$\pm 0.053$	2.867	$\pm 0.904$	0.989
17					
18 <sup>19</sup>	0.826	$\pm 0.225$	-0.943	$\pm 4.072$	0.818
19					
20					

<sup>18</sup> différences significatives (pente et ordonnée à l'origine).

<sup>19</sup> différences significatives (pente).

<sup>20</sup> en raison d'une panne de l'appareil à tester, seules 3 données très proches sont disponibles. La corrélation est peu probante.



## 5 Comparaison avec des campagnes précédentes

Déviatiun standard de la comparaison en % des campagnes 1988 à 2007

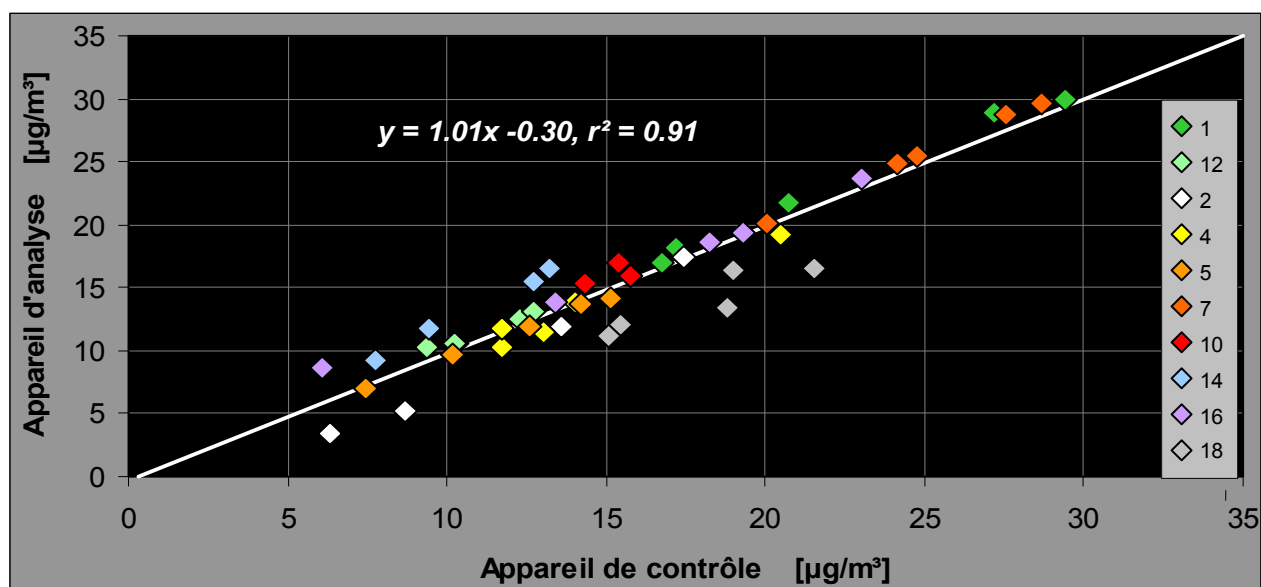
<b>Année</b>	<b><math>O_3</math></b>	<b><math>NO</math></b>	<b><math>NO_2</math></b>	<b><math>SO_2</math></b>	
<b>1988</b>	14.0	8.1		11.0	[9]
<b>1990</b>	9.1	5.7		5.5	[9]
<b>1992</b>	8.6	4.5		4.3	[10]
<b>1994</b>	6.4	4.9		7.6	[11]
<b>1996</b>	3.7	3.9	4.5		[12]
<b>1998</b>	3.3	4.0	3.5	6.8	[13]
<b>2000</b>	2.6	5.2	7.1	11.7	[14]
<b>2003</b>	1.4	4.8	3.1	1.5	[15]
<b>2007</b>	2.6	2.3	3.7	2.1	



## 6 Exploitations supplémentaires

### 6.1 Comparaison des mesures de PM10 au moyen du Digitel DHA 80 sur tous les sites de mesure

Une comparaison des moyennes journalières des PM10 avec les données du HiVol Digitel indique grosso modo une bonne correspondance des valeurs. Certaines stations présentent cependant une divergence systématique par rapport à l'appareil de contrôle. Il est probable que la cause de cette divergence provienne du conditionnement des filtres avant la mesure. En effet, les flux d'échantillonnage ont été contrôlés et un effet de l'ordre de grandeur de celui observé est exclu. Par ailleurs, une faute dans la gravimétrie est peu vraisemblable.



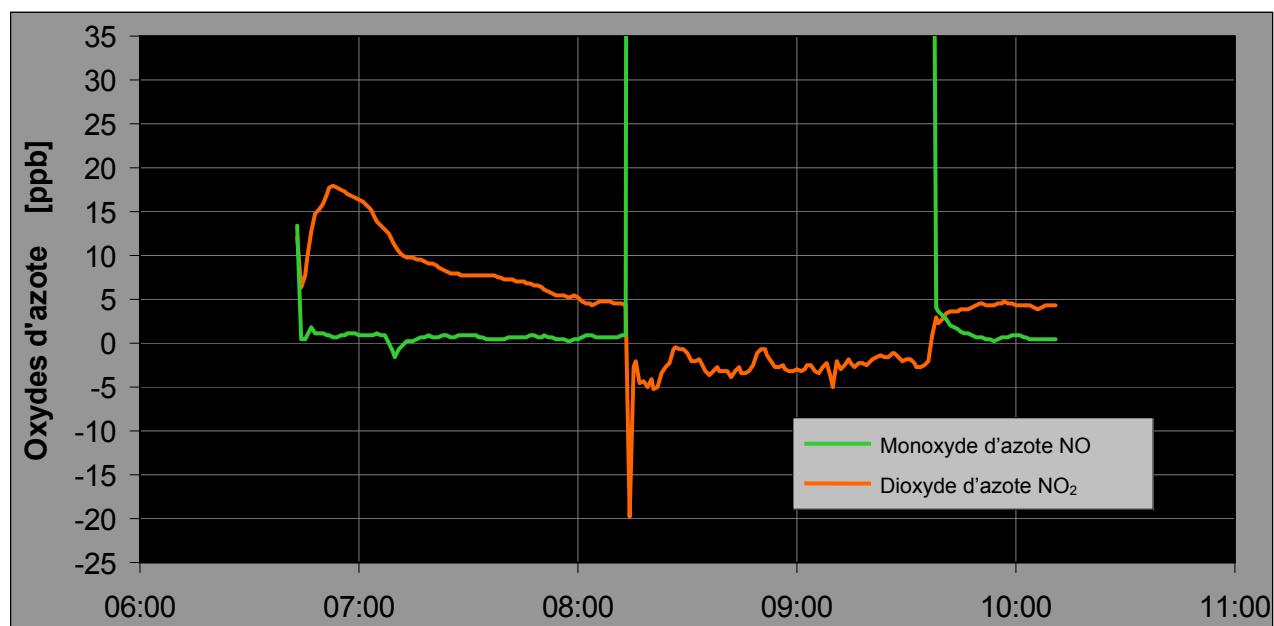
### 6.2 Point zéro de NO<sub>x</sub>, resp. de NO<sub>2</sub>, de l'appareil d'analyse de Type Monitor Labs 9841A durant les tests

Un phénomène reproductible a pu être observé sur tous les analyseurs de type Monitor Labs ML 9841A au cours de la campagne.

Au cours des tests de gaz zéro et contrairement à celle de NO<sub>x</sub> et donc aussi de NO<sub>2</sub>, la valeur de NO atteint rapidement le domaine de la valeur attendue. Pour sa part, la valeur de NO<sub>x</sub> monte tout d'abord puis diminue peu à peu et se stabilise seulement après au moins une heure à un niveau plus élevé. À ce moment, si on ajoute du NO, la valeur de NO<sub>x</sub> descend immédiatement de manière nette et se stabilise jusqu'à la fin de l'adjonction de NO. Ensuite, elle augmente à nouveau pour atteindre son niveau précédent.

