





## PREAMBULE

### **Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air**

**Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques du Ministère de l'Ecologie, du Développement et de l'Aménagement Durables sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique aux AASQA.**

**L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.**

**LABORATOIRE NATIONAL DE METROLOGIE  
ET D'ESSAIS**

**DIVISION Métrologie chimique et biomédical**

**Rédaction de guides pratiques de  
calcul d'incertitudes**

**Béatrice LALERE  
Tatiana MACE**

*Convention : 0000652*

*Novembre 2007*

**ECOLE DES MINES DE DOUAI**

**DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT**

**Rédaction de guides pratiques de  
calcul d'incertitudes**

**Hervé PLAISANCE  
Nadine LOCOGE**

*Convention : 000653*

*Novembre 2007*

**INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL  
ET DES RISQUES**

**DIRECTION DES RISQUES CHRONIQUES  
Unité Qualité de l'Air**

**Rédaction de guides pratiques de  
calcul d'incertitudes**

**Laura CHIAPPINI  
Cécile RAVENTOS**

*Programme LCSQA 2007*

*Novembre 2007*



# **GUIDE PRATIQUE D'UTILISATION**

## **POUR L'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE DE MESURE DES CONCENTRATIONS EN POLLUANTS DANS L'AIR AMBIANT**

**Partie 4 : Estimation des incertitudes sur les mesurages de  
dioxyde d'azote réalisés sur site par tube à diffusion suivis  
d'une analyse spectrophotométrique en laboratoire**

Projet d'Octobre 2007

Version 8

Ce document comporte 36 pages.

**OCTOBRE 2007**

# Table des matières

|                                                                                                          |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>TABLE DES MATIERES .....</b>                                                                          | <b>2</b>  |
| <b>1 VERIFICATION DES PERFORMANCES TECHNIQUES .....</b>                                                  | <b>3</b>  |
| <b>2 DEFINITIONS .....</b>                                                                               | <b>3</b>  |
| <b>3 DESCRIPTION DE LA METHODE DE MESURE .....</b>                                                       | <b>4</b>  |
| <b>4 DEFINITION DU MESURANDE .....</b>                                                                   | <b>4</b>  |
| <b>5 ANALYSE DU PROCESSUS DE MESURE : METHODE DES « 5 M » - RECHERCHE DES<br/>CAUSES D'ERREURS .....</b> | <b>4</b>  |
| <b>6 MODELE MATHEMATIQUE.....</b>                                                                        | <b>7</b>  |
| <b>7 DETERMINATION DES INCERTITUDES-TYPES RELATIVES.....</b>                                             | <b>10</b> |
| <b>8 CALCUL DE L'INCERTITUDE-TYPE COMPOSEE.....</b>                                                      | <b>17</b> |
| <b>9 EXPRESSION FINALE DU RESULTAT.....</b>                                                              | <b>20</b> |
| <b>ANNEXE A INFLUENCE DE LA MASSE DES BLANCS.....</b>                                                    | <b>21</b> |
| <b>ANNEXE B ESTIMATION DE L'INCERTITUDE-TYPE SUR LE DEBIT D'ECHANTILLONNAGE .</b>                        | <b>23</b> |
| <b>ANNEXE C APPLICATION NUMERIQUE (DONNEES AASQA).....</b>                                               | <b>25</b> |
| <b>ANNEXE D BIBLIOGRAPHIE.....</b>                                                                       | <b>36</b> |



## Introduction

La partie 4 du guide, relative à l'estimation des incertitudes, sur les mesurages de dioxyde d'azote réalisés sur site par la méthode manuelle du tube à diffusion suivie d'une analyse spectrophotométrique en laboratoire, s'applique aux échantillonneurs de type « Palmes ».

Cette estimation a été réalisée en s'appuyant sur les documents suivants :

- le guide "Echantillonneurs passifs pour le dioxyde d'azote" rédigé et co-édité par l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME), le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) et la Fédération ATMO regroupant les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) : ce guide sera intitulé "Guide échantillonneurs passifs NO<sub>2</sub>" dans l'ensemble de la partie 4 [1],
- la norme française NF X 43-009 "Teneur de l'air atmosphérique en dioxyde d'azote (Méthode de Griess-Saltzman)" [2],
- la norme française NF X 43-015 "Teneur de l'air atmosphérique en dioxyde d'azote : Méthode de dosage par piégeage sur filtre imprégné de triéthanolamine" [3].

## 1 Vérification des performances techniques

Certaines performances analytiques doivent être respectées, comme décrit dans le "Guide échantillonneurs passifs NO<sub>2</sub>".

- Pour chaque série de tubes analysés dans la même journée, il est indispensable de vérifier la réponse du spectrophotomètre en mesurant l'absorbance d'une des solutions étalons et en la comparant à l'absorbance obtenue initialement lors de l'étalonnage, ou de refaire complètement la courbe d'étalonnage (Cf. paragraphe 21.9 du "Guide échantillonneurs passifs NO<sub>2</sub>").
- La traçabilité des mesurages au système international doit être assurée. (ex : raccordement des mesurages physiques avec une solution spectrométrique de référence ; raccordement des masses étalons pour la vérification des balances ou raccordement des volumes ....).

## 2 Définitions

Les définitions générales sont explicitées dans la partie 1 du guide.

Ci-après sont uniquement citées les définitions spécifiques au domaine traité dans la présente partie du guide.

### 2.1 Echantillonneur ou préleveur ou tube par diffusion

Dispositif capable de prélever des échantillons de gaz ou vapeurs de l'atmosphère à une vitesse contrôlée par un processus physique tel que la diffusion gazeuse à travers une couche d'air statique ou un matériau poreux et/ou la perméation à travers une membrane, mais qui ne fait pas appel au déplacement actif de l'air à travers l'échantillonneur, le terme « actif » impliquant un déplacement de l'air par pompage

## 2.2 Efficacité d'extraction

Rapport entre la masse du constituant mesurée par spectrophotométrie et la masse échantillonnée

## 3 Description de la méthode de mesure

Le mesurage de la concentration du dioxyde d'azote est réalisé par le piégeage du dioxyde d'azote à l'aide d'un échantillonneur passif suivie d'une extraction et d'une analyse par spectrophotométrie.

Le dioxyde d'azote prélevé dans l'air ambiant est piégé sur un échantillonneur passif contenant de la triéthanolamine (TEA). L'analyse du dioxyde d'azote, sous forme d'ions nitrites, est ensuite réalisée par spectrophotométrie après complexation avec un colorant. La courbe d'étalonnage du spectrophotomètre est réalisée par échantillonneurs chargés d'ajouts dosés de solutions étalons ou par injection de solutions de nitrite étalons.

Le principe repose sur l'application de la 1<sup>ière</sup> loi de Fick. Cette dernière met en relation la masse de dioxyde d'azote échantillonné sur la surface de piégeage avec la concentration ambiante moyenne de ce composé pendant la durée de prélèvement.

L'évaluation générale de l'incertitude est présentée pour des préleveurs passifs de type Palmes.

## 4 Définition du mesurande

Le mesurande est la **concentration massique correspondant à une quantité de dioxyde d'azote échantillonné sur la surface de piégeage d'un tube passif**, mesurée sur n'importe quel site (suivant les recommandations du "Guide échantillonneurs passifs NO<sub>2</sub>") pour les temps de prélèvement et les gammes de mesure indiquées dans le tableau ci-après.

Conformément aux recommandations du "Guide échantillonneurs passifs NO<sub>2</sub>", les tubes doivent être placés dans des boîtes de protection.

| Mesurande       | Gamme de mesure            | Temps de prélèvement |
|-----------------|----------------------------|----------------------|
| NO <sub>2</sub> | 10 - 120 µg/m <sup>3</sup> | 14 jours             |

**Tableau 1 : Gamme de mesure couramment utilisée pour les échantillonneurs passifs**

Le mesurande est exprimé en µg/m<sup>3</sup> aux conditions standard (20°C et 101,325 kPa).

NOTE La méthode d'établissement du budget d'incertitude est valable sur l'ensemble du domaine de concentration. Cependant, l'application numérique développée dans le document est établie au niveau de 20 µg/m<sup>3</sup>. Pour d'autres valeurs de la gamme de mesure, il faudra le cas échéant recalculer certaines incertitudes-types.

## 5 Analyse du processus de mesure : Méthode des « 5 M » - recherche des causes d'erreurs

La technique des « 5 M », décrite au paragraphe 3.3.2 de la partie 1 du guide, permet à partir d'une très bonne connaissance du processus de mesure, de répertorier toutes les causes possibles d'incertitude.

## 5.1 Les moyens

Les « moyens » ayant une influence sur le mesurage sont décrits ci-après :

- L'absorbant, correspondant au support solide (grille d'imprégnation), imprégné de triéthanolamine:
  - Préparation des supports : nettoyage
  - Préparation de la solution d'imprégnation
  - Imprégnation des supports : risque de contamination, problème d'homogénéité
  - Efficacité d'absorption (réversibilité du piégeage pendant la période de prélèvement ...)
  - Efficacité d'extraction (lors de l'analyse : extraction des nitrites)
  - Efficacité de la réaction colorimétrique
- La préparation des étalons utilisés pour réaliser la droite d'étalonnage du spectrophotomètre :
  - Pureté des étalons et des solvants utilisés
  - Méthode de préparation (gravimétrie ou volumétrie )
  - Développement de la coloration des réactifs
- Le volume de solution de coloration pour l'échantillon (préparation de l'échantillon)

## 5.2 La méthode

L'influence de la « méthode » de mesure mise en œuvre, est liée aux échantillonneurs :

- Avant prélèvement :
  - Conditionnement des échantillonneurs : blanc de l'échantillonneur
  - Stockage et transport : risque de contamination lors du stockage au laboratoire et lors du transport entre le laboratoire et le site de prélèvement
- Lors du prélèvement :
  - Coefficient de diffusion
  - Longueur de l'échantillonneur
  - Rayon de l'échantillonneur
  - Temps de prélèvement
  - Corrections de température et de pression atmosphérique : les moyennes des valeurs de température et de pression atmosphérique sur la période de prélèvement sont utilisées pour ramener la concentration aux conditions standard
- Après prélèvement :
  - Transport : risque de perte et de contamination

- Stockage : manque de stabilité de l'échantillonneur, risque de contamination...
- Lors de l'analyse de l'échantillon :
  - Linéarité
  - Répétabilité
  - Justesse
  - Stabilité de l'échantillon
  - Dérive entre l'étalonnage et la fin de l'analyse

### 5.3 Le milieu

Le terme « milieu » comprend les facteurs environnementaux et les effets de matrice qui sont susceptibles d'avoir une influence sur le coefficient et le parcours de diffusion, ainsi que sur l'efficacité de piégeage du support absorbant, à savoir :

- La température
- L'hygrométrie
- La pression
- La vitesse d'air
- Les interférents

### 5.4 La matière

L'influence de la « matière » sur le mesurage est liée à :

