



## 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 et du Développement Durable 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 biomédicale**

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

***Caroline CHMIELIEWSKI  
Jacques LACHENAL  
Béatrice LALERE  
Tatiana MACE  
Christophe SUTOUR***

**ECOLE DES MINES DE DOUAI**

**DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT**

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

**Hervé PLAISANCE et François MATHE**

*Convention : 000070*

***Novembre 2006***

**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**

**Jean POULLEAU, Cécile RAVENTOS**



# **GUIDE PRATIQUE D'UTILISATION**

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

### **Partie 2 : Estimation des incertitudes sur les mesurages automatiques de SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> et CO réalisés sur site**

Projet du 07/11/2006

Version 8

Ce document comporte 87 pages (hors couverture).

**NOVEMBRE 2006**

# Table des matières

Table des matières .....	2
1 Définitions .....	3
1.1 Résultat brut.....	6
1.2 Résultat corrigé.....	6
2 Processus d'estimation de l'incertitude élargie .....	6
2.1 Processus d'estimation .....	6
2.2 Description de la méthode de mesure .....	6
2.3 Définition du mesurande.....	7
2.4 Analyse du processus de mesure .....	7
3 Estimation de l'incertitude élargie sur un mesurage ¼ horaire de SO <sub>2</sub> , NO, NO <sub>x</sub> , CO et O <sub>3</sub> .....	11
3.1 Modèle mathématique.....	11
3.2 Evaluation des incertitudes-types.....	12
3.3 Calcul de l'incertitude-type composée.....	32
3.4 Expression finale du résultat.....	35
4 Estimation de l'incertitude élargie sur un mesurage ¼ horaire de NO <sub>2</sub> .....	36
4.1 Analyse du processus de mesure .....	36
4.2 Détermination du modèle mathématique .....	37
4.3 Calcul de l'incertitude-type composée.....	39
4.4 Evaluation des incertitudes-types et des covariances.....	41
4.5 Expression finale du résultat.....	44
5 Estimation de l'incertitude élargie associée à une concentration moyenne temporelle .....	44
5.1 Définition du mesurande.....	45
5.2 Calcul de l'incertitude-type composée associée à la moyenne temporelle.....	46
5.3 Expression finale du résultat.....	50
6 Estimation de l'incertitude par exploitation de tests sur site.....	50
6.1 Vérification de la cohérence du calcul d'incertitude lors d'essais interlaboratoires.....	51
6.2 Estimation de l'incertitude liée aux analyseurs et aux raccordements par analyse statistique des résultats des contrôles sur site.....	55
Annexe A : Règles d'extrapolation des caractéristiques de performance.....	58
Annexe B : Erreur Maximale Tolérée .....	59
Annexe C : Exemples d'estimation de l'incertitude .....	61
Bibliographie.....	88

## Introduction

La partie 2 du guide, relative à l'estimation des incertitudes sur les mesurages automatiques de SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> et CO réalisées sur site, présente la procédure d'estimation de l'incertitude associée à un résultat de mesure d'un analyseur automatique, à l'aide d'un budget d'incertitude.

**NOTE** Les mesurages des concentrations en SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> et CO sont effectués en appliquant les méthodes de référence décrites dans les normes européennes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626.

Le budget d'incertitude permet :

- de qualifier l'analyseur associé à sa ligne de prélèvement et à son système d'acquisition, en vue de montrer que le système de mesure a les performances requises pour mesurer avec une incertitude inférieure à celle exigée dans les Directives européennes,
- d'estimer l'incertitude de mesure associée à une concentration spécifique sur un site particulier.

Le budget d'incertitude est établi sur la base des caractéristiques de performance de l'analyseur et des caractéristiques environnementales du site sur lequel il est installé (conditions ambiantes, composition de la matrice), qui ont une influence sur l'incertitude de la mesure. Ces paramètres, sont pour certains déterminés lors de l'évaluation du modèle de l'analyseur en laboratoire et sur site par un organisme désigné, à la demande du fabricant, et pour d'autres sont fournis ou peuvent être déterminés par l'utilisateur (cf. chapitre 3.2.15).