Il n'a pas été possible à ce jour de trouver une explication plausible à ce phénomène. D'une part, ce phénomène ne se produit pas sur le système de calibration de la station de mesure et, d'autre

part, ce comportement ne relève pas d'une contamination de l'air zéro de la station de contrôle car une telle contamination se serait aussi manifestée lors de l'adjonction de NO.



Ce comportement a été observé lors de tous les tests avec les analyseurs de type ML 9841A. Des différences n'ont été constatées que dans l'amplitude de la différence entre le test de l'air zéro et l'adjonction de NO. Lors des travaux pour la constitution de la licence Ecotech EC9841 ce comportement n'a pas été observé.

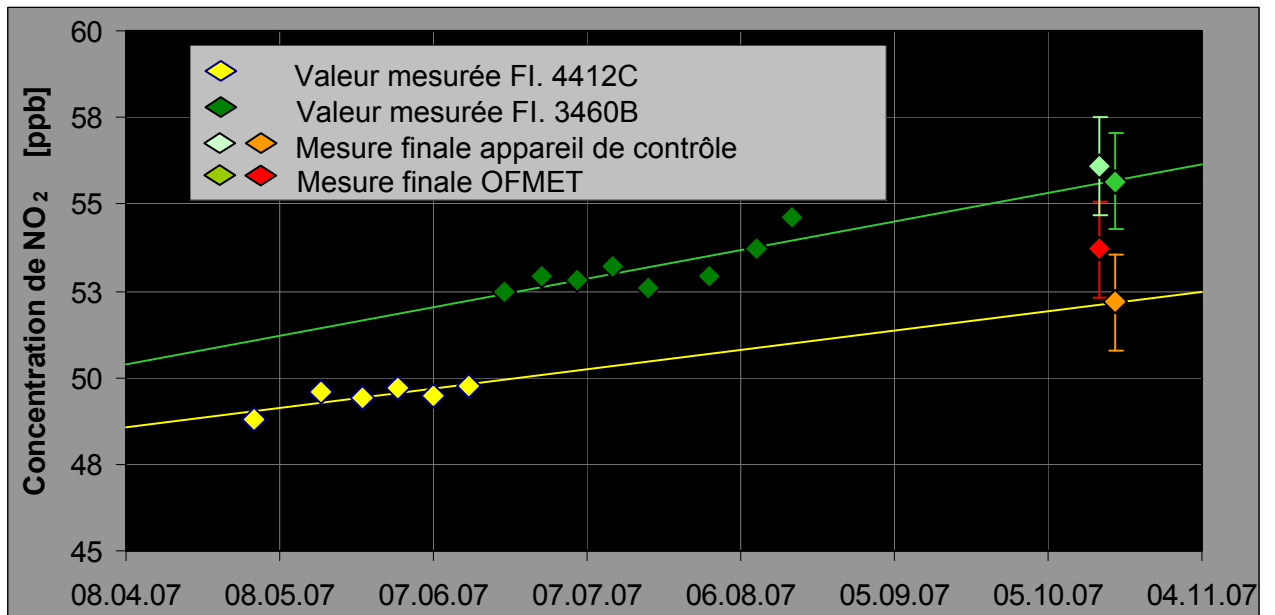
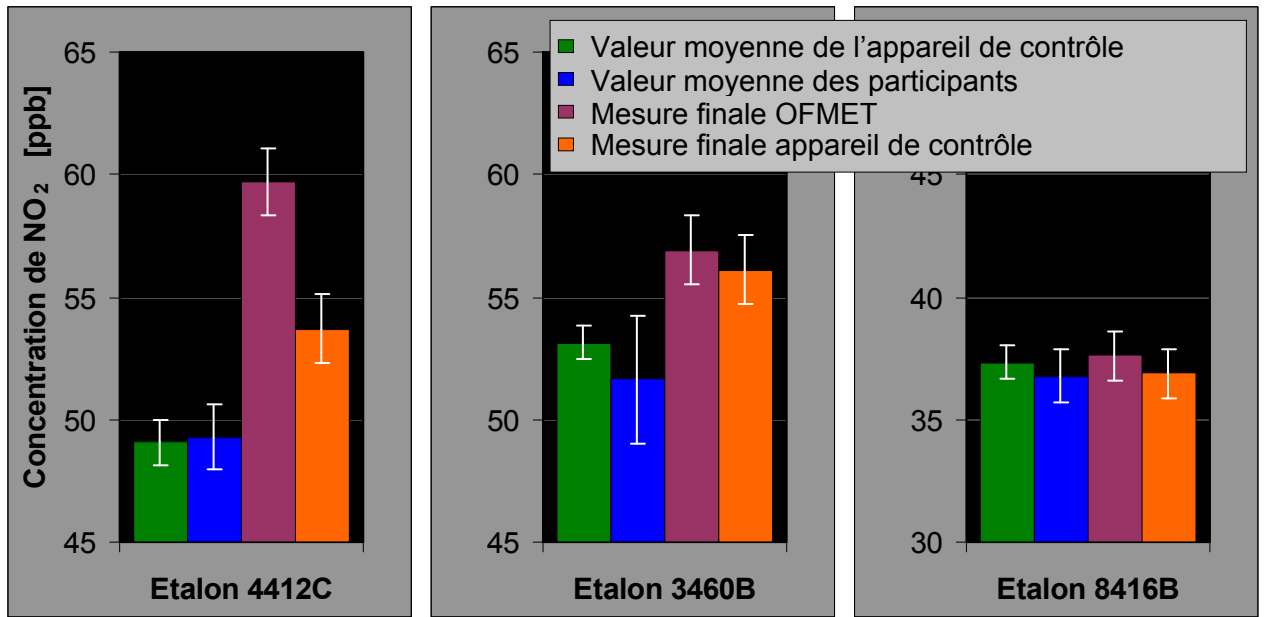
## 6.3 Essais de mélanges tests de dioxyde d'azote

Au cours des tests avec les deux premières bouteilles de mélanges de NO<sub>2</sub>, il a été constaté une augmentation de la concentration mesurée. Si l'on extrapole cette augmentation jusqu'au moment des mesures finales en un site on obtient, dans la limite des incertitudes, un accord avec les dites mesures finales.

L'origine de la montée progressive de la concentration de gaz étalon pourrait provenir du mode de fabrication des mélanges. Avant de fabriquer les mélanges et de les introduire dans les cylindres, ceux-ci sont remplis avec le gaz qui servira d'étalon puis ce gaz est remplacé par le mélange étalon. Il est probable que dans la première étape le gaz qui servira d'étalon se dépose sur les parois des bouteilles et qu'il est peu à peu relargué au fur et à mesure de l'utilisation du mélange.