- L'effet de charge qui se produit à des concentrations élevées
- L'effet de moyennage ou phénomène transitoire : le niveau de concentration en polluant est susceptible de varier de manière importante et rapide au cours de l'échantillonnage. Par conséquent, il est nécessaire de déterminer si l'échantillonneur donne une réponse parfaitement intégrée ou s'il est influencé par les variations de concentration [4]

### 5.5 Main d'œuvre

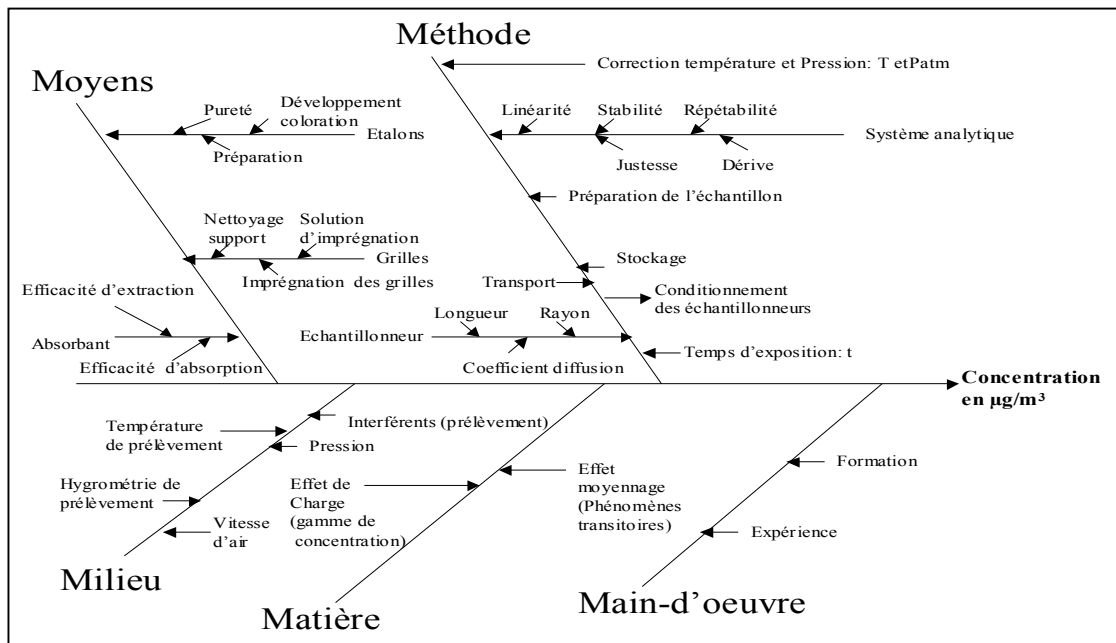
L'influence de la main d'œuvre est liée à :

- A la préparation des échantillonneurs
- A la préparation des étalons

Ces deux sources d'incertitudes sont prises en compte dans certaines caractéristiques de performance telles que la répétabilité, la linéarité ...

### 5.6 Synthèse

Un diagramme des 5M qui récapitule les facteurs d'influence est présenté ci-dessous :



**Figure 1 : Diagramme des 5M**

Dans le diagramme des 5M, est répertorié le maximum de sources d'incertitude. Toutefois, il est à noter que certaines d'entre elles ne pourront pas être évaluées et seront notées comme étant "non évaluées".

## 6 Modèle mathématique

### 6.1 Modèle mathématique utilisé pour calculer la concentration massique de NO<sub>2</sub> aux conditions standard

Le modèle mathématique utilisé pour le calcul de la concentration massique de NO<sub>2</sub> par échantillonneurs passifs aux conditions standard est donné par la formule suivante :

$$C_{std} = \frac{m_{mesurée} - m_{blanc}}{D_{éch} \times t \times d} \times \frac{101,3}{P_{atm}} \times \frac{T}{293} \times X_{Efficacité\ d'absorption} \quad (1)$$

Avec :

- $C_{std}$  la concentration massique de NO<sub>2</sub> aux conditions standard de température et de pression 20°C et 101,325 kPa (µg/m<sup>3</sup>),
- $m_{mesurée}$  la masse mesurée de NO<sub>2</sub> (µg),
- $m_{blanc}$  la masse de NO<sub>2</sub> résiduelle sur un échantillonneur témoin (sans qu'il y ait eu prélèvement) (µg),
- $D_{éch}$  le débit d'échantillonnage aux conditions réelles de température et de pression du site ( $\bar{T}$ ,  $\bar{P}_{atm}$ ) (ml/h),
- $t$  le temps de prélèvement (h),
- $d$  l'efficacité d'extraction (%),

- $P_{atm}$  la pression atmosphérique moyenne lors du prélèvement (kPa),
- $T$  la température moyenne lors du prélèvement (K),
- $X_{Efficacité\ d'absorption}$  le facteur de correction lié à l'efficacité d'absorption.

Le facteur de correction est égal à 1, car aucune correction n'a été appliquée ; néanmoins, ce facteur doit être conservé dans l'expression du modèle mathématique, car il présente des incertitudes-types non négligeables qui sont décrites dans les chapitres suivants.

L'annexe A détaille les résultats obtenus en prenant en compte une valeur de masse du blanc égale à zéro, une valeur de masse du blanc égale à la limite de détection de la méthode d'échantillonnage passif et une valeur de masse du blanc égale à la valeur maximum de blanc issue des campagnes de mesures menées de 2004 à 2006 par les associations agréées de surveillance de la qualité de l'air (AASQA). Ces résultats montrent qu'il n'existe pas de différence significative lorsque les blancs sont inférieurs aux limites de détection estimées par les droites d'étalonnage. En conséquence, si les blancs sont inférieurs à la limite de détection, la masse du blanc peut être négligée. Sinon, il est nécessaire d'analyser le processus, afin de vérifier que ce blanc plus élevé n'est pas causé par une contamination ou un autre problème d'analyse.

En tenant compte des résultats obtenus dans l'annexe A, l'équation (1) devient :

$$C_{std} = \frac{m_{mesurée}}{D_{éch} \times t \times d} \times \frac{101,3}{P_{atm}} \times \frac{T}{293} \times X_{Efficacité\ d'absorption} \quad (2)$$

Chaque composante de l'équation (2) ( $m_{mesurée}$  ...) a une incertitude qui est liée à plusieurs paramètres d'influence regroupés comme indiqué dans le diagramme des 5 M, représenté en figure 2. Ce regroupement permet en outre de simplifier l'évaluation de l'incertitude.

En effet, le facteur environnement ( $X_{Environnement}$ ) regroupe différents paramètres d'influence tels que la température, l'hygrométrie par exemple et l'efficacité d'absorption. De même, la masse mesurée regroupe différents paramètres analytiques tels que la linéarité, la stabilité ...

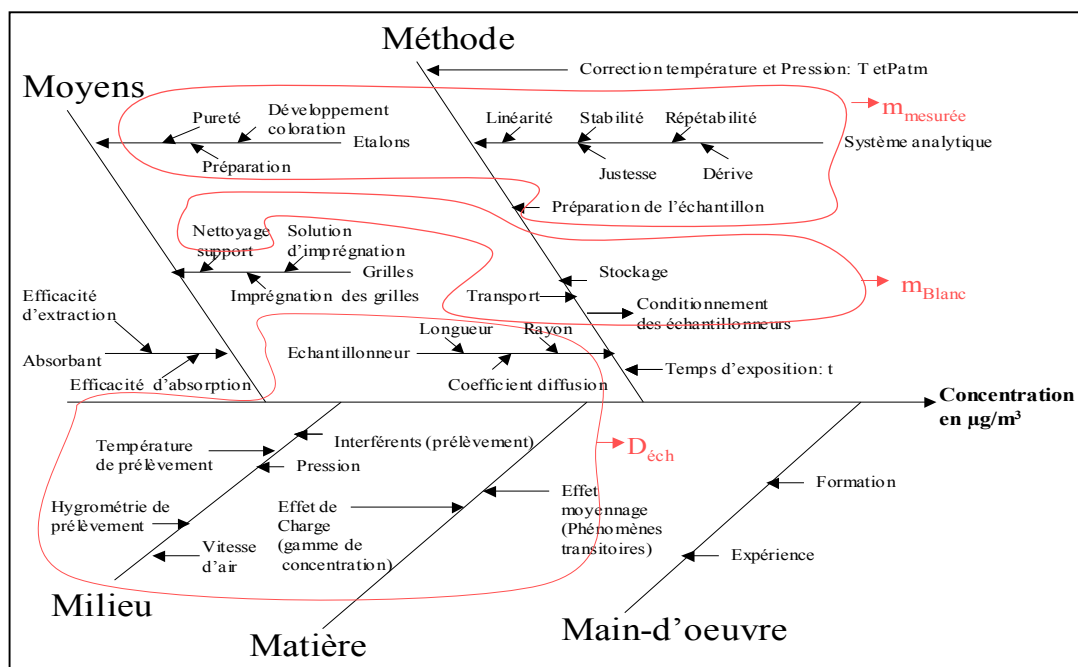


Figure 2 : Diagramme des 5M simplifié

Ce diagramme montre que la masse mesurée  $m_{mesurée}$  et le débit d'échantillonnage  $D_{éch}$  font l'objet de modèles mathématiques qui sont décrits dans les deux chapitres ci-après.

## 6.2 Modèle mathématique utilisé pour calculer la masse mesurée de NO<sub>2</sub>

Le modèle mathématique pour la masse mesurée de NO<sub>2</sub> est le suivant :

$$m_{mesurée} = C_{reg} \times V_{3ml} \times X_{Répé Anal} \times X_{Etalon} \times X_{Dérive} \times X_{Stabilité} \quad (3)$$

Avec :

- $m_{mesurée}$  la masse mesurée de NO<sub>2</sub> (µg),
- $C_{reg}$  la concentration de l'échantillon déduite de la courbe d'étalonnage (µg/ml),
- $V_{3ml}$  le volume de la solution colorimétrique utilisée pour l'échantillonneur (ml),
- $X_{Répé Anal}$  le facteur de correction lié à la répétabilité analytique,
- $X_{Etalon}$  le facteur de correction lié aux étalons,
- $X_{Dérive}$  le facteur de correction lié à la dérive du détecteur entre l'étalonnage et la fin de l'analyse,
- $X_{Stabilité}$  le facteur de correction lié à la stabilité de l'échantillonneur.

Les facteurs de correction sont tous égaux à 1, car aucune correction n'a été appliquée ; néanmoins, ces facteurs doivent être conservés dans l'expression du modèle mathématique de la masse mesurée, car ils présentent des incertitudes-types non négligeables qui vont être décrites dans les chapitres suivants.