Les normes européennes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626 décrivent en annexes normatives les étapes d'approbation de type d'un analyseur, qui comprennent la vérification de la conformité des valeurs des caractéristiques de performance de l'analyseur aux critères de performance, et le mode de calcul de l'incertitude élargie pour comparaison à l'incertitude requise par la réglementation.

Le budget d'incertitude doit être établi en appliquant la loi de propagation de l'incertitude telle que définie dans le GUM. Toutefois, il a été constaté que les calculs proposés dans les normes ne correspondent pas toujours en tout point au GUM, ce qui est notamment le cas du calcul de l'incertitude associée au mesurage de NO<sub>2</sub> (voir chapitre 4).

Comme le préconise la norme NF EN ISO 14956, l'utilisateur doit vérifier la cohérence de ses calculs effectués selon la méthode préconisée dans le GUM en les confrontant aux résultats d'essais sur site (interlaboratoires ou intralaboratoires). En effet, dans toute approche GUM, il est difficile d'appréhender certaines composantes d'incertitude liées par exemple ici, à la mise en œuvre du mesurage, à l'opérateur, au vieillissement des appareils pouvant conduire à l'évolution des caractéristiques de performance.

Enfin, le présent guide définit dans le chapitre 5 la procédure à suivre pour passer d'une concentration ponctuelle à une concentration moyenne, que celle-ci soit déterminée avec une couverture temporelle complète ou non de la période considérée.

## 1 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.

## **1.1 Conditions de référence**

Conditions d'utilisation prescrites pour les essais de fonctionnement d'un instrument de mesure ou pour l'intercomparaison de résultats de mesurages.

NOTE Les conditions de référence comprennent généralement des valeurs de référence ou des étendues de référence pour les grandeurs d'influence affectant l'instrument de mesure.

## **1.2 Dérive**

Variation lente d'une caractéristique métrologique d'un instrument de mesure.

## **1.3 Dérive à long terme**

Différence des lectures au zéro et en concentration sur une période de temps déterminée (par exemple, la période de fonctionnement sans intervention).

## **1.4 Erreur de moyennage**

Ecart entre la réponse moyenne fournie par l'analyseur pour des variations à court terme de la concentration de l'air prélevé, plus rapides que le processus de mesure, et la réponse fournie par l'analyseur pour une concentration constante de l'air prélevé, de niveau équivalent à la moyenne des variations.

## **1.5 Erreur maximale tolérée (d'un instrument de mesure)**

Valeurs extrêmes d'une erreur tolérées par les spécifications, règlements, etc... pour un instrument de mesure donné.

## **1.6 Etalonnage**

Ensemble des opérations établissant, dans des conditions spécifiées, la relation entre les valeurs de la grandeur indiquées par un appareil de mesure ou un système de mesure, ou les valeurs représentées par une mesure matérialisée ou par un matériau de référence, et les valeurs correspondantes de la grandeur réalisées par des étalons.

NOTE 1 Le résultat d'un étalonnage permet soit d'attribuer aux indications les valeurs correspondantes du mesurande, soit de déterminer les corrections à appliquer aux indications.

NOTE 2 Un étalonnage peut aussi servir à déterminer d'autres propriétés métrologiques telles que les effets de grandeurs d'influence.

NOTE 3 Le résultat d'un étalonnage peut être consigné dans un document appelé certificat d'étalonnage ou rapport d'étalonnage.

## **1.7 Facteur d'élargissement**

Facteur numérique utilisé comme multiplicateur de l'incertitude-type composée pour obtenir l'incertitude élargie.

NOTE Un facteur d'élargissement  $k$  a sa valeur typiquement comprise entre 2 et 3.

## **1.8 Gaz de zéro**

Gaz ou mélange de gaz utilisé pour régler ou contrôler le point zéro de l'analyseur.

## 1.9 Gaz de point échelle

Gaz ou mélange de gaz utilisé pour régler ou contrôler un point spécifique de l'analyseur.

## 1.10 Indication d'un instrument de mesure

Valeur d'une grandeur fournie par un instrument de mesure

NOTE 1 La valeur lue sur le dispositif d'affichage peut être appelée indication directe : elle doit être multipliée par la constante de l'instrument pour obtenir l'indication.