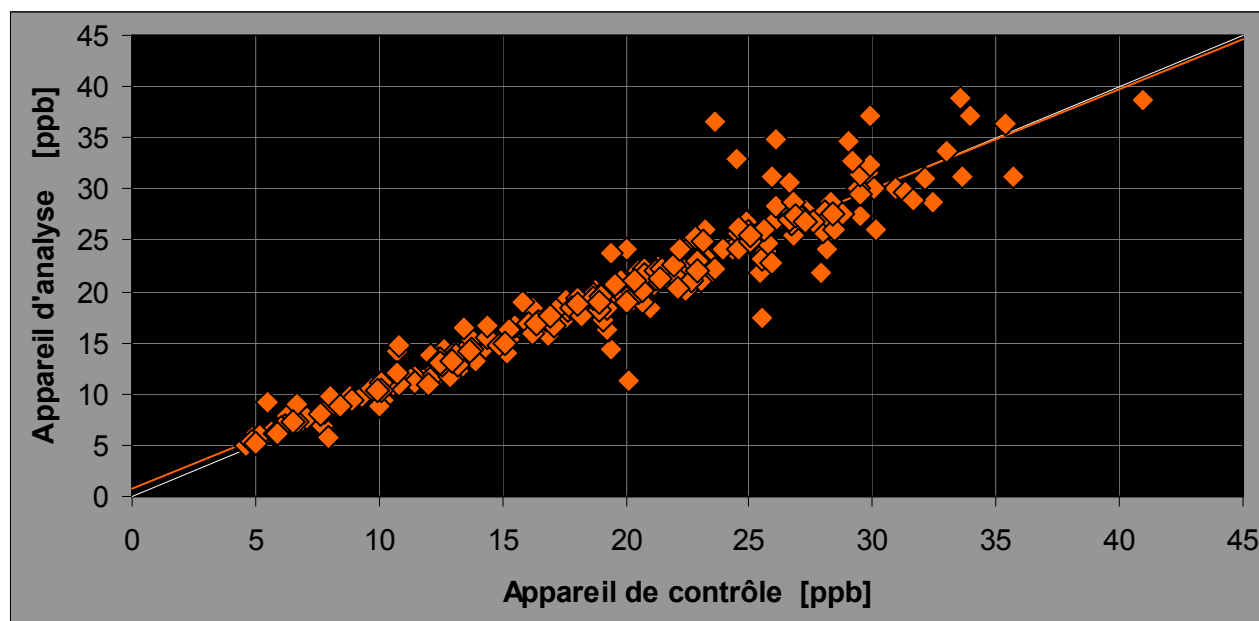
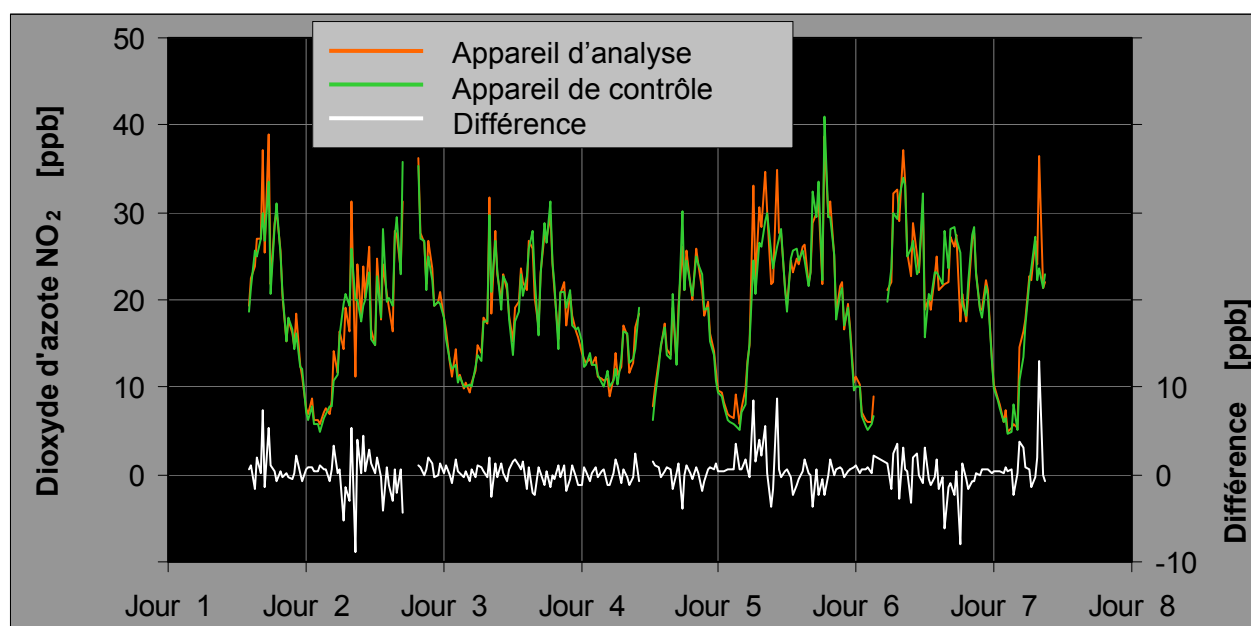
Par ailleurs, la différence des mesures finales du mélange 4412C est étonnante. La cause n'en est pas connue. On peut penser à une impureté du mélange, à laquelle, contrairement à l'appareil de contrôle, l'appareil du METAS réagirait. Des recherches sont en cours.

Compte tenu des difficultés rencontrées lors des tests avec le mélange de NO<sub>2</sub>, il serait utile de disposer à l'avenir d'une autre méthode pour les tests de NO<sub>2</sub>, par exemple un système mobile à perméation (en préparation au METAS).



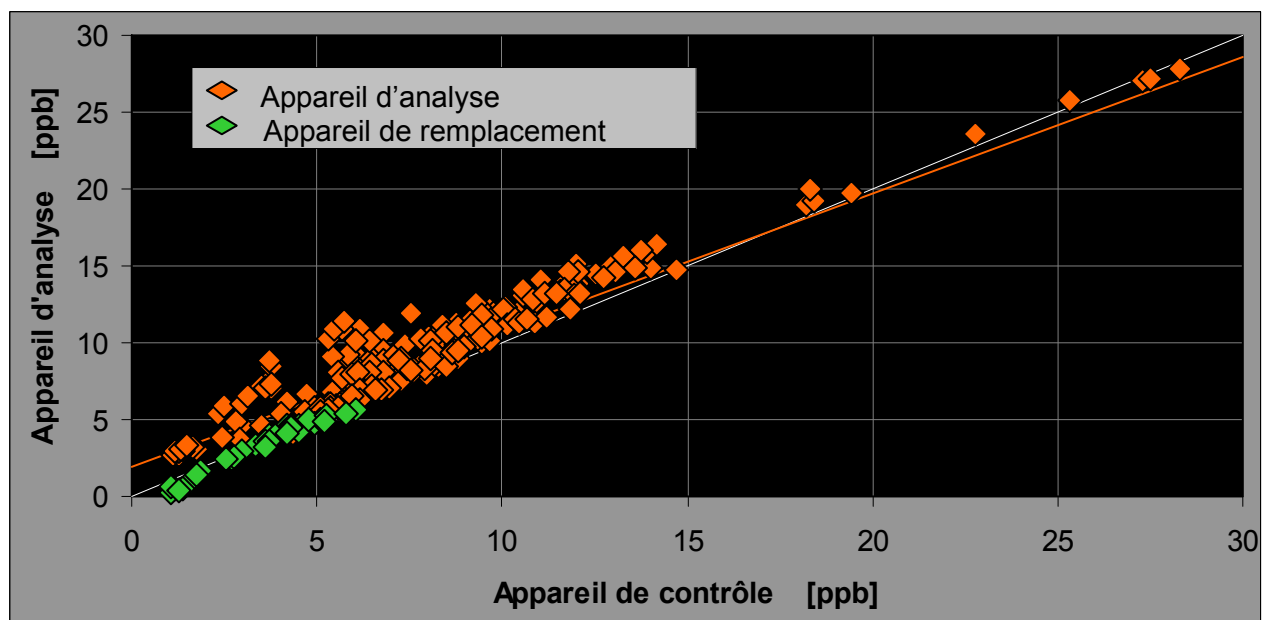
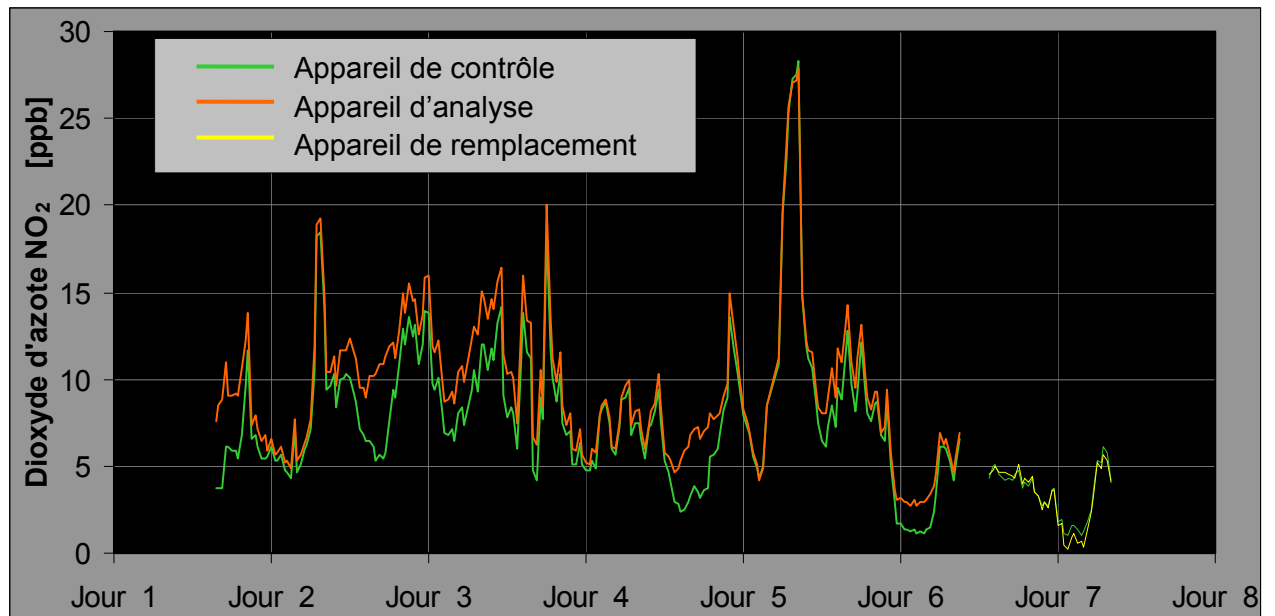
## 6.4 Différences dans la mesure du dioxyde d'azote