## 6.3 Modèle mathématique utilisé pour calculer le débit d'échantillonnage

Le modèle mathématique utilisé pour calculer le débit d'échantillonnage modélisé d'Hirschfeld est le suivant :

$$D_{éch} = D \times X_{Environnement} \quad (4)$$

$$\text{Où : } D = \frac{D_{NO_2} \times \pi \times r^2}{Z} \times \frac{T^{3/2}}{294,1^{3/2}} \times X_{Modèle}$$

Avec :

- $D_{éch}$  le débit d'échantillonnage (ml/h),
- $D$  le débit d'échantillonnage modélisé d'Hirschfeld (ml/h),
- $X_{Environnement}$  le facteur de correction lié à l'environnement comprenant l'effet température, hygrométrie, vitesse d'air, interférents et de moyennage (phénomènes transitoires, rétrodiffusion...),
- $D_{NO_2}$  le coefficient de diffusion du NO<sub>2</sub> (cm<sup>2</sup>/h),
- $r$  le rayon du tube (cm),

- $Z$  la longueur du tube (cm),
- $\bar{T}$  la température moyenne lors du prélèvement (K),
- $X_{Modèle}$  le facteur de correction lié au modèle de Hirschfeldler.

Les facteurs de correction sont égaux à 1, car aucune correction n'a été appliquée ; néanmoins, ces facteurs doivent être conservés dans l'expression du modèle mathématique du débit d'échantillonnage, car ils présentent des incertitudes-types non négligeables qui sont décrites dans les chapitres suivants.

## 7 Détermination des incertitudes-types relatives

### 7.1 Incertitude-type relative sur la masse mesurée de NO<sub>2</sub> ( $m_{mesurée}$ )

L'incertitude-type relative sur la masse mesurée de NO<sub>2</sub> regroupe les incertitudes-types relatives aux facteurs de correction suivants : linéarité ( $C_{reg}$ ), la masse de la solution ( $V_{3ml}$ ), répétabilité ( $X_{Répétabilité}$ ), étalons ( $X_{Etalons}$ ), justesse ( $X_{Justesse}$ ), dérive ( $X_{Dérive}$ ), stabilité de l'échantillon ( $X_{Stabilité}$ ).

#### 7.1.1 Incertitude-type relative de linéarité ( $C_{reg}$ )

L'incertitude-type relative de linéarité conduit à :

$$\frac{u(C_{reg})}{C_{reg}} = \frac{|C_{reg} - C_{Etalon}|}{C_{reg}} \Big|_{MAX} \times \frac{1}{\sqrt{3}} \quad (5)$$

Avec :

- $u(C_{reg})$  l'incertitude-type de linéarité (µg/ml),
- $C_{reg}$  la concentration de NO<sub>2</sub> modélisée à partir de la courbe d'étalonnage (µg/ml),
- $C_{Etalon}$  la concentration de NO<sub>2</sub> présent dans l'étalon (µg/ml).

#### 7.1.2 Incertitude-type sur le volume du réactif colorimétrique ( $V_{3ml}$ )

L'étalonnage d'un appareil volumétrique à piston est influencé par deux sources d'incertitude :

- L'incertitude due au processus de distribution, lui-même lié à l'appareil (donnée par le fournisseur),
- L'incertitude de mesure sur le volume distribué qui peut être certifiée par le fournisseur en suivant la norme NF EN ISO 8655-4 « Appareils volumétriques à piston : Partie 6 : Méthodes gravimétriques pour la détermination de l'erreur de mesure » - Avril 2003.

L'incertitude-type sur le volume du réactif colorimétrique est ensuite obtenue en ajoutant les 2 variances décrites ci-dessus.

NOTE Suivant les pratiques de laboratoire mises en œuvre, il est possible de prélever un volume de réactif colorimétrique au lieu d'une masse de réactif colorimétrique. Dans ce cas, le volume  $V_{3ml}$  sera remplacé par une masse soit  $m_{3ml}$  (cf. Tableau en page 33).

#### 7.1.3 Incertitude-type relative de répétabilité analytique ( $X_{Répé Anal}$ )

L'incertitude-type relative de répétabilité analytique est donnée par la formule suivante :



$$\frac{u(X_{Répé Anal})}{X_{Répé Anal}} = \frac{1}{X_{Répé Anal}} \times \frac{s(m)}{m} = \frac{s(m)}{m} \quad (6)$$

Avec :

- $u(X_{Répé Anal})$  l'incertitude-type de répétabilité analytique,
- $X_{Répé Anal}$  le facteur de correction de répétabilité analytique qui est égal à 1,
- $s(m)$  l'écart-type de répétabilité analytique sur la masse de nitrite ( $\mu\text{g}$ ),
- $m$  la masse de nitrite ( $\mu\text{g}$ ).

NOTE L'incertitude-type de répétabilité analytique peut être déterminée par une analyse répétée d'une solution de concentration connue en nitrites.

#### 7.1.4 Incertitude-type relative due aux étalons ( $X_{étalon}$ )

L'étalonnage de la méthode de mesure peut être réalisé selon trois modes indépendants :

- Etablissement de la courbe de réponse du spectrophotomètre avec des solutions titrées de nitrite de sodium ;
- Etablissement de la courbe de réponse du spectrophotomètre réalisée avec des échantillonneurs chargés d'ajouts dosés de solutions titrées de nitrite de sodium sur des supports imprégnés vierges ;
- Exposition d'échantillonneurs à des atmosphères contrôlées de  $\text{NO}_2$  générées dans une chambre d'exposition.

Un exemple d'estimation de l'incertitude-type relative due aux étalons a été développé en prenant en compte la 2<sup>ème</sup> méthode décrite ci-dessus, à savoir l'établissement de la courbe de réponse du spectrophotomètre avec des **échantillonneurs chargés d'ajouts dosés de solutions titrées de nitrite de sodium**.

La procédure de fabrication de l'étalon est la suivante (Cf. paragraphe 2.1.7 du "Guide échantillonneurs passifs  $\text{NO}_2$ ") :

- Etape 1 : Préparation d'une solution mère à 1,504 g/l de nitrite de sodium ( $C_{mère}$ )
  - Pesée de 0,1504 g de nitrite de sodium solide en grain
  - Dilution dans 100 ml d'eau déminéralisée
- Etape 2 : Exemple de préparation d'une solution fille pour réaliser la gamme d'étalonnage ( $C_{fille}$ )
  - Prélever 8 ml de la solution mère
  - Diluer les 8 ml dans 10 ml d'eau déminéralisée
- Etape 3 : Dopage des grilles ( $V_{fille}$ )
  - Prélever 3  $\mu\text{l}$  de la solution fille
  - Injecter la solution fille sur les grilles de l'échantillonneur

La concentration de la solution fille est donc :

$$C_{\text{fille}} = \frac{V_{\text{prélevésol mère}} \times C_{\text{mère}}}{V_{\text{dilutionso fille}}} = \frac{V_{\text{prélevésol mère}} \times m_{\text{massesolmère}} \times P \times \left( \frac{M_{\text{Azote}} + 2 \times M_{\text{Oxygène}}}{M_{\text{Sodium}} + M_{\text{Azote}} + 2 \times M_{\text{Oxygène}}} \right)}{V_{\text{dilutionso mère}} \times V_{\text{dilutionso fille}}} \quad (7)$$

Avec :

- $C_{\text{fille}}$  la concentration de NO<sub>2</sub> de la solution fille (g/ml),
- $V_{\text{prélevésolmère}}$  le volume prélevé de la solution mère pour réaliser la solution fille (ml),
- $C_{\text{mère}}$  la concentration de NO<sub>2</sub> de la solution mère (g/ml),
- $V_{\text{dilutionsofille}}$  le volume de dilution de la solution fille (ml),
- $m_{\text{massesolmère}}$  la masse de la solution mère (g),
- $P$  la pureté de la solution mère,
- $M_{\text{azote}}$  la masse molaire de l'azote (g/mol),
- $M_{\text{oxygène}}$  la masse molaire de l'oxygène (g/mol),
- $M_{\text{sodium}}$  la masse molaire du sodium (g/mol),
- $V_{\text{dilutionso mère}}$  le volume de dilution de la solution mère (ml).

Note Cette formule ne tient compte que des ions nitrite présents dans le sel.

L'incertitude-type composée sur la concentration de NO<sub>2</sub> de la solution fille est obtenue en appliquant la loi de propagation des incertitudes à l'équation (7).

Le même raisonnement est ensuite appliqué pour les autres solutions filles préparées pour réaliser la gamme d'étalonnage.

L'incertitude-type relative due aux étalons est prise comme étant égale à l'incertitude-type relative la plus élevée obtenue pour l'ensemble des solutions filles.

#### 7.1.4.1 Incertitude-type relative sur le volume prélevé de la solution mère ( $V_{\text{prélevésolmère}}$ )

L'étalonnage d'un appareil volumétrique à piston est influencé par deux sources d'incertitude :

- L'incertitude due au processus de distribution, lui-même lié à l'appareil (donnée par le fournisseur),
- L'incertitude de mesure sur le volume distribué qui peut être certifiée par le fournisseur en suivant la norme NF EN ISO 8655-4 « Appareils volumétriques à piston : Partie 6 : Méthodes gravimétriques pour la détermination de l'erreur de mesure » - Avril 2003.

L'incertitude-type sur le volume prélevé de la solution mère est ensuite obtenue en ajoutant les 2 variances décrites ci-dessus.

#### 7.1.4.2 Incertitude-type relative sur la masse de la solution mère ( $m_{\text{massesolmère}}$ )

Lorsque la masse de la solution mère est déterminée, deux sources d'incertitude doivent être prises en compte : l'incertitude-type due à l'étalonnage de la balance et l'incertitude sur la lecture réalisée avec la balance (répétabilité, résolution).

#### 7.1.4.3 Incertitude-type relative sur la pureté de la solution mère ( $P$ )

L'incertitude-type relative sur la pureté de la solution mère est calculée en utilisant une loi uniforme :

$$\frac{u(P)}{P} = \frac{100 - P}{\sqrt{3} \times P} \quad (8)$$

Avec :

- $u(P)$  l'incertitude-type sur la pureté de la solution mère (en %),
- $P$  la pureté de la solution mère (en %).

#### 7.1.4.4 Incertitude-type relative sur les masses molaires ( $M_{\text{Azote}}$ , $M_{\text{Oxygène}}$ et $M_{\text{Sodium}}$ )

Les incertitudes-types relatives sur les masses molaires sont considérées comme négligeables.

#### 7.1.4.5 Incertitude-type relative sur les volumes de dilution ( $V_{\text{dilutionsolfille}}$ et $V_{\text{dilutionsolmère}}$ )

Un exemple d'estimation de l'incertitude-type sur les volumes de dilution est développé ci-après.

Des fioles jaugées sont utilisées pour réaliser les dilutions successives.

La variance sur le volume est fonction de l'incertitude sur le volume certifié de la fiole, de l'incertitude due à la variation du remplissage de la fiole jusqu'à la marque et de l'incertitude sur les mesurages de températures de la fiole et de la solution qui sont différentes de la température à laquelle la fiole a été étalonnée.