NOTE 2 La grandeur peut être le mesurande, un signal de mesure ou une autre grandeur utilisée pour calculer la valeur du mesurande.

NOTE 3 Pour une mesure matérialisée, l'indication est la valeur qui lui est assignée.

## 1.11 Interférent

Composant de l'air prélevé, à l'exclusion du constituant mesuré, qui affecte le signal de sortie.

## 1.12 Justesse

Aptitude d'un instrument de mesure à donner des indications exemptes d'erreur systématique.

## 1.13 Ligne de prélèvement

Tube par lequel l'air ambiant est prélevé (hors tête de prélèvement).

## 1.14 Linéarité

Capacité d'une méthode à donner une réponse proportionnelle à la concentration mesurée, ou plus généralement à la quantité de polluant à doser.

## 1.15 Réglage

Ajustage utilisant uniquement les moyens mis à la disposition de l'utilisateur.

## 1.16 Rendement du four de conversion

Taux de conversion en NO du NO<sub>2</sub> présent dans le gaz prélevé, exprimé en pourcentage

## 1.17 Répétabilité (à zéro et au point d'échelle)

Etroitesse de l'accord entre les résultats des mesurages successifs du même mesurande, mesurages effectués dans la totalité des mêmes conditions de mesure

NOTE Ces conditions sont appelées **conditions de répétabilité**.

Les conditions de répétabilité comprennent :

- même mode opératoire
- même observateur
- même instrument de mesure utilisé dans les mêmes conditions
- même lieu
- répétition durant une courte période de temps (hors exigences spécifiées par le constructeur).

La répétabilité peut s'exprimer quantitativement à l'aide des caractéristiques de dispersion des résultats.

### **1.18 Reproductibilité sur site**

Etroitesse de l'accord entre les résultats de mesurage fournis par deux analyseurs de façon simultanée dans l'air ambiant et dans les mêmes conditions de mesurage.

NOTE 1 Ces conditions sont appelées conditions de reproductibilité sur site et incluent :

- le même mode opératoire de mesure ;
- deux analyseurs identiques, utilisés dans les mêmes conditions ;
- la même station de mesure pour les essais ;
- une période de fonctionnement sans intervention (hors exigences de maintenance spécifiées par le fabricant).

NOTE 2 La reproductibilité sur site a pour objectif de quantifier l'éventuelle incertitude due à des variations de fabrication et donc de comportement d'un appareil à l'autre dans une série de production du même type d'appareil.

### **1.19 Résolution (d'un dispositif afficheur)**

La plus petite différence d'indication d'un dispositif afficheur qui peut être perçue de manière significative

NOTE 1 Pour un dispositif afficheur numérique, différence d'indication qui correspond au changement d'une unité du chiffre le moins significatif.

NOTE 2 Ce concept s'applique aussi à un dispositif enregistreur.

### **1.20 Résultat brut**

Résultat d'un mesurage avant correction de l'erreur systématique.

### **1.21 Résultat corrigé**

Résultat d'un mesurage après correction de l'erreur systématique.

## **2 Processus d'estimation de l'incertitude élargie**

### **2.1 Processus d'estimation**

Le calcul d'incertitude tel que présenté dans les chapitres suivants correspond à une approche « théorique » qui permet de quantifier la contribution de chaque caractéristique de performance à l'incertitude globale et d'identifier les points sur lesquels il convient d'améliorer les caractéristiques (à la charge du fabricant) et/ou de focaliser sur les contrôles métrologiques et les conditions de mise en œuvre des analyseurs (à la charge de l'utilisateur), en limitant le domaine de variation des facteurs d'influence par exemple, pour diminuer l'incertitude.

Toutefois, comme le préconise l'ISO 14956, l'utilisateur doit vérifier la cohérence de ses calculs en les confrontant aux résultats d'essais d'intercomparaison sur site (interlaboratoires ou intralaboratoires).

### **2.2 Description de la méthode de mesure**

Périodiquement, l'utilisateur règle ses analyseurs automatiques au zéro et au point d'échelle.

Après réglage, les analyseurs automatiques prélèvent de l'air ambiant à travers une ligne de prélèvement afin de mesurer en continu les concentrations des polluants présents.