Les comparaisons des mesures entre étalon et appareil à tester (Teledyne API 200E) ont montré des différences étonnantes pour certains couples de données, conduisant à une dégradation sensible de la corrélation. Ces différences sont toujours apparues lors de pics de  $\text{NO}_x$ . La cause n'en est pas claire mais peut-être y a-t-il des différences de réaction lors des mesures de  $\text{NO}_x$  et de  $\text{NO}$ .



## 6.5 Panne d'un analyseur d'oxydes d'azote

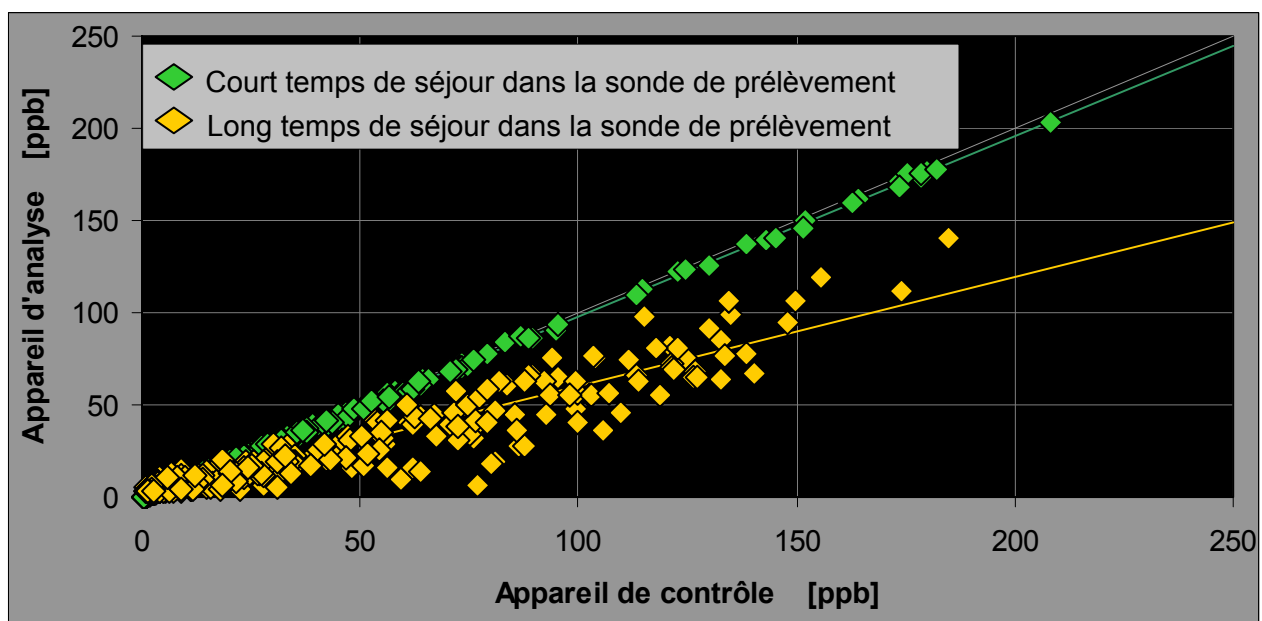
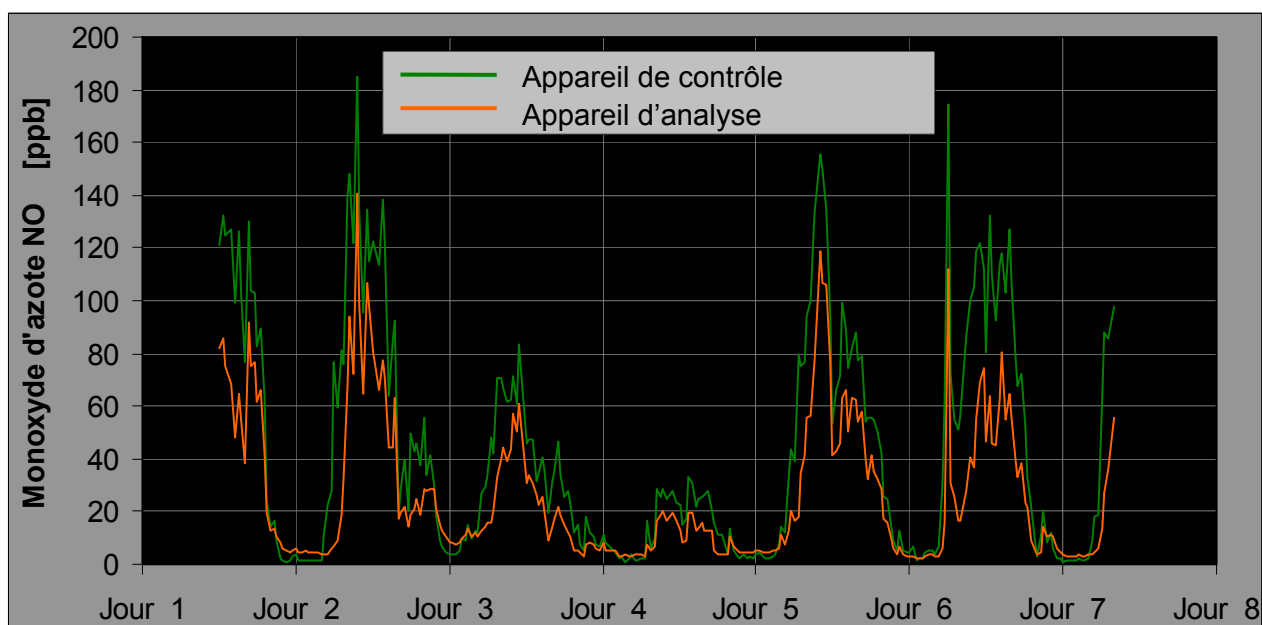
En ce qui concerne le  $\text{NO}_2$ , la comparaison a montré des différences de plus longue durée entre appareil de contrôle et appareil à tester (ML 9841A) lorsque la pollution était basse. L'appareil à tester se trouvait chaque fois distinctement plus haut que l'appareil de contrôle. Il s'agit là probablement d'un défaut de l'appareil car après remplacement de l'appareil à tester la corrélation s'est améliorée également en cas de faible pollution.