- La variance d'étalonnage est celle fournie par le fabricant qui indique sur un volume de 20 ml, une incertitude de 0,04 ml, mesurée à une température de 20°C (Classe A). La variance est évaluée en supposant que la distribution est triangulaire, d'où :

$$u^2_{\text{Etalonnage}} = \left( \frac{0,04}{\sqrt{3}} \right)^2$$

- La variance de répétabilité sur le remplissage de la fiole est déterminée en réalisant une série de 10 expériences de remplissage des flacons. L'écart-type de ces 10 pesées, ramené en volume, est de 0,04 ml.
- La variance sur la température : d'après le fabricant, la fiole a été étalonnée à une température de 20°C, alors que la température du laboratoire varie entre 18 et 22°C. La dilatation du volume du liquide est nettement plus importante que celle de la fiole, aussi il convient de considérer uniquement la première. La variance est calculée en supposant une distribution uniforme pour la variation des températures, c'est à dire :

$$u^2_{\text{température}} = \left( \frac{V \times \gamma \times a}{\sqrt{3}} \right)^2 = \left( \frac{20 \times 2 \times 2,1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} \right)^2 \quad (9)$$

Avec :

- $u_{température}$  l'incertitude-type due à l'effet de la température sur le volume prélevé (ml),
- $V$  le volume théorique de la fiole (ml),
- $\gamma$  le coefficient de dilatation d'un volume d'eau soit  $2,1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}$ ,
- $a$  la demi-étendue de température ( $^\circ\text{C}$ ).

Les trois contributions sont combinées pour estimer la variance sur le volume, comme présenté ci-après :

$$u^2(V) = (u_{\text{Etalonnage}})^2 + (u_{\text{remplissage}})^2 + (u_{\text{température}})^2 \quad (10)$$

$$\text{Soit } \frac{u(V)}{V} = \frac{\sqrt{(u_{\text{Etalonnage}})^2 + (u_{\text{remplissage}})^2 + (u_{\text{température}})^2}}{V} \times 100 \quad (11)$$

#### 7.1.4.6 Incertitude-type relative sur le volume prélevé pour le dopage de l'échantillonneur ( $V_{\text{fiole}}$ )

L'étalonnage d'un appareil volumétrique à piston est influencé par deux sources d'incertitude :

- L'incertitude due au processus de distribution lui-même liée à l'appareil (donnée par le fournisseur),
- L'incertitude de mesure sur le volume distribué qui peut être certifiée par le fournisseur en suivant la norme NF EN ISO 8655-4 « Appareils volumétriques à piston : Partie 6 : Méthodes gravimétriques pour la détermination de l'erreur de mesure » - Avril 2003.

L'incertitude-type sur le volume prélevé pour le dopage de l'échantillonneur est ensuite obtenue en ajoutant les 2 variances décrites ci-dessus.

Les conclusions du "Guide échantillonneurs passifs  $\text{NO}_2$ " sur les échantillonneurs ont montré que l'influence du volume prélevé pour doper l'échantillonneur est négligeable.

#### 7.1.5 Incertitude-type relative due à la dérive ( $X_{\text{Dérive}}$ )

L'incertitude-type relative due à la dérive entre l'étalonnage et la fin des analyses, peut être évaluée à partir d'une erreur maximale tolérée, déterminée par l'utilisateur (carte de contrôle par exemple) :

$$\frac{u(X_{\text{Dérive}})}{X_{\text{Dérive}}} = \frac{1}{X_{\text{Dérive}}} \times \left[ \frac{EMT}{\sqrt{3} \times 100} \right] = \frac{EMT}{\sqrt{3} \times 100} \quad (12)$$

Avec :

- $u(X_{\text{Dérive}})$  l'incertitude-type due à la dérive,
- $X_{\text{Dérive}}$  le facteur de correction due à la dérive qui est égal à 1,
- $EMT$  l'erreur maximale tolérée fixée par l'utilisateur (en %).

### 7.1.6 Incertitude-type relative due à la stabilité ( $X_{Stabilité}$ )

Le "Guide échantillonneurs passifs NO<sub>2</sub>" indique que le temps de développement de la coloration qui dépend de la température est au minimum de 1 heure et qu'un temps de 2 heures permet d'assurer un développement complet.

Par conséquent, si les préconisations du "Guide échantillonneurs passifs NO<sub>2</sub>" sont respectées, l'incertitude-type relative due au développement de la coloration peut être considérée comme négligeable.

## 7.2 Incertitude-type relative sur le débit d'échantillonnage ( $D_{éch}$ )

### 7.2.1 Incertitude-type relative de répétabilité

L'incertitude-type relative de répétabilité sur le débit d'échantillonnage a été estimée à partir des résultats des essais d'intercomparaison menés par le JRC [5] [7] (cf. Annexe B).

### 7.2.2 Incertitude-type relative due à l'effet environnement ( $X_{Environnement}$ )

L'incertitude-type relative due à l'effet environnement sur le débit d'échantillonnage a été estimée à partir des résultats des essais d'intercomparaison menés par le JRC [5] [7] (cf. Annexe B).

### 7.2.3 Incertitude-type relative sur le modèle ( $X_{Modèle}$ )

Le coefficient de diffusion du NO<sub>2</sub> varie légèrement avec la température.

Un modèle théorique proposé par Hirschfeldler pour déterminer le coefficient de diffusion d'un composé dans l'air montre cette dépendance.

Afin de tenir compte de cette influence de la température sur le coefficient de diffusion du NO<sub>2</sub> et par conséquent sur le débit d'échantillonnage, le modèle proposé par Hirschfeldler a été utilisé conformément au "Guide échantillonneurs passifs NO<sub>2</sub>" (Cf. paragraphe 2.3.5).

Cependant, dans l'état actuel des connaissances, l'incertitude-type associée à ce modèle n'a pas pu être évaluée.

## 7.3 Incertitude-type relative sur le temps de prélèvement ( $t$ )

Compte-tenu du temps de pose et de ramassage par rapport au temps de prélèvement, l'incertitude-type sur le temps de prélèvement peut être considérée comme négligeable.

## 7.4 Incertitude-type relative sur l'efficacité d'extraction ( $d$ )

Des matériaux de référence type CERMATAIR [6] [8] peuvent être utilisés pour estimer l'incertitude sur l'efficacité d'extraction.

Dans ce cas, l'incertitude-type relative due à l'efficacité d'extraction est évaluée de la façon suivante :

$$\frac{u(d)}{d} = \sqrt{\frac{u^2(m_{crm}) + s^2(m_d) + \frac{|m_{crm} - m_d|^2}{3}}{m_{crm}^2}} \quad (13)$$

Avec :

—  $u(d)$  l'incertitude-type sur l'efficacité d'extraction,

- $d$  l'efficacité d'extraction,
- $u(m_{crm})$  l'incertitude-type du matériau de référence ( $\mu\text{g}$ ),
- $s(m_d)$  l'écart type des masses de  $\text{NO}_2$  mesurées pour le matériau de référence ( $\mu\text{g}$ ),
- $m_{crm}$  la masse certifiée de  $\text{NO}_2$  présent dans le matériau de référence ( $\mu\text{g}$ )
- $m_d$  la moyenne des masses de  $\text{NO}_2$  mesurées pour le matériau de référence ( $\mu\text{g}$ ).

NOTE Ces essais permettent également d'évaluer la justesse de la méthode d'analyse.

### 7.5 Incertitude-type relative sur la pression moyenne de prélèvement ( $\overline{P_{atm}}$ )

L'incertitude-type relative sur la pression moyenne de prélèvement est évaluée en utilisant la formule suivante :

$$\frac{u(\overline{P_{atm}})}{\overline{P_{atm}}} = \frac{1}{\overline{P_{atm}}} \sqrt{(u_{\text{Etalonnage}})^2 + \frac{(P_{\max} - P_{\min})^2}{12} + (u_{\text{représentativité}})^2} \quad (14)$$

Avec :

- $u(\overline{P_{atm}})$  l'incertitude-type sur la moyenne des valeurs de pression atmosphérique enregistrées durant le prélèvement, sur le site (kPa),
- $\overline{P_{atm}}$  la moyenne des valeurs de pression atmosphérique enregistrées durant le prélèvement, sur le site (kPa),
- $u_{\text{Etalonnage}}$  l'incertitude-type d'étalonnage de l'appareil utilisé pour mesurer la pression (kPa),
- $P_{\max}$  et  $P_{\min}$  les valeurs respectivement maximale et minimale des pressions enregistrées durant le prélèvement sur le site (kPa),
- $u_{\text{représentativité}}$  l'incertitude-type due à la représentativité du mesurage de la pression (kPa).

NOTE Dans le cas où un capteur de pression spécifique au prélèvement n'est pas disponible, une incertitude-type due à la représentativité du mesurage de la pression pourra être ajoutée : cette composante prend en compte l'écart de pression entre le site de prélèvement et le site de mesure de la pression. En première approximation, les incertitudes-types dues à la représentativité du mesurage de la pression pourront être négligées.

### 7.6 Incertitude-type relative sur la température moyenne de prélèvement ( $\overline{T}$ )

L'incertitude-type relative sur la température moyenne de prélèvement est évaluée en utilisant la formule suivante :

$$\frac{u(\overline{T})}{\overline{T}} = \frac{1}{\overline{T}} \sqrt{(u_{\text{Etalonnage}})^2 + \frac{(T_{\max} - T_{\min})^2}{12} + (u_{\text{représentativité}})^2} \quad (15)$$

Avec :

- $u(\overline{T})$  l'incertitude-type la moyenne des valeurs de température enregistrées durant le prélèvement, sur le site (K),

- $\bar{T}$  la moyenne des valeurs de température enregistrées durant le prélèvement, sur le site (K),
- $u_{\text{Etalonnage}}$  l'incertitude-type d'étalonnage de l'appareil utilisé pour mesurer la température (K),
- $T_{\text{max}}$  et  $T_{\text{min}}$  les valeurs respectivement maximale et minimale des températures enregistrées durant le prélèvement sur le site (K),
- $u_{\text{représentativité}}$  l'incertitude-type due à la représentativité du mesurage de la température (K).

NOTE Dans le cas où un capteur de température spécifique au prélèvement n'est pas disponible, une incertitude-type due à la représentativité du mesurage de la température pourra être ajoutée : cette composante prend en compte l'écart de température entre le site de prélèvement et le site de mesure de la température. En première approximation, les incertitudes-types dues à la représentativité du mesurage de la température pourront être négligées.

### 7.7 Incertitude-type relative sur le facteur de correction lié à l'efficacité d'absorption ( $X_{\text{Efficacité d'absorption}}$ )

Dans l'état actuel des connaissances, cette incertitude-type peut être considérée comme négligeable, car la probabilité pour que les ions nitrites  $\text{NO}_2^-$  se retransforment en  $\text{NO}_2$  est très faible.