Les lectures fournies par les analyseurs automatiques sont des lectures instantanées moyennées et la moyenne obtenue est multipliée par un facteur de conversion, ce qui conduit à une concentration massique arrondie.

NOTE Les unités figurant sur les analyseurs sont habituellement en ppb ou en ppm, ce qui correspond respectivement aux unités légales nmol/mol et  $\mu\text{mol/mol}$ , utilisées dans l'ensemble du document.

## 2.3 Définition du mesurande

Le mesurande est une concentration massique en  $\text{SO}_2$ , NO,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$  ou CO déterminée sur n'importe quel site avec n'importe lequel des analyseurs, en tête de ligne de prélèvement, intégrée sur un pas de temps choisi par l'utilisateur en tenant compte de :

- la conversion des valeurs analogiques en valeurs numériques le cas échéant,
- l'application du facteur de conversion ( $\text{nmol/mol}$  en  $\mu\text{g/m}^3$  et  $\mu\text{mol/mol}$  en  $\text{mg/m}^3$ ) et de l'arrondi,
- la transmission des données au poste central,
- la gamme de mesure couramment utilisée.

**Dans le cas des Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), le pas de temps choisi pour moyenner les valeurs instantanées est un pas quart-horaire ; dans la suite du document, le budget d'incertitudes est établi sur la base de ce pas de temps. Pour l'utilisation de tout autre pas de temps, il conviendra d'adapter les calculs.**

Les **gammes de mesure** couramment utilisées pour les appareils de station sont données dans le tableau ci-après.

**Tableau 1 : Gamme de mesure couramment utilisée pour les appareils de station**

Mesurande	Gamme de mesure couramment utilisée
$\text{SO}_2$	0-1000 nmol/mol
NO	0-5000 nmol/mol
$\text{NO}_2$	0-5000 nmol/mol
$\text{NO}_x$	0-5000 nmol/mol
$\text{O}_3$	0-500 nmol/mol
CO	0-50 $\mu\text{mol/mol}$

Le mesurande correspond à une concentration massique quart-horaire (au niveau du poste central) exprimée en  $\mu\text{g/m}^3$  pour les composés  $\text{SO}_2$ , NO,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  et  $\text{O}_3$  et en  $\text{mg/m}^3$  pour le composé CO (conditions standards : 20°C et 101,3 kPa).

Le cas particulier du  $\text{NO}_2$ , qui est un mesurage indirect, est traité au chapitre 4.

## 2.4 Analyse du processus de mesure

### 2.4.1 Méthode des « 5 M » - recherche des causes d'erreurs

Cette méthode décrite dans la partie 1, permet, à partir d'une très bonne connaissance du processus de mesure, de répertorier toutes les causes possibles d'incertitude.

Les grandeurs ayant une influence sur le mesurage des concentrations volumique et massique quart-horaire sont détaillées dans les paragraphes ci-après, puis résumées dans un diagramme des « 5M ».

### 2.4.2 Les moyens

Le terme « moyens » regroupe les éléments suivants :

#### — La ligne de prélèvement et le filtre

Si des pertes dans la ligne de prélèvement sont détectées, et si elles ne sont pas éliminées, la teneur du composé mesuré est égale à la teneur donnée par l'analyseur à laquelle sont ajoutées les corrections pour compenser ces pertes. Ces dernières peuvent être dues à une absorption ou adsorption du composé mesuré dans la ligne de prélèvement, ou à des transformations/réactions du composé dans le système de prélèvement.

NOTE Il n'est pas pris en compte l'impact de la tête de prélèvement mais celle-ci peut avoir une influence sur la concentration du fait, par exemple, de phénomènes d'adsorption.

#### — L'analyseur

Les caractéristiques métrologiques de l'analyseur utilisé (linéarité, dérive, répétabilité...) interviennent dans le calcul de l'incertitude associée au résultat de mesurage.

Il faut également prendre en compte l'écart éventuel entre l'indication de l'analyseur selon que le gaz est injecté à l'entrée "mesure" (aussi appelée port d'échantillonnage ou voie d'échantillonnage) ou à l'entrée "gaz pour étalonnage" (entrée "zéro", entrée "étalon" ou "span"), si ces dernières sont utilisées pour le réglage de l'analyseur.