## 6.6 Conséquences de la panne d'une pompe de bypass de la sonde de prélèvement

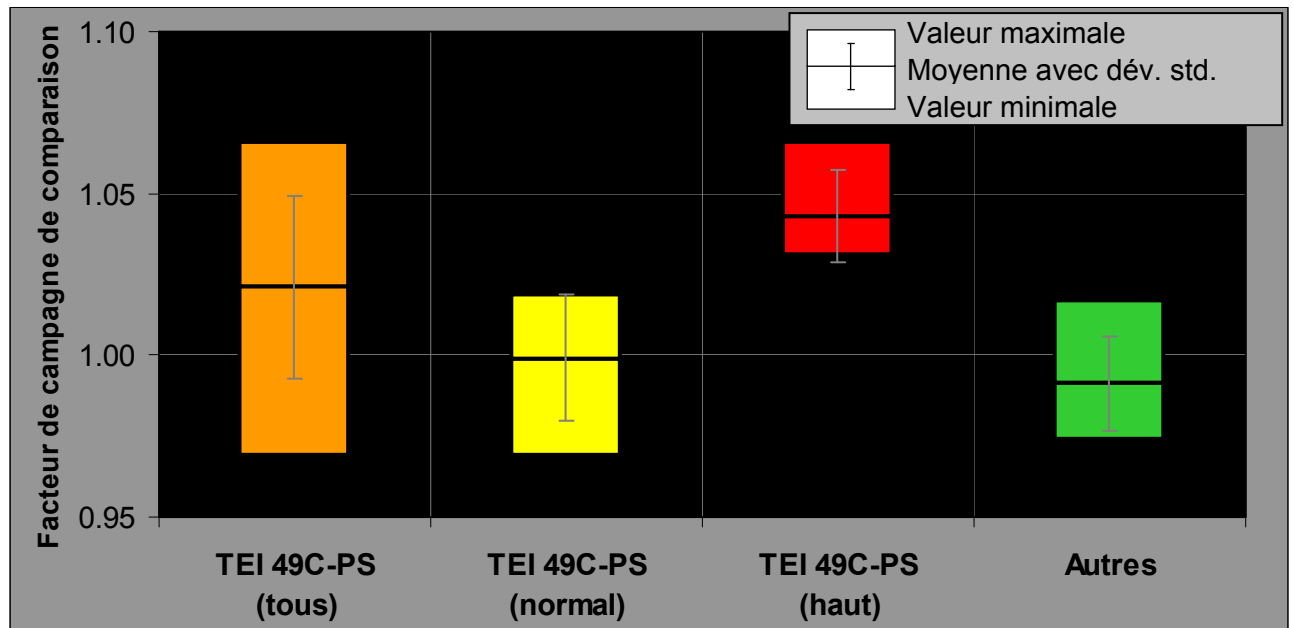
Dans les deux graphiques qui suivent on peut voir les conséquences classiques sur le NO d'un trop long séjour dans le dispositif de prélèvement de l'air à analyser. On observe un retard significatif du pic matinal, accompagné d'une transformation du monoxyde d'azote sous l'effet de l'ozone.

Dans le cas présent, cet effet a été produit par la panne de la pompe de bypass de la sonde de prélèvement. Bien que le système de prélèvement soit équipé d'un dispositif de surveillance du flux, la panne n'a pas été détectée car ledit dispositif avait été mal calibré. De plus, l'ozone n'était pas mesuré. Un suivi des données d'ozone aurait peut-être permis une identification plus rapide du problème.



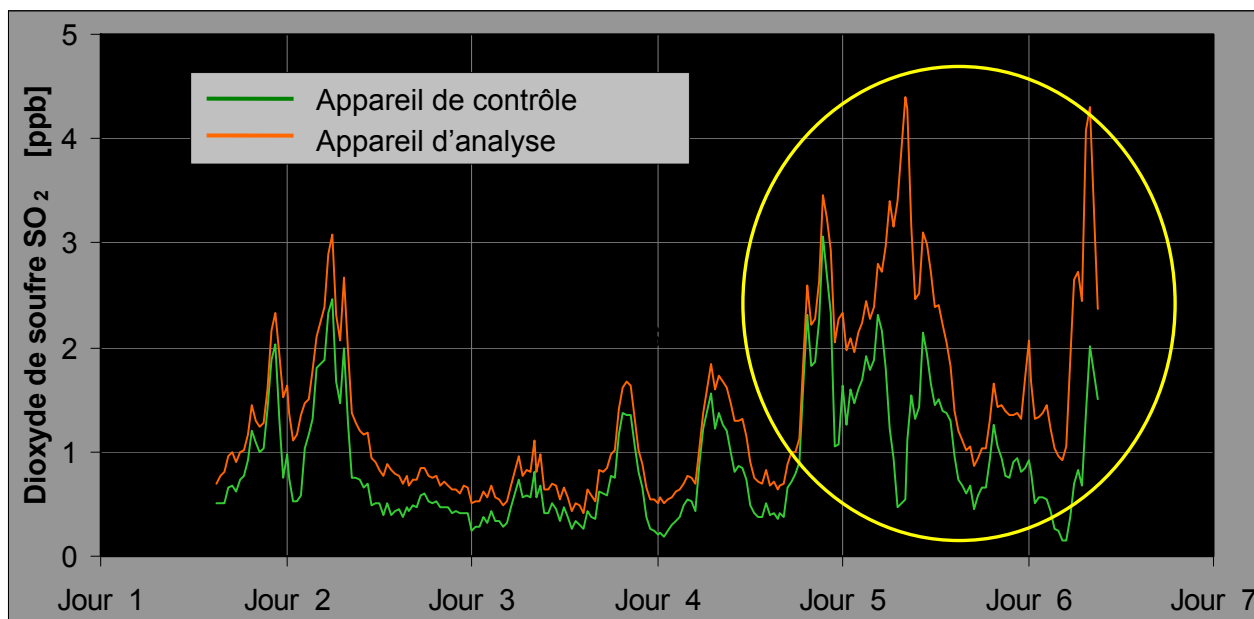
## 6.7 Facteur de campagne de comparaison et type d'étalon de travail ozone

Au cours des tests pour l'ozone, il est apparu que la moitié des appareils à tester qui avaient été étalonnés avec un appareil de type TEI 49C-PS présentaient un facteur nettement plus élevé que les autres appareils (indépendamment du type d'appareil). Ce phénomène existait aussi bien lors des tests avec des gaz que lors des mesures de l'air extérieur. On ne peut que spéculer sur les causes de ce phénomène qui devrait être élucidé par d'autres recherches. Une subdivision des facteurs (normaux < 1.025 et hauts > 1.025) le montre clairement.