## 8 Calcul de l'incertitude-type composée

### 8.1 Incertitude-type composée sur la concentration massique de $\text{NO}_2$ aux conditions standard ( $C_{\text{std}}$ )

Comme vu au chapitre 6.1, le modèle mathématique utilisé pour calculer la concentration massique de  $\text{NO}_2$  aux conditions standard ( $C_{\text{std}}$ ) est le suivant :

$$C_{\text{std}} = \frac{m_{\text{mesurée}}}{D_{\text{éch}} \times t \times d} \times \frac{101,3}{P_{\text{atm}}} \times \frac{\bar{T}}{293} \times X_{\text{Efficacité d'absorption}}$$

L'application de la loi de propagation des incertitudes relatives à l'équation précédente, comme décrit dans la partie 1, conduit à :

$$\frac{u^2(C_{\text{std}})}{C_{\text{std}}^2} = \frac{u^2(m_{\text{mesurée}})}{m_{\text{mesurée}}^2} + \frac{u^2(D_{\text{éch}})}{D_{\text{éch}}^2} + \frac{u^2(t)}{t^2} + \frac{u^2(d)}{d^2} + \frac{u^2(P_{\text{atm}})}{(P_{\text{atm}})^2} + \frac{u^2(\bar{T})}{\bar{T}^2} + \frac{u^2(X_{\text{Efficacité d'absorption}})}{X_{\text{Efficacité d'absorption}}^2} \quad (16)$$

Avec :

- $u(C_{\text{std}})$  l'incertitude-type composée sur la concentration massique de  $\text{NO}_2$  aux conditions standard de température et de pression 20°C et 101,325 kPa ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ),
- $C_{\text{std}}$  la concentration massique de  $\text{NO}_2$  aux conditions standard de température et de pression 20°C et 101,325 kPa ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ),
- $u(m_{\text{mesurée}})$  l'incertitude-type sur la masse mesurée de  $\text{NO}_2$  ( $\mu\text{g}$ ),
- $m_{\text{mesurée}}$  la masse mesurée de  $\text{NO}_2$  ( $\mu\text{g}$ ),

- $u(D_{éch})$  l'incertitude-type sur le débit d'échantillonnage aux conditions réelles de température et pression du site ( $\bar{T}$ ,  $\bar{P}_{atm}$ ) (ml/h),
- $D_{éch}$  le débit d'échantillonnage aux conditions réelles de température et pression du site ( $\bar{T}$ ,  $\bar{P}_{atm}$ ) (ml/h),
- $u(t)$  l'incertitude-type sur le temps de prélèvement (h),
- $t$  le temps de prélèvement (h),
- $u(d)$  l'incertitude-type sur l'efficacité d'extraction,
- $d$  l'efficacité d'extraction,
- $u(\bar{P}_{atm})$  l'incertitude-type sur la moyenne des valeurs de pression atmosphérique enregistrées durant le prélèvement, sur le site (kPa),
- $\bar{P}_{atm}$  la moyenne des valeurs de pression atmosphérique enregistrées durant le prélèvement, sur le site (kPa),
- $u(\bar{T})$  l'incertitude-type sur la moyenne des valeurs de température enregistrées durant le prélèvement, sur le site (K),
- $\bar{T}$  la moyenne des valeurs de température enregistrées durant le prélèvement, sur le site (K),
- $u(X_{Efficacité\ d'absorption})$  l'incertitude-type sur le facteur de correction lié à l'efficacité d'absorption.
- $X_{Efficacité\ d'absorption}$  le facteur de correction lié à l'efficacité d'absorption.

Comme indiqué dans le chapitre 6, la masse mesurée  $m_{mesurée}$  et le débit d'échantillonnage  $D_{éch}$  font l'objet de modèles mathématiques auxquels est appliquée la loi de propagation des incertitudes (cf. chapitres ci-après).

NOTE Les incertitudes sur les conditions standard (température de 293 K et pression de 101,3 kPa) sont considérées comme étant négligeables.

## 8.2 Incertitude-type composée de la masse mesurée de NO<sub>2</sub> ( $m_{mesurée}$ )

Le modèle mathématique utilisé pour calculer la masse mesurée ( $m_{mesurée}$ ) est le suivant (cf. paragraphe 6.3) :

$$m_{mesurée} = C_{reg} \times V_{3\ ml} \times X_{Répé\ Anal} \times X_{Etalon} \times X_{Dérive} \times X_{stabilité}$$

L'application de la loi de propagation des incertitudes relatives à l'équation précédente conduit à la formule suivante :

$$\frac{u^2(m_{mesurée})}{m_{mesurée}^2} = \frac{u^2(C_{reg})}{C_{reg}^2} + \frac{u^2(V_{3\ ml})}{V_{3\ ml}^2} + \frac{u^2(X_{Répé\ Anal})}{X_{Répé\ Anal}^2} + \frac{u^2(X_{Etalon})}{X_{Etalon}^2} + \frac{u^2(X_{Dérive})}{X_{Dérive}^2} + \frac{u^2(X_{Stabilité})}{X_{Stabilité}^2} \quad (17)$$

Avec :



- $u(m_{mesurée})$  l'incertitude-type sur la masse mesurée de NO<sub>2</sub> (µg),
- $m_{mesurée}$  la masse mesurée de NO<sub>2</sub> (µg),
- $u(C_{reg})$  l'incertitude-type sur la concentration de l'échantillon déduite de la courbe d'étalonnage (µg/ml),
- $C_{reg}$  la concentration de l'échantillon déduite de la courbe d'étalonnage (µg/ml),
- $u(V_{3ml})$  l'incertitude-type sur le volume de la solution colorimétrique utilisée pour l'échantillonneur (ml),
- $V_{3ml}$  le volume de la solution colorimétrique utilisée pour l'échantillonneur (ml),
- $u(X_{Répé Anal})$  l'incertitude-type sur le facteur de correction lié à la répétabilité analytique,
- $X_{Répé Anal}$  le facteur de correction lié à la répétabilité analytique,
- $u(X_{Etalon})$  l'incertitude-type sur le facteur de correction lié aux étalons,
- $X_{Etalon}$  le facteur de correction lié aux étalons,
- $u(X_{Dérive})$  l'incertitude-type sur le facteur de correction lié à la dérive du détecteur entre l'étalonnage et la fin des analyses,
- $X_{Dérive}$  le facteur de correction lié à la dérive du détecteur entre l'étalonnage et la fin des analyses,
- $u(X_{Stabilité})$  l'incertitude-type sur le facteur de correction lié à la stabilité de l'échantillonneur,
- $X_{Stabilité}$  le facteur de correction lié à la stabilité de l'échantillonneur.

### 8.3 Incertitude-type composée sur le débit d'échantillonnage ( $D_{éch}$ )

Le modèle mathématique utilisé pour calculer le débit d'échantillonnage ( $D_{éch}$ ) est le suivant (cf. paragraphe 6.3) :

$$D_{éch} = D \times X_{Environnement}$$

$$\text{Où : } D = \frac{D_{NO2} \times \pi \times r^2}{Z} \times \frac{T^{3/2}}{294,1^{3/2}} \times X_{Modèle}$$

En première approximation, l'application de la loi de propagation des incertitudes relatives à l'équation précédente conduit à la formule suivante, puisque l'incertitude-type associée au modèle proposé par Hirschfelder n'a pas pu être évaluée.

$$\frac{u^2(D_{éch})}{(D_{éch})^2} = \frac{u^2(D)}{D^2} + \frac{u^2(X_{Environnement})}{(X_{Environnement})^2} \quad (18)$$

Avec :

- $u(D_{éch})$  l'incertitude-type sur le débit d'échantillonnage (ml/h),
- $D_{éch}$  le débit d'échantillonnage (ml/h),
- $u(D)$  l'incertitude-type sur le débit d'échantillonnage modélisé d'Hirschfeld (ml/h),
- $D$  le débit d'échantillonnage modélisé d'Hirschfeld (ml/h),
- $u(X_{Environnement})$  l'incertitude-type sur le facteur de correction lié à l'environnement comprenant l'effet température, hygrométrie, vitesse d'air, interférents et de moyennage (phénomènes transitoires, rétrodiffusion...),
- $X_{Environnement}$  le facteur de correction lié à l'environnement comprenant l'effet température, hygrométrie, vitesse d'air, interférents et de moyennage (phénomènes transitoires, rétrodiffusion...).

## 9 Expression finale du résultat

L'incertitude élargie est obtenue en multipliant l'incertitude-type composée par un coefficient d'élargissement  $k$  traditionnellement égal à 2.

L'incertitude élargie absolue (exprimée en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) et l'incertitude élargie relative (exprimée en % de la concentration) associée à la concentration massique de  $\text{NO}_2$  aux conditions standard ( $C_{std}$ ) sont calculées comme suit :

$$U(C_{std}) = k \times \sqrt{u^2(C_{std})} = 2 \times \sqrt{u^2(C_{std})} \quad (19)$$

$$U_{rel}(C_{std}) = \frac{U(C_{std})}{C_{std}} \times 100 \quad (20)$$

Avec :

- $U(C_{std})$  l'incertitude élargie sur la concentration massique de  $\text{NO}_2$  aux conditions standard  $C_{std}$  (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ),
- $k$  le facteur d'élargissement,
- $u(C_{std})$  l'incertitude-type composée sur la concentration massique de  $\text{NO}_2$  aux conditions standard  $C_{std}$  (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ),
- $U_{rel}(C_{std})$  l'incertitude élargie relative associée à la concentration massique de  $\text{NO}_2$  aux conditions standard  $C_{std}$  (en %).

Une application numérique a été effectuée et est donnée en annexe C.

## Annexe A Influence de la masse des blancs

Pour déterminer la façon de prendre en compte les blancs, 6 campagnes de mesures sur 2 ans, ont été traitées. Les limites de détection ont été estimées à l'aide des différentes droites d'étalonnage ainsi que le blanc maximum obtenu. Il est important de noter que les limites de détection étaient relativement homogènes et que 80 % des blancs étaient inférieurs à ces limites de détection. Des simulations de calcul de concentration, en tenant compte du blanc et en le négligeant ont été réalisées selon deux formules de calcul.

Modèle utilisé sans prendre en compte les blancs :

$$C_{std} = \frac{m_{mesurée}}{D_{éch} \times t \times d} \times \frac{101,3}{P_{atm}} \times \frac{T}{293} \times X_{Efficacité\ del'\ absorbant} \quad (a)$$

Modèle utilisé en prenant en compte les blancs :

$$C_{std} = \frac{m_{mesurée} - m_{blanc}}{D_{éch} \times t \times d} \times \frac{101,3}{P_{atm}} \times \frac{T}{293} \times X_{Efficacité\ del'\ absorbant} \quad (b)$$

A partir des deux formules précédentes, l'influence de la masse des blancs a été déterminée, en faisant varier la valeur de la masse du blanc et la valeur de l'incertitude associée.