NOTE Dans la plupart des cas, la même entrée est utilisée pour le réglage de l'analyseur et pour le mesurage.

#### — Les étalons

L'incertitude liée aux étalons doit être prise en compte lors du réglage de l'analyseur.

#### — Le système d'acquisition et la chaîne de transmission

La concentration mesurée est transmise à un système d'acquisition pouvant être équipé d'une carte convertisseur analogique/digital.

L'incertitude liée au système d'acquisition dépend de la résolution de celui-ci et de sa justesse.

### 2.4.3 La méthode

La méthode de mesure implique le réglage de l'analyseur en 2 points (à zéro et au point échelle), le calcul de la moyenne des valeurs instantanées des concentrations volumiques, la conversion des concentrations volumiques en concentrations massiques ( $\text{nmol/mol}$  en  $\mu\text{g/m}^3$  et  $\mu\text{mol/mol}$  en  $\text{mg/m}^3$ ) et l'arrondissement des concentrations massiques.

### 2.4.4 Le milieu

Les conditions d'environnement du site sur lequel l'analyseur est placé doivent être prises en compte, car elles peuvent avoir une influence sur la réponse de l'appareil si elles varient au cours de la période de mesure et prennent des valeurs différentes de celles qu'ils avaient lors du réglage de l'analyseur : il s'agit de grandeurs physiques auxquelles peuvent être sensibles les analyseurs.

Les principales grandeurs physiques d'influence sont : la tension d'alimentation, la pression et la température environnantes.

L'influence due aux variations de la pression environnante sur la réponse de l'appareil peut être négligée, car elle est déjà prise en compte dans la grandeur d'influence notée « pression du gaz » référencée dans le paragraphe qui suit.

#### **2.4.5 La matière (air)**

Les caractéristiques de l'air prélevé doivent être prises en compte, car elles peuvent avoir une influence sur la réponse de l'appareil : il s'agit de la composition de l'air et de ses caractéristiques physiques auxquelles peuvent être sensibles les analyseurs. Les principales grandeurs d'influence sont :

- les interférents chimiques, dont la nature varie selon le principe de mesure et donc selon le composé mesuré,
- les grandeurs d'influence physiques telles que la température, la pression et l'hygrométrie du gaz.

#### **2.4.6 La main d'œuvre**

L'opérateur a une influence sur le réglage de l'analyseur (minutie, respect des procédures, maintenance...).

Cette influence est déjà prise en compte dans les valeurs de certaines caractéristiques de performance, du fait de la mise en œuvre d'essais pour les déterminer tels que les essais de dérive, de reproductibilité...