## 6.8 Nettes différences lors des mesures de dioxyde de soufre

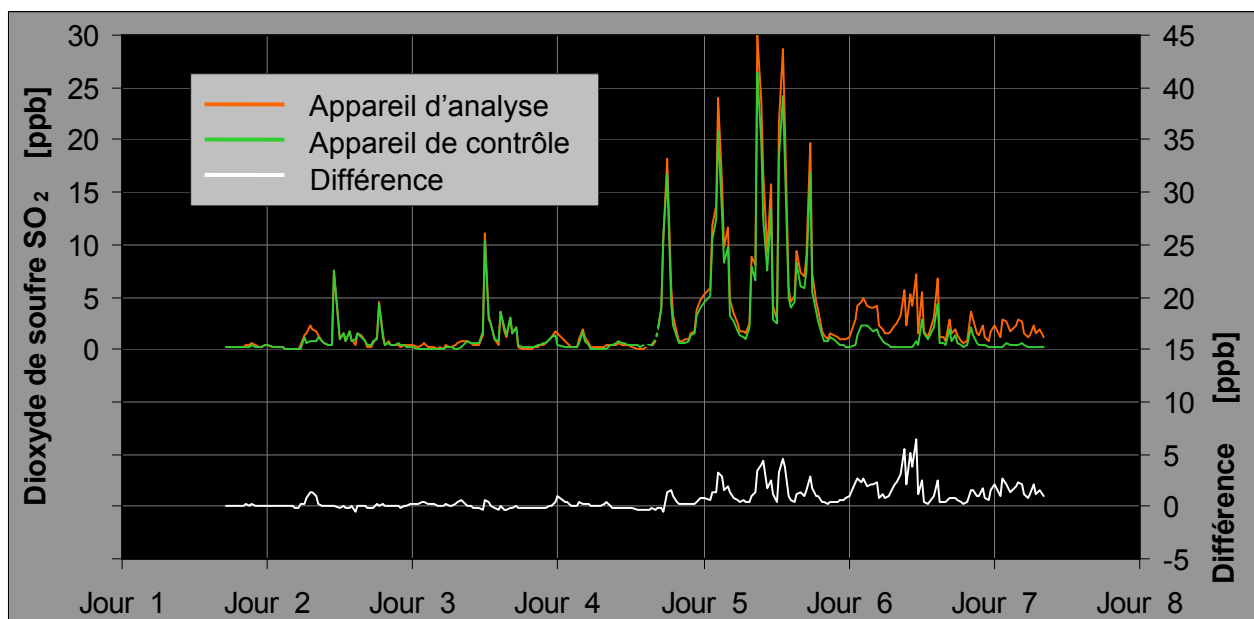
Indépendamment des valeurs systématiquement un peu plus élevées, les mesures de l'air extérieur ont révélés des domaines où l'appareil à tester (TEI 43C-TL) et l'appareil de contrôle ne donnent pas les mêmes résultats.



Ces différences ne peuvent être attribuées à une interférence de NO (prise en compte dans l'appareil de contrôle). Il s'agit là probablement d'autres interférences (COV, humidité) ou d'un dérangement de l'appareil. En raison des basses valeurs mesurées, cet effet est faible.

## 6.9 Dérive d'un appareil de mesure du dioxyde de soufre

Au cours des mesures de l'air extérieur, les différences entre l'appareil à tester (Teledyne API 100E) et l'appareil de contrôle ont augmenté. Le tracé de l'appareil à tester a dérivé vers le haut. De plus, le bruit de fond a augmenté. Cause possible : diminution et variations de l'intensité de la lampe UV.





## 7 Littérature

- [1] BAFU, Immissionsmessung von Luftfremdstoffen - Messempfehlungen - Vollzug Umwelt, VU-5003-D, Dokumentationsdienst BAFU, Bern, 2004
- [2] METAS, Kalibrierzertifikat Ozon Nr. 232-10227, Bundesamt für Metrologie, 2007
- [3] METAS, Kalibrierzertifikat Massenfluss Nr. 232-10245, Bundesamt für Metrologie, 2007
- [4] Carbagas, Kalibrierzertifikat NO Prüfgas Nr. 5098, SCS, Akkreditierungs-Nr. 009, 2007
- [5] Carbagas, Kalibrierzertifikat SO<sub>2</sub> Prüfgas Nr. 5050, SCS, Akkreditierungs-Nr. 009, 2007
- [6] METAS, Kalibrierzertifikat Schwefeldioxid Nr. 232-10291, Bundesamt für Metrologie, 2007
- [7] METAS, Kalibrierzertifikat Nr. 136-2488, Bundesamt für Metrologie, 2001
- [8] METAS, Technischer Bericht NO<sub>x</sub>-Messgerät Nr. 232-10278, Bundesamt für Metrologie, 2007
- [9] INFRAS, Ringversuche und Ringkalibrationen als Mittel der Qualitätssicherung, im Auftrag Cercl'Air/EMPA, Bericht Nr. B-383.10-4, 1993
- [10] Ökoscience Lufthygiene AG, Peter Maly, Ringkalibrationen in der Schweiz, Sommer 1992, im Auftrag BUWAL, Zürich/Chur, 1992
- [11] Ökoscience Lufthygiene AG, Peter Maly und Hanspeter Lötscher, Bericht Ringkontrolle 1994 in der Schweiz, im Auftrag BUWAL, Bericht Nr. 104472, Zürich/Chur, 1995
- [12] INFRAS, Ringversuch Immissionsmessungen 1996 in Bern, im Auftrag BUWAL, Zürich, 1997
- [13] Ökoscience Lufthygiene AG, Peter Maly et al., Ringkontrolle 1998 in der Schweiz, im Auftrag BUWAL, Zürich/Brugg/Chur, 1999
- [14] INFRAS, Ringversuch Immissionsmessungen 2000 in Basel, im Auftrag BUWAL, Zürich/Bern, 2000
- [15] R. Kull et al., Ringkontrolle 2003 in der Schweiz, im Auftrag Cercl'Air, Oftringen, 2004