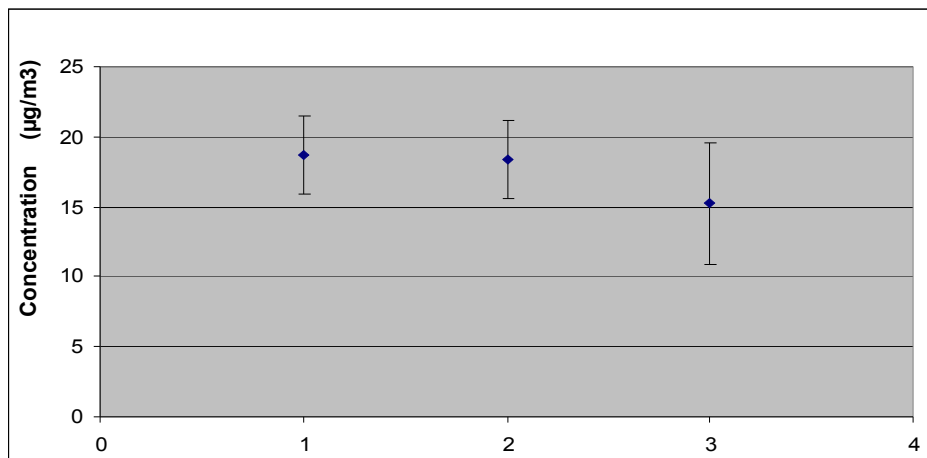
- Valeurs de la masse du blanc et de son incertitude égales à zéro.
- Valeur de la masse du blanc égale à la limite de détection et incertitude égale à 50 % de la valeur du blanc.
- Valeur de la masse du blanc égale à la valeur maximum de blanc issu des campagnes de 2004 à 2006 et incertitude à 50 % de la valeur du blanc.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-après.

| Formule utilisée | Points | Nature du blanc                                | m <sub>Blanc</sub> (ng) | u(m <sub>Blanc</sub> ) (ng) | C <sub>Blanc</sub> (g/g) | u(C <sub>Blanc</sub> ) (g/g) | C <sub>std</sub> (µg/m <sup>3</sup> ) | U(C <sub>std</sub> ) (µg/m <sup>3</sup> ) |
|------------------|--------|------------------------------------------------|-------------------------|-----------------------------|--------------------------|------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------------|
| a                | 1      | Pas de blanc                                   | 0                       | 0                           | 0                        | 0                            | 18,67                                 | 2,78                                      |
| b                | 2      | Blanc = Limite de détection                    | 5,83                    | 2,92                        | 5,83.10 <sup>-9</sup>    | 2,92.10 <sup>-9</sup>        | 18,36                                 | 2,78                                      |
| b                | 3      | Blanc = valeur maximum obtenue sur 6 campagnes | 21,7                    | 10,9                        | 2,17.10 <sup>-8</sup>    | 1,08.10 <sup>-8</sup>        | 15,25                                 | 4,35                                      |

**Tableau 2 : Récapitulatif des concentrations testées**

Le graphique ci-après représente les différentes concentrations calculées et leurs incertitudes associées, indiquées sous forme d'intervalle.



**Figure 3 : Représentation graphique de l'influence de la masse des blancs**

Les résultats montrent qu'il n'existe pas de différence significative lorsque les blancs sont inférieurs aux limites de détection estimées par les droites d'étalonnage. En conséquence, si les blancs sont inférieurs à la limite de détection, la masse du blanc peut être négligée. Sinon, il est nécessaire d'analyser le processus, afin de vérifier que ce blanc plus élevé n'est pas causé par une contamination ou un autre problème d'analyse.

## Annexe B Estimation de l'incertitude-type sur le débit d'échantillonnage

Des séries d'échantillonneurs passifs ont été exposées par le JRC dans leur chambre d'exposition pendant 7 ou 14 jours à deux conditions "extrêmes".

Ces échantillonneurs passifs ont été ensuite analysés par différents laboratoires.

Les résultats d'analyse obtenus par l'Ecole des Mines de Douai sur 6 échantillonneurs passifs placés dans une boîte de protection grise commercialisée par la société PASSAM sont présentés dans le tableau 3.

| Condition et dates de l'essai | Durée d'exposition (jour) | Vitesse d'air (m/s) | Température (°C) | Humidité relative (%) | Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) | Débits d'échantillonnage modélisé d'Hirschfeldler (ml/h) | Débits moyens d'échantillonnage et écarts-types associés (ml/h) |
|-------------------------------|---------------------------|---------------------|------------------|-----------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Novembre 2002                 | 14                        | 1                   | 9                | 75                    | 43,5                                       | 55,3<br>57,3<br>62,0<br>55,4<br>62,4<br>56,5             | 58,2 ± 3,3 (soit 5,6 %)                                         |
| Novembre 2002                 | 7                         | 2,8                 | 25               | 75                    | 76,8                                       | 86,6<br>82,1<br>98,6<br>101,6<br>84,4<br>84,7            | 89,7 ± 8,3 (soit 9,3 %)                                         |

**Tableau 3 : Influence du niveau de concentration et des paramètres météorologiques sur les débits d'échantillonnage du dioxyde d'azote**

### B.1 Estimation de l'incertitude-type relative de répétabilité $u(D)$

L'incertitude-type relative de répétabilité sur le débit d'échantillonnage modélisé d'Hirschfeldler est prise comme étant égale à l'écart-type relatif des mesures. Pour l'estimer, il a été calculé 2 écarts-types :

- celui de l'ensemble des résultats obtenus (6 mesures) dans les conditions 9°C et 75 % d'humidité, soit 5,6 % ;
- celui de l'ensemble des résultats obtenus (6 mesures) dans les conditions 25°C et 75 % d'humidité, soit 9,3 %.

L'incertitude-type relative de répétabilité sur le débit d'échantillonnage modélisé d'Hirschfeldler est prise comme étant égale à la plus forte valeur, soit 9,3 %:

$$\frac{u(D)}{D} = 9,3 \%$$

### B.2 Estimation de l'incertitude-type relative due aux facteurs environnementaux

L'incertitude-type relative due aux facteurs environnementaux est calculée par la formule suivante :

$$\frac{u(X_{\text{Environnement}})}{X_{\text{Environnement}}} = \sqrt{\frac{(x_{ij} - y_{ij})^2}{12}} \times 100 \quad (21)$$

$$\text{Où : } x_{ij} = \frac{D_{\text{moy}(25^\circ\text{C})}}{D_{\text{mod}(25^\circ\text{C})}} \quad \text{et} \quad y_{ij} = \frac{D_{\text{moy}(9^\circ\text{C})}}{D_{\text{mod}(9^\circ\text{C})}}$$

Avec :

- $u(X_{\text{Environnement}})$  l'incertitude-type sur le facteur de correction lié à l'environnement,
- $X_{\text{Environnement}}$  le facteur de correction lié à l'environnement,
- $x_{ij}$  l'écart relatif entre le débit d'échantillonnage maximal moyen obtenu lors des essais de conditions « extrêmes » ( $D_{\text{moy}(25^\circ\text{C})}$ ) et le débit correspondant calculé à partir du modèle d'Hirschfelder ( $D_{\text{mod}(25^\circ\text{C})}$ ),
- $y_{ij}$  l'écart relatif entre le débit d'échantillonnage minimal moyen obtenu lors des essais de conditions « extrêmes » ( $D_{\text{moy}(9^\circ\text{C})}$ ) et le débit correspondant calculé à partir du modèle d'Hirschfelder ( $D_{\text{mod}(9^\circ\text{C})}$ ).

Dans ces conditions, le calcul de  $x_{ij}$  et  $y_{ij}$  conduit à :

$$x_{ij} = \frac{89,7}{\frac{0,154 \times 3600 \times \pi \times 0,5455^2}{7,116} \times \frac{(273,1 + 25)^{3/2}}{294,1^{3/2}}} = 1,207$$

$$y_{ij} = \frac{58,2}{\frac{0,154 \times 3600 \times \pi \times 0,5455^2}{7,116} \times \frac{(273,1 + 9)^{3/2}}{294,1^{3/2}}} = 0,851$$

L'estimation de l'incertitude sur le facteur de correction lié à l'environnement conduit à :

$$\frac{u(X_{\text{Environnement}})}{X_{\text{Environnement}}} = \sqrt{\frac{(x_{ij} - y_{ij})^2}{12}} \times 100 = \sqrt{\frac{(1,207 - 0,851)^2}{12}} \times 100 = 10,3 \%$$

### B.3 Estimation de l'incertitude-type relative sur le débit d'échantillonnage

En tenant compte des valeurs numériques des incertitudes-types, l'incertitude-type relative sur le débit d'échantillonnage ( $D_{\text{éch}}$ ) devient égale à :

$$\frac{u^2(D_{\text{éch}})}{D_{\text{éch}}^2} = \left(\frac{u(D)}{D}\right)^2 + \left(\frac{u(X_{\text{Environnement}})}{X_{\text{Environnement}}}\right)^2 = (9,3)^2 + (10,3)^2$$

$$\text{Soit} \quad \frac{u(D_{\text{éch}})}{D_{\text{éch}}} = 13,9 \%$$

## Annexe C Application numérique (données AASQA)

Un exemple de calcul de l'incertitude associée au mesurage de la concentration de dioxyde d'azote en utilisant des tubes à diffusion Palmes est présenté ci-après.

Les calculs sont basés :

- sur des données issues d'essais réalisés par un réseau de mesure,
- pour certains paramètres d'influence, sur les valeurs ou préconisations fournies par le "Guide échantillonneurs passifs NO<sub>2</sub>".

### C.1 Matériels

Le matériel utilisé est le suivant :

- Balance vérifiée
- Masse étalon raccordée aux unités SI
- Verrerie de laboratoire vérifiée (Fiole de 100 ml, pipette ...)
- Solution de Nitrite traçable aux unités SI
- Eau déminéralisée

### C.2 Fabrication de la solution mère

#### C.2.1 Mode opératoire

- Tarer la fiole de 100 ml vide,
- Prélever et verser l'équivalent de 5 ml de la solution commerciale d'étalon de nitrite dans la fiole,
- Peser 3 fois de suite, l'équivalent des 5 ml de la solution commerciale d'étalon de nitrite,
- Déterminer la moyenne ( $m_{sol\ com}$ ) et son écart-type ( $s_{sol\ com}$ ),
- Compléter la fiole jusqu'au trait de jauge avec de l'eau déminéralisée,
- Peser 3 fois de suite,
- Déterminer la moyenne ( $m_{total}$ ) et son écart-type ( $s_{total}$ ).

#### C.2.2 Modèle mathématique

La concentration de la solution mère peut être déterminée comme ci-après :

$$C_{mère} = \frac{C_{NO_2} \times m_{solcom}}{m_{total}} \quad (22)$$

Avec :

- $C_{m\grave{e}re}$  la concentration de la solution mère (g/g),
- $C_{NO_2^-}$  la concentration de la solution commerciale de nitrite (g/l),
- $m_{solcom}$  la masse de la solution commerciale de nitrite déterminée par pesée (g),
- $\rho$  la masse volumique de la solution commerciale de nitrite (g/l),
- $m_{total}$  la masse totale de la solution mère déterminée par pesée (g).