#### **2.4.7 Synthèse**

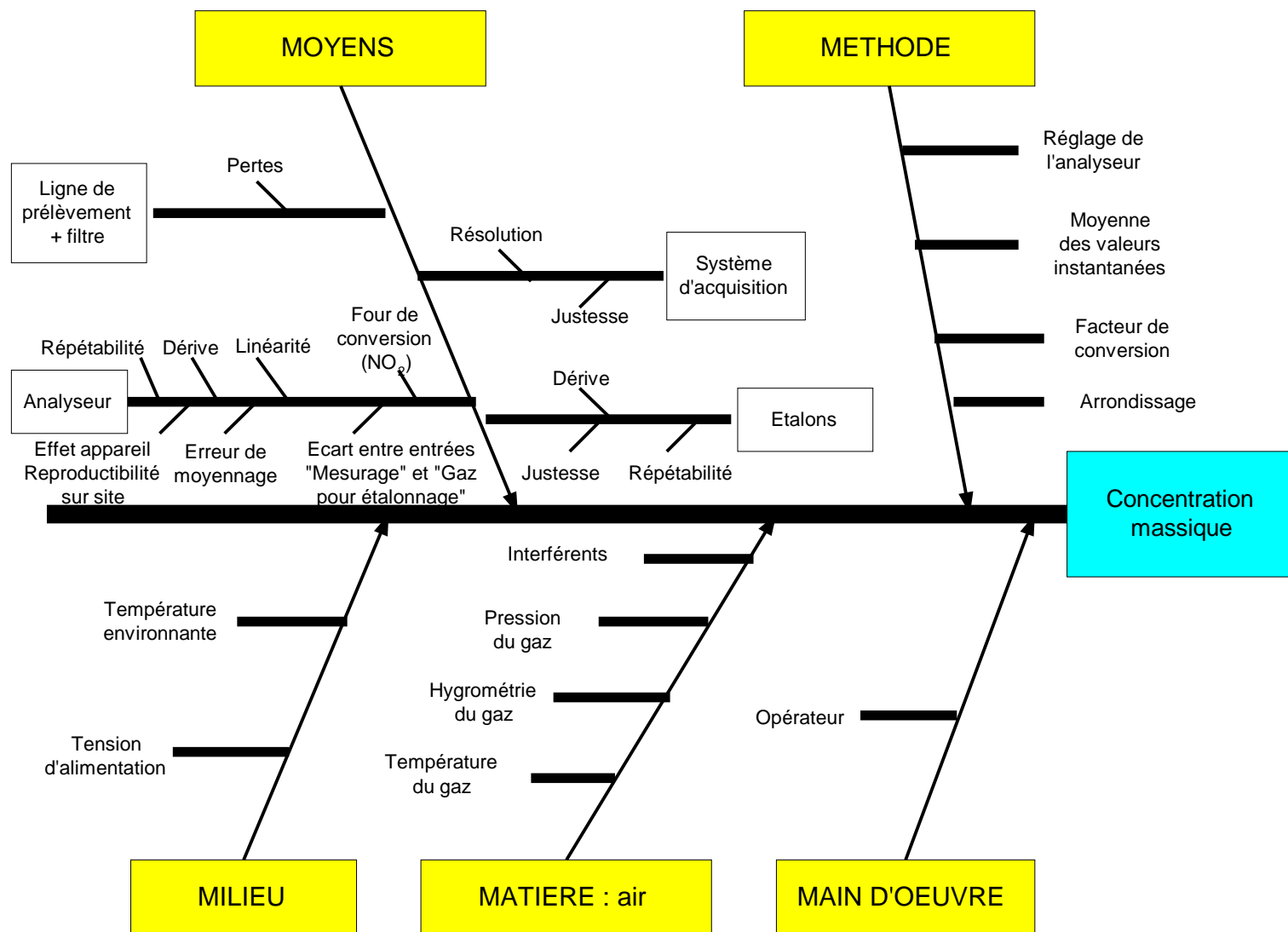


Figure 1 : Application de la méthode des « 5M » au processus de mesure du CO, NO, NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>

### 3 Estimation de l'incertitude élargie sur un mesurage ¼ horaire de SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>x</sub>, CO et O<sub>3</sub>

#### 3.1 Modèle mathématique

##### 3.1.1 Expression de la concentration volumique quart-horaire $C_{Vol,QH}$ (en nmol/mol ou en µmol/mol)

D'après la méthode mise en œuvre et décrite au chapitre 2.1., le modèle mathématique conduisant à la concentration volumique quart-horaire  $C_{Vol,QH}$  est le suivant :

$$C_{Vol,QH} = C_{QH\ brute} + \sum Corrections \quad (1)$$

Avec :

- $C_{Vol,QH}$  la concentration volumique quart-horaire en SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> ou CO mesurée en tête de ligne de prélèvement (en nmol/mol pour les composés SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>x</sub> et O<sub>3</sub> et en µmol/mol pour le composé CO),
- $C_{QH\ brute}$  la concentration volumique quart-horaire moyennée non corrigée (en nmol/mol pour les composés SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>x</sub> et O<sub>3</sub> et en µmol/mol pour le composé CO), dont l'expression figure en (2),
- $\sum Corrections$  la somme des corrections (en nmol/mol pour les composés SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>x</sub> et O<sub>3</sub> et en µmol/mol pour le composé CO), dont l'expression figure en (3).