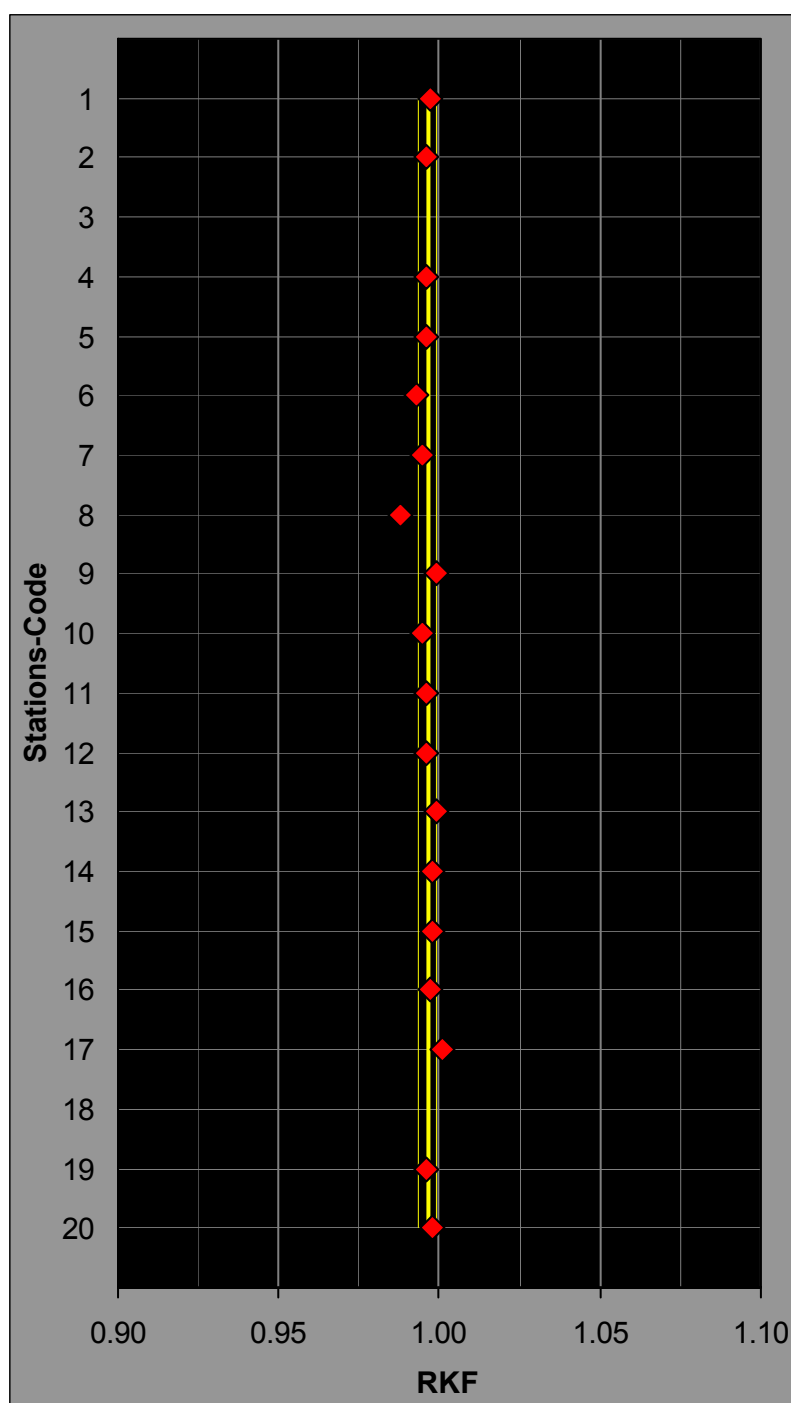
# Annexes

## Annexe 1 Facteurs de campagne des appareils de contrôle

Tâche simultanée sur appareils d'analyse et appareil de contrôle

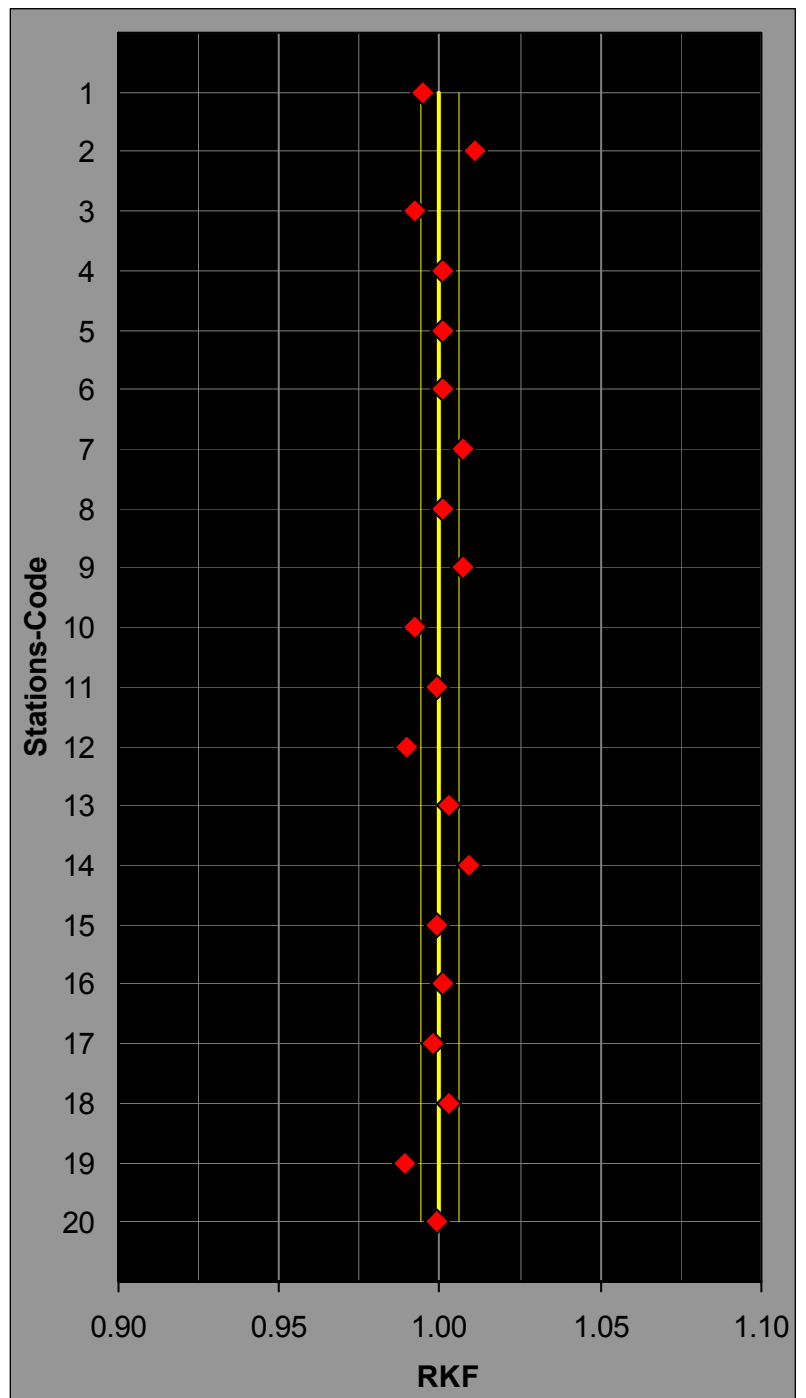
### Ozone

Code de Station	Point zéro [ppb]	RKF
1	-0.1	<b>0.997</b>
2	0.1	<b>0.996</b>
3		
4	-0.3	<b>0.996</b>
5	0.0	<b>0.996</b>
6	0.0	<b>0.993</b>
7	-0.9	<b>0.995</b>
8	0.0	<b>0.988</b>
9	0.1	<b>0.999</b>
10	0.2	<b>0.995</b>
11	0.0	<b>0.996</b>
12	-0.1	<b>0.996</b>
13	-0.1	<b>0.999</b>
14	0.1	<b>0.998</b>
15	0.1	<b>0.998</b>
16	0.0	<b>0.997</b>
17	-0.2	<b>1.001</b>
18		
19	0.1	<b>0.996</b>
20	0.3	<b>0.998</b>
Moyenne	0.0	<b>0.996</b>
Dév. std.	0.3	0.003