L'application de la loi de propagation des incertitudes à l'équation (22), conduit à :

$$\frac{u^2(C_{m\grave{e}re})}{C_{m\grave{e}re}^2} = \frac{u^2(C_{NO_2^-})}{C_{NO_2^-}^2} + \frac{u^2(m_{solcom})}{m_{solcom}^2} + \frac{u^2(\rho)}{\rho^2} + \frac{u^2(m_{Total})}{m_{Total}^2} \quad (23)$$

Avec :

- $u(C_{m\grave{e}re})$  l'incertitude-type sur la concentration de la solution mère (g/g),
- $C_{m\grave{e}re}$  la concentration de la solution mère (g/g),
- $u(C_{NO_2^-})$  l'incertitude-type sur la concentration de la solution commerciale de nitrite (g/l),
- $C_{NO_2^-}$  la concentration de la solution commerciale de nitrite (g/l),
- $u(m_{solcom})$  l'incertitude-type sur la masse de la solution commerciale de nitrite déterminée par pesée (g),
- $m_{solcom}$  la masse de la solution commerciale de nitrite déterminée par pesée (g),
- $u(\rho)$  l'incertitude-type sur la masse volumique de la solution commerciale de nitrite (g/l),
- $\rho$  la masse volumique de la solution commerciale de nitrite (g/l),
- $u(m_{Total})$  l'incertitude-type sur la masse totale de la solution mère déterminée par pesée (g),
- $m_{total}$  la masse totale de la solution mère déterminée par pesée (g).

### C.2.3 Détermination des variances

#### C.2.3.1 Variance sur la concentration de la solution commerciale de nitrite ( $C_{NO_2^-}$ )

La variance sur la concentration de la solution commerciale de nitrite est celle fournie par le fabricant, soit :  $999 \pm 5$  ( $k=2$ ) mg/l.



### C.2.3.2 Variance sur la masse de la solution commerciale de nitrite ( $m_{solcom}$ )

La variance sur la masse de la solution commerciale de nitrite correspond à la variance déterminée lors de l'étalonnage des balances et tient compte des tolérances, des masses étalons et de l'excentration des charges.

Dans le cas présent, la variance peut être déterminée comme suit :

$$u^2(m_{solcom}) = u^2(R) + s_{solcom}^2 \quad (24)$$

Avec :

- $u^2(m_{solcom})$  la variance sur la masse de la solution commerciale de nitrite ( $g^2$ ),
- $u^2(R)$  la variance due à la résolution de la balance fournie par le fabricant de la balance ( $g^2$ ),
- $s_{solcom}^2$  la variance des pesées ( $g^2$ ).

### C.2.3.3 Variance sur la masse volumique de la solution commerciale de nitrite ( $\rho$ )

La variance sur la masse volumique de la solution commerciale de nitrite doit être fournie par le fabricant.

Dans le cas présent, aucune information n'est fournie par le fabricant. En conséquence, la variance sur la masse volumique de la solution commerciale de nitrite n'a pas pu être évaluée.

### C.2.3.4 Variance sur la masse totale de la solution mère ( $m_{total}$ )

La variance sur la masse totale de la solution mère correspond à la variance déterminée lors de l'étalonnage des balances et tient compte des tolérances, des masses étalons et de l'excentration des charges.

Dans le cas présent, la variance peut être déterminée comme suit :

$$u^2(m_{total}) = u^2(R) + s_{total}^2 \quad (25)$$

Avec :

- $u^2(m_{total})$  la variance sur la masse totale de la solution mère ( $g^2$ ),
- $u^2(R)$  la variance due à la résolution de la balance fournie par le fabricant de la balance ( $g^2$ ),
- $s_{total}^2$  la variance des pesées ( $g^2$ ).

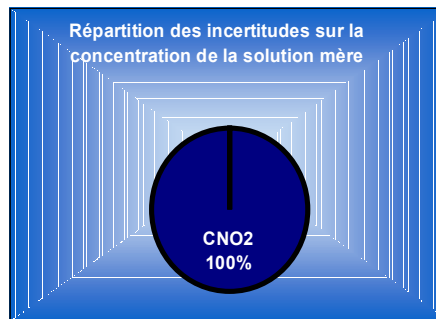
## C.2.4 Application numérique

## Fabrication de la solution mère

$$C_{mère} = \frac{C_{NO_2} \times \frac{m_{Solcom}}{\rho}}{m_{total}}$$

| Grandeur d'entrée $X_i$ du modèle mathématique | Valeur de $X_i$ | Unité de $X_i$ | Contributions à $u(X_i)$                              | Données sources ayant servi à calculer $u(X_i)$ | Source                                                                     | Type d'incertitude-type | Loi de distribution | $u(X_i)$    | $u(X_i)/X_i$ | $(u(X_i)/X_i)^2$ | Contribution à l'incertitude-type (en %) |
|------------------------------------------------|-----------------|----------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|-------------------------|---------------------|-------------|--------------|------------------|------------------------------------------|
| $C_{NO_2}$                                     | 0.999           | g/l            | Concentration de la solution commerciale de nitrite   | 5.00E-03 g/l                                    | Certificat du fabricant                                                    | B                       | $\sqrt{\quad}$      | 2.89E-03    | 2.890E-03    | 8.350025E-06     | 100                                      |
| $m_{Solcom}$                                   | 5.0231          | g              | Masse de la solution commerciale de nitrite           | 6.50E-05 g                                      | Pesée avec balance ET vérification de la balance                           | A                       | -                   | 6.50E-05    | 1.294E-05    | 1.674492E-10     | 0                                        |
| $\rho$                                         | 1001            | g/l            | Masse volumique de la solution commerciale de nitrite | Pas d'information disponible                    | Aucune information concernant l'incertitude sur le certificat du fabricant | B                       | -                   | Non évaluée |              |                  |                                          |
| $m_{total}$                                    | 99.7930         | g              | Masse de la solution mère totale                      | 2.00E-04 g                                      | Pesée avec balance ET vérification de la balance                           | A                       | -                   | 2.00E-04    | 2.004E-06    | 4.016612E-12     | 0                                        |

$C_{mère}$  (g/g)      **5.02E-05**



|                           |          |
|---------------------------|----------|
| Somme                     | 8.35E-06 |
| Incertitude-type relative | 2.89E-03 |
| Incertitude-type (g/g)    | 1.45E-07 |
| U (k=2) (g/g)             | 2.90E-07 |

### C.3 Fabrication de la solution fille

#### C.3.1 Mode opératoire

- Tarer la fiole de 100 ml vide,
- Prélever et verser l'équivalent de 200 µl de la solution mère,
- Peser 3 fois de suite, l'équivalent des 200 µl de la solution mère,
- Déterminer la moyenne ( $m_{mère}$ ) et son écart-type ( $s_{mère}$ ),
- Compléter jusqu'au trait de jauge la fiole avec la solution colorimétrique (nommée E),
- Peser 3 fois de suite,
- Déterminer la moyenne ( $m_{totalf}$ ) et son écart-type ( $s_{Totalf}$ ).

#### C.3.2 Modèle mathématique

La concentration de la solution fille peut être déterminée comme ci-après :

$$C_{fille} = \frac{m_{mère} \times C_{mère}}{m_{totalf}} \quad (26)$$

Avec :

- $C_{fille}$  la concentration de la solution fille (g/g),
- $m_{mère}$  la masse de la solution mère (g),
- $C_{mère}$  la concentration de la solution mère (g/g),
- $m_{totalf}$  la masse totale de la solution fille (g).

L'application de la loi de propagation des incertitudes à l'équation (26), conduit à :

$$\frac{u^2(C_{fille})}{C_{fille}^2} = \frac{u^2(m_{mère})}{m_{mère}^2} + \frac{u^2(C_{mère})}{C_{mère}^2} + \frac{u^2(m_{totalf})}{m_{totalf}^2} \quad (27)$$

Avec :

- $u(C_{fille})$  l'incertitude-type sur la concentration de la solution fille (g/g),
- $C_{fille}$  la concentration de la solution fille (g/g),
- $u(m_{mère})$  l'incertitude-type sur la masse de la solution mère (g),
- $m_{mère}$  la masse de la solution mère (g),
- $u(C_{mère})$  l'incertitude-type sur la concentration de la solution mère (g/g),

- $C_{mère}$  la concentration de la solution mère (g/g),
- $u(m_{totalf})$  l'incertitude-type sur la masse totale de la solution fille (g),
- $m_{totalf}$  la masse totale de la solution fille (g).

### C.3.3 Détermination des variances

#### C.3.3.1 Variance sur la masse de la solution mère ( $m_{mère}$ )

La variance sur la masse de la solution mère correspond à la variance déterminée lors de l'étalonnage des balances et tient compte des tolérances, des masses étalons et de l'excentration des charges.

Dans le cas présent, la variance peut être déterminée comme suit :

$$u^2(m_{mère}) = u^2(R) + s_{mère}^2 \quad (28)$$

Avec

- $u^2(m_{mère})$  la variance sur la masse de la solution mère (g<sup>2</sup>),
- $u^2(R)$  la variance due à la résolution de la balance fournie par le fabricant de la balance (g<sup>2</sup>),
- $s_{mère}^2$  la variance des pesées (g<sup>2</sup>).

#### C.3.3.2 Variance sur la concentration de la solution mère ( $C_{mère}$ )

La variance sur la concentration de la solution mère est déterminée au paragraphe C.2.

#### C.3.3.3 Variance sur la masse totale de la solution fille ( $m_{totalf}$ )

La variance sur la masse totale de la solution fille correspond à la variance déterminée lors de l'étalonnage des balances et tient compte des tolérances, des masses étalons et de l'excentration des charges.

Dans le cas présent, la variance peut être déterminée comme suit :

$$u^2(m_{totalf}) = u^2(R) + s_{totalf}^2 \quad (29)$$

Avec :

- $u^2(m_{totalf})$  la variance sur la masse totale de la solution fille (g<sup>2</sup>),
- $u^2(R)$  la variance due à la résolution de la balance fournie par le fabricant de la balance (g<sup>2</sup>),
- $s_{totalf}^2$  la variance des pesées (g<sup>2</sup>).