La concentration volumique quart-horaire moyennée non corrigée a pour expression :

$$C_{QH\ brute} = C_0 + \left( \frac{C - C_0}{L - L_0} \right) \times (L_{Vol,QH} - L_0) \quad (2)$$

Avec :

- $C_0$  la concentration du gaz de zéro utilisé pour le réglage de l'analyseur (en nmol/mol ou en µmol/mol),
- $C$  la concentration du gaz de point échelle utilisé pour le réglage de l'analyseur (en nmol/mol ou en µmol/mol),
- $L_0$  la lecture obtenue pour le gaz de zéro (en nmol/mol ou en µmol/mol),
- $L$  la lecture obtenue pour le gaz de point échelle (en nmol/mol ou en µmol/mol),
- $L_{Vol,QH}$  la lecture de la concentration volumique quart-horaire obtenue pour le composé considéré (SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> ou CO dans l'air ambiant) (en nmol/mol ou en µmol/mol).

NOTE Après réglage de l'appareil, on peut considérer que  $L$  et  $L_0$  sont respectivement égaux à  $C$  et  $C_0$ , avec  $C_0 = L_0 = 0$ , ce qui conduit quantitativement à  $C_{QH\ brute} = L_{Vol,QH}$ . L'expression (2) peut donc se simplifier. Cependant, l'équation complète doit être considérée pour l'évaluation des incertitudes.

La somme des corrections peut être décomposée de la façon suivante :

$$\sum Corrections = C_{Analyseur} + C_{Ligne\ de\ prélèvement} + C_{Système\ d'acquisition} + C_{Milieu} + C_{Matière} \quad (3)$$

Les corrections, propres à chaque appareil, doivent être évaluées. Dans certains cas, la valeur de la correction peut être nulle. Par exemple, les paramètres d'influence (facteurs d'environnement et interférents) pouvant croître ou décroître au cours de la période de mesure, il est alors considéré qu'en moyenne la correction est nulle. Que la valeur de la correction soit nulle ou non, l'incertitude associée à la valeur de la correction doit être prise en compte dans le calcul de l'incertitude élargie.

NOTE 1 De par son expression,  $C_{QH\ brute}$  intègre la correction liée aux étalons.

NOTE 2 Si les corrections ne sont pas appliquées au résultat de mesurage, l'incertitude élargie associée au résultat de mesurage est augmentée de la valeur des corrections (ceci est applicable pour toute correction non nulle qui n'est pas effectuée).

Chacun des membres de l'équation est déterminé au chapitre 3.2.

### 3.1.2 Expression de la concentration massique quart-horaire $C_{Mass,QH}$ (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ou en $\text{mg}/\text{m}^3$ )

La concentration volumique quart-horaire  $C_{Vol,QH}$  est convertie en concentration massique quart-horaire  $C_{Mass,QH}$  en multipliant la première par un facteur de conversion  $F_{conversion}$  selon l'équation :

$$C_{Mass,QH} = C_{Vol,QH} \times F_{Conversion} \quad (4)$$

Avec :

- $C_{Mass,QH}$  la concentration massique quart-horaire en  $\text{SO}_2$ , NO, NOx,  $\text{O}_3$  ou CO (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour les composés  $\text{SO}_2$ , NO, NOx et  $\text{O}_3$  et en  $\text{mg}/\text{m}^3$  pour le composé CO),
- $C_{Vol,QH}$  la concentration volumique quart-horaire en  $\text{SO}_2$ , NO, NOx,  $\text{O}_3$  ou CO (en nmol/mol pour les composés  $\text{SO}_2$ , NO, NOx et  $\text{O}_3$  et en  $\mu\text{mol}/\text{mol}$  pour le composé CO),
- $F_{Conversion}$  le facteur de conversion permettant d'exprimer la concentration en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  à partir de nmol/mol ou en  $\text{mg}/\text{m}^3$  à partir de  $\mu\text{mol}/\text{mol}$ .

La concentration massique quart-horaire  $C_{Mass,QH}$  est ensuite arrondie selon les règles définies dans la partie 1 (chapitre 3.3.6.).

## 3.2 Evaluation des incertitudes-types

Lorsque l'évaluation des analyseurs est réalisée conformément aux prescriptions des normes européennes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626, les essais pour la détermination des caractéristiques de performance, sont réalisés :

- à différents niveaux de concentration de la gamme étudiée pour le test de linéarité,
- à