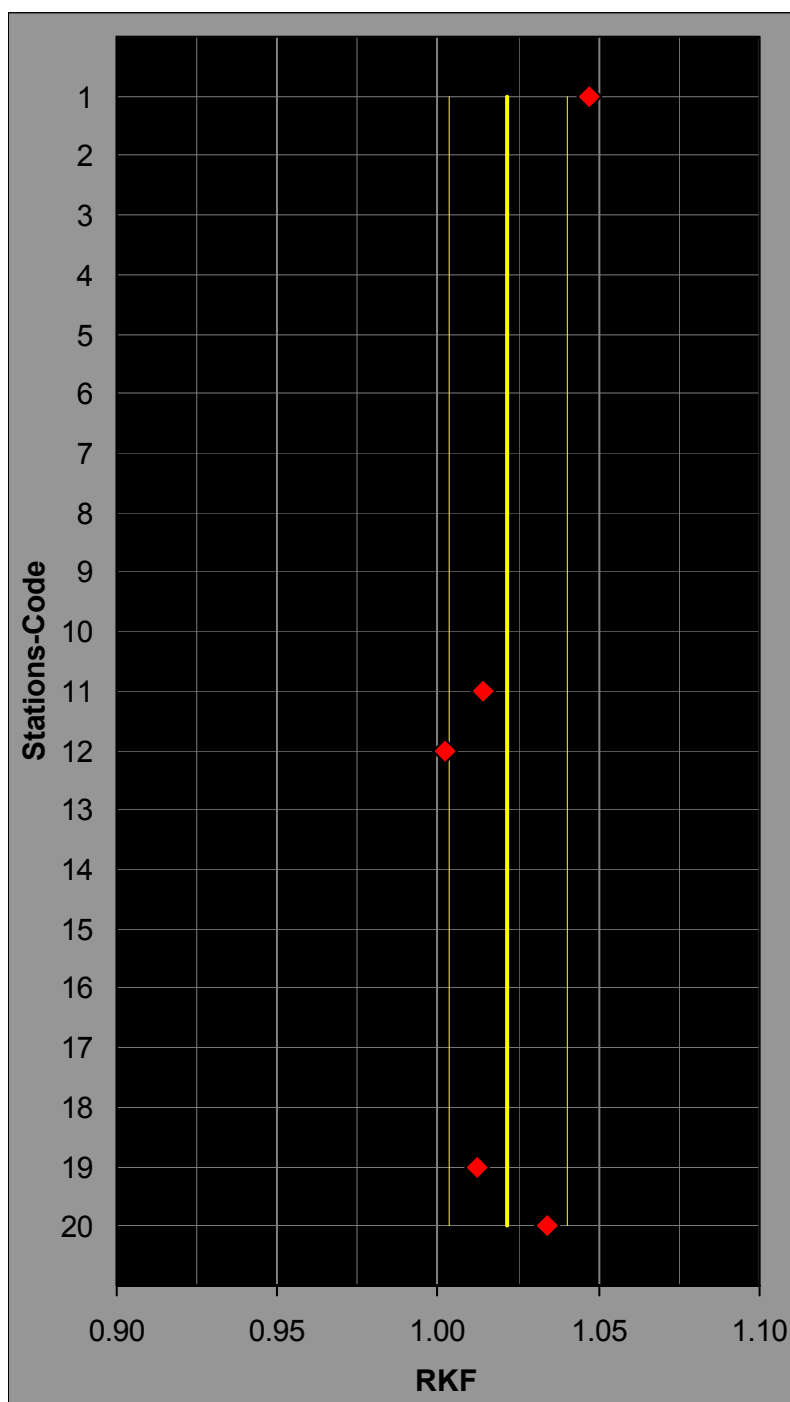
## Monoxyde d'azote

Code de Station	Point zéro [ppb]	RKF
1	0.3	<b>0.995</b>
2	0.8	<b>1.011</b>
3	0.4	<b>0.992</b>
4	0.5	<b>1.001</b>
5	0.4	<b>1.001</b>
6	0.3	<b>1.001</b>
7	0.2	<b>1.007</b>
8	0.3	<b>1.001</b>
9	0.7	<b>1.007</b>
10	0.4	<b>0.992</b>
11	0.5	<b>0.999</b>
12	0.4	<b>0.990</b>
13	0.7	<b>1.003</b>
14	-0.3	<b>1.009</b>
15	0.6	<b>0.999</b>
16	-0.1	<b>1.001</b>
17	0.4	<b>0.998</b>
18	0.6	<b>1.003</b>
19	0.7	<b>0.989</b>
20	0.7	<b>0.999</b>
Moyenne	0.4	<b>1.000</b>
Dév. std.	0.3	0.006



## Dioxyde de soufre

Code de Station	Point zéro [ppb]	RKF
1	-0.1	<b>1.047</b>
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		
11	0.0	<b>1.014</b>
12	-0.1	<b>1.002</b>
13		
14		
15		
16		
17		
18		
19	-0.1	<b>1.012</b>
20	0.0	<b>1.034</b>
Moyenne	-0.1	<b>1.022</b>
Dév. std.	0.1	0.018



## Annexe 2 Déviations standard de comparaison des appareils de contrôle

<b>Ozone O<sub>3</sub></b> <sup>21</sup>		<b>n=10, p=18</b>				
<b>Concentration attendue</b>	[ppb]	<b>0.0</b>	<b>26.4</b>	<b>52.8</b>	<b>77.6</b>	<b>101.4</b>
Incertitude	[ppb]	1.1	1.2	1.4	1.7	2.1
Incertitude relative		-	4.5%	2.7%	2.3%	2.1%
<b>Moyenne des appareils de contrôle</b>	[ppb]	<b>-0.1</b>	<b>26.2</b>	<b>52.5</b>	<b>77.3</b>	<b>101.1</b>
Valeur min		-0.9	26.0	52.0	76.6	100.3
Valeur max		0.3	26.4	52.7	77.6	101.7
Déviations standard de répétitivité s <sub>r</sub>	[ppb]	0.07	0.08	0.12	0.14	0.15
Déviations standard inter laboratoires s <sub>L</sub>	[ppb]	0.27	0.10	0.17	0.22	0.30
<b>Déviations standard de la comparaison s<sub>R</sub></b>	[ppb]	<b>0.28</b>	<b>0.13</b>	<b>0.20</b>	<b>0.27</b>	<b>0.33</b>
en % de la moyenne		-	0.5%	0.4%	0.3%	0.3%
<b>VB (95%)</b> (t·s <sub>R</sub> )	[ppb]	<b>0.58</b>	<b>0.28</b>	<b>0.43</b>	<b>0.56</b>	<b>0.70</b>
en % de la moyenne		-	1.1%	0.8%	0.7%	0.7%

<b>Oxydes d'azote</b>		<b>Monoxyde d'azote NO</b>			<b>Dioxyde d'azote NO<sub>2</sub></b>			
<b>n=10</b>		<b>p=20</b>			<b>p=20</b>	<b>p=6</b>	<b>p=8</b>	<b>p=6</b>
<b>Concentration attendue</b> [8]	[ppb]	<b>0.0</b>	<b>162.9</b>	<b>325.0</b>	<b>0.0</b>	<b>53.7</b>	<b>56.1</b>	<b>36.9</b>
<b>Moyenne de l'appareil de contrôle</b>	[ppb]	-	-	-	<b>0.0</b>	<b>49.1</b>	<b>53.1</b>	<b>37.3</b>
Incertitude	[ppb]	0.5	2.2	3.9	0.2	0.9	0.7	0.7
Incertitude relative		-	1.3%	1.2%	-	1.3%	1.8%	1.3%
<b>Moyenne des appareils de contrôle</b>	[ppb]	<b>0.5</b>	<b>163.7</b>	<b>324.6</b>	<b>0.0</b>	<b>49.1</b>	<b>53.1</b>	<b>37.3</b>
Valeur min		-0.1	161.9	321.0	-0.3	47.4	52.5	36.9
Valeur max		0.8	165.4	328.1	0.3	49.7	54.6	38.6
Déviations standard de répétitivité s <sub>r</sub>	[ppb]	0.05	0.10	0.25	0.21	0.12	0.13	0.06
Déviations standard inter laboratoires s <sub>L</sub>	[ppb]	0.22	1.02	1.98	0.15	0.89	0.69	0.68
<b>Déviations standard de la comparaison s<sub>R</sub></b>	[ppb]	<b>0.23</b>	<b>1.02</b>	<b>1.99</b>	<b>0.26</b>	<b>0.90</b>	<b>0.70</b>	<b>0.68</b>
en % de la moyenne		-	0.6%	0.6%	-	1.8%	1.3%	1.8%
<b>VB (95%)</b> (t·s <sub>R</sub> )	[ppb]	<b>0.47</b>	<b>2.14</b>	<b>4.16</b>	<b>0.55</b>	<b>2.20</b>	<b>1.62</b>	<b>1.67</b>
en % de la moyenne		-	1.3%	1.3%	-	4.5%	3.0%	4.5%

<sup>21</sup> En raison de légères variations de la concentration attendue selon les stations de mesure, les données ont été normées sur la moyenne des concentrations attendues de toute la campagne.

<b>Dioxyde de soufre SO<sub>2</sub></b>		<b>n=10, p=5</b>		
<b>Concentration attendue</b>	<b>[ppb]</b>	<b>0.0</b>	<b>15.6</b>	<b>31.3</b>
Incertitude	[ppb]	0.1	0.5	1.1
Incertitude relative		-	3.5%	3.5%
<b>Moyenne des appareils de contrôle</b>	<b>[ppb]</b>	<b>-0.1</b>	<b>15.6</b>	<b>32.1</b>
Valeur min		-0.2	15.3	31.5
Valeur max		0.0	16.1	32.9
Déviati on standard de répétitivité s <sub>r</sub>	[ppb]	0.00	0.04	0.04
Déviati on standard inter laboratoires s <sub>L</sub>	[ppb]	0.08	0.31	0.57
<b>Déviati on standard de la comparaison s<sub>R</sub></b>	<b>[ppb]</b>	<b>0.08</b>	<b>0.32</b>	<b>0.57</b>
en % de la moyenne		-	2.0%	1.8%
<b>VB (95%)</b> (t·s <sub>R</sub> )		<b>0.22</b>	<b>0.81</b>	<b>1.47</b>
en % de la moyenne		-	5.2%	4.6%