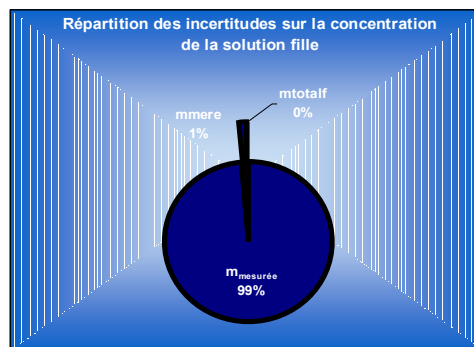
### C.3.4 Application numérique

## Fabrication de la solution fille 1

$$C_{\text{fille}} = \frac{m_{\text{mère}} \times C_{\text{mère}}}{m_{\text{totalf}}}$$

| Grandeur d'entrée $X_i$ du modèle mathématique | Valeur de $X_i$ | Unité de $X_i$ | Contributions à $u(X_i)$          | Données sources ayant servi à calculer $u(X_i)$ | Source                                                          | Type d'incertitude-type | Loi de distribution | $u(X_i)$  | $u(X_i)/X_i$ | $(u(X_i)/X_i)^2$ | Contribution à l'incertitude-type (en %) |
|------------------------------------------------|-----------------|----------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------------|---------------------|-----------|--------------|------------------|------------------------------------------|
| $C_{\text{mère}}$                              | 0.000050        | g/g            | Concentration de la solution mère | 1.452E-07 g/g                                   | Tableau $C_{\text{mère}}$                                       | A                       | -                   | 1.452E-07 | 0.002890     | 8.350E-06        | 98.7                                     |
| $m_{\text{mère}}$                              | 0.19350         | g              | Masse de la solution mère         | 6.500E-05 g                                     | 3 pesées indépendantes avec BAL x et vérification de la balance | A                       | -                   | 6.500E-05 | 0.000336     | 1.128E-07        | 1.3                                      |
| $m_{\text{totalf}}$                            | 103.89440       | g              | Masse totale de la solution fille | 2.000E-04 g                                     | 3 pesées indépendantes avec BAL x et vérification de la balance | A                       | -                   | 2.000E-04 | 0.000002     | 3.706E-12        | 0.0                                      |

**$C_{\text{fille1}}$  (g/g)      9.356E-08**



|                           |          |
|---------------------------|----------|
| Somme                     | 8.46E-06 |
| Incertitude-type relative | 2.91E-03 |
| Incertitude-type (g/g)    | 2.72E-10 |
| U (k=2) (g/g)             | 5.44E-10 |

#### **C.4 Estimation de l'incertitude sur la concentration massique de NO<sub>2</sub> aux conditions standard**

L'incertitude sur la concentration massique de NO<sub>2</sub> aux conditions standard a été estimée dans les tableaux ci-après sur un cas concret.

## Calcul d'incertitude sur la masse mesurée de NO<sub>2</sub>

$$m_{\text{mesurée}} = C_{\text{reg}} \times m_{3\text{ ml}} \times X_{\text{Répé Anal}} \times X_{\text{Etalon}} \times X_{\text{Dérive}} \times X_{\text{Stabilité}}$$

| Grandeur d'entrée $X_i$ du modèle mathématique             | Valeur de $X_i$ | Unité de $X_i$ | Contributions à $u(X_i)$                                | $u(X_i)$   | Source        | $u(X_i)/X_i$ | $(u(X_i)/X_i)^2$ | Contribution à l'incertitude-type (en %) |  |
|------------------------------------------------------------|-----------------|----------------|---------------------------------------------------------|------------|---------------|--------------|------------------|------------------------------------------|--|
| $C_{\text{reg}}$                                           | 2.29E-07        | g/g            | Influence de la linéarité sur la masse analysée         | 0.0569 g/g | Données AASQA | 5.69E-02     | 3.23E-03         | 99.1                                     |  |
| $m_{3\text{ ml}}$                                          | 3.0926          | g              | Masse de la solution colorimétrique                     | 6.50E-05 g | Données AASQA | 2.10E-05     | 4.42E-10         | 0.0                                      |  |
| $X_{\text{Répé Anal}}$                                     | 1               | -              | Répétabilité de la méthode d'analyse                    | 0.25 %     | Données AASQA | 2.50E-03     | 6.25E-06         | 0.2                                      |  |
| $X_{\text{Etalon}}$                                        | 1               | -              | Influence des étalons liquides préparés par gravimétrie | 0.0029 -   | Données AASQA | 2.91E-03     | 8.46E-06         | 0.3                                      |  |
| $X_{\text{Dérive}}$                                        | 1               | -              | Dérive entre deux étalonnages                           | 0.4 %      | Données AASQA | 4.0E-03      | 1.60E-05         | 0.5                                      |  |
| $X_{\text{Stabilité}}$                                     | 1               | -              | Effet de stabilité des étalons                          | -          | Guide Ademe   | -            | -                | -                                        |  |
| Somme                                                      |                 |                |                                                         |            |               |              |                  | 0.0033                                   |  |
| <b><math>m_{\text{mesurée}} (\mu\text{g})</math> 0.709</b> |                 |                |                                                         |            |               |              |                  |                                          |  |
| U(k=2) (%)                                                 |                 |                |                                                         |            |               |              |                  | 11.4                                     |  |
| U(k=2) ( $\mu\text{g}$ )                                   |                 |                |                                                         |            |               |              |                  | 0.081                                    |  |

## Calcul d'incertitude sur le débit d'échantillonnage

$$D_{\text{éch}} = D \times X_{\text{Environnement}}$$

| Grandeur d'entrée $X_i$<br>du modèle<br>mathématique | Valeur<br>de $X_i$ | Unité de $X_i$ | Contributions à $u(X_i)$     | $u(X_i)$ | Source      | $u(X_i)/X_i$ | $(u(X_i)/X_i)^2$ | Contribution à<br>l'incertitude-<br>type (en %) |
|------------------------------------------------------|--------------------|----------------|------------------------------|----------|-------------|--------------|------------------|-------------------------------------------------|
| $D$                                                  | 69.5               | ml/h           | Répétabilité                 | 9.3 %    | Données JRC | 0.093        | 8.65E-03         | 45                                              |
| $X_{\text{Environnement}}$                           | 1                  | -              | Conditions environnementales | 10.3 %   | Données JRC | 0.103        | 1.06E-02         | 55                                              |
| Somme                                                |                    |                |                              |          |             |              | 0.019            |                                                 |
| <b>U(k=2) (%)</b>                                    |                    |                |                              |          |             |              |                  | <b>27.8</b>                                     |
| <b>U(k=2) (ml/h)</b>                                 |                    |                |                              |          |             |              |                  | <b>19.3</b>                                     |

$D_{\text{éch}}$  (ml/h)      **69.5**



## Calcul d'incertitude sur la concentration massique de NO<sub>2</sub> aux conditions standards

$$C_{std} = \frac{m_{mesurée}}{D_{éch} \times t \times d} \times \frac{101,3}{P_{atm}} \times \frac{T}{293} \times X_{Efficacité\ d'absorption}$$

| Grandeur d'entrée X <sub>i</sub> du modèle mathématique | Valeur de X <sub>i</sub> | Unité de X <sub>i</sub> | Contributions à u(X <sub>i</sub> )                    | Source                                                                                                           | u(X <sub>i</sub> )/X <sub>i</sub>         | (u(X <sub>i</sub> )/X <sub>i</sub> ) <sup>2</sup> | Contribution à l'incertitude-type (en %) |
|---------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------|
| <i>m<sub>mesurée</sub></i>                              | 7.09E-01                 | µg                      | Concentration brute                                   | Tableau Masse                                                                                                    | 0.057                                     | 3.264E-03                                         | 12                                       |
| <i>D<sub>éch</sub></i>                                  | 6.95E+01                 | ml/h                    | Débit d'échantillonnage                               | Tableau Débit                                                                                                    | 0.139                                     | 1.926E-02                                         | 74                                       |
| <i>t</i>                                                | 264                      | h                       | Temps de prélèvement                                  | Négligeable                                                                                                      | -                                         | -                                                 | -                                        |
| <i>d</i>                                                | 1                        | -                       | Efficacité d'extraction                               | Données JRC (Réf [5] de la biblio, p18, pour labo F et réf [8] de la biblio)                                     | 0.050                                     | 2.500E-03                                         | 10                                       |
| <i>T</i>                                                | 285.21                   | K                       | Température moyenne de prélèvement                    | Incertitude d'étalonnage (Données INERIS - Normes à l'émission) : 2,5 K<br>Fluctuations de la température : 25 K | 0.027                                     | 7.171E-04                                         | 3                                        |
| <i>P<sub>atm</sub></i>                                  | 101.79                   | kPa                     | Pression moyenne de prélèvement                       | Incertitude d'étalonnage (Données INERIS - Normes à l'émission) : 1 %<br>Fluctuations de la pression : 6 kPa     | 0.020                                     | 3.90E-04                                          | 1                                        |
| <i>X<sub>Efficacité d'absorption</sub></i>              | 1                        | -                       | Facteur de correction lié à l'efficacité d'absorption | Non évalué                                                                                                       | -                                         | -                                                 | -                                        |
|                                                         |                          |                         |                                                       |                                                                                                                  | Somme                                     | 0.0261                                            |                                          |
|                                                         |                          |                         |                                                       |                                                                                                                  | <b>C<sub>std</sub> (µg/m<sup>3</sup>)</b> | <b>37.4</b>                                       |                                          |
|                                                         |                          |                         |                                                       |                                                                                                                  | <b>U(k=2) (%)</b>                         | <b>32.3</b>                                       |                                          |
|                                                         |                          |                         |                                                       |                                                                                                                  | <b>U(k=2) (µg/m<sup>3</sup>)</b>          | <b>12.1</b>                                       |                                          |

## Annexe D BIBLIOGRAPHIE

- [1] Guide "Echantillonneurs passifs pour le dioxyde d'azote" co-édité par l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME), le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) et la Fédération ATMO regroupant les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) (2002)
- [2] NF X 43-009 "Teneur de l'air atmosphérique en dioxyde d'azote (Méthode de Griess-Saltzman)" (1973)
- [3] NF X 43-015 "Teneur de l'air atmosphérique en dioxyde d'azote : Méthode de dosage par piégeage sur filtre imprégné de triéthanolamine" (1976)
- [4] Response of a Palmes tube at various fluctuations of concentration in ambient air, H. Plaisance, Atmospheric Environment, 38, 6115–6120 (2004)
- [5] Exercices d'intercomparaison pour la mesure du dioxyde d'azote dans l'air ambiant par tubes à diffusion, JRC, Gerboles M, Buzica D, Amantini L (EUR 20744 FR - 2003)
- [6] A technical review of the feasibility of producing certified reference materials for the measurement of gaseous pollutants in ambient air, Hafkenschied T, Baldan A, Quincey P, Cortez L, Dias F, Brown RH, Wright M, Gerboles M, Saunders K, Atmospheric Environment, 39, 3947-3965 (2005)
- [7] Laboratory and field inter-comparisons of NO<sub>2</sub> diffusive samplers, Buzica D, Gerboles M, Amantini L, JRC (2003)
- [8] Feasibility study of preparation and certification of reference materials for nitrogen dioxide and sulfur dioxide in diffusive samplers, Michel Gerboles, Daniela Buzica, Luciano Amantini, Friedrich Lagler, Theo Hafkenschied, J. Environ. Monit., 8, 174–182 (2006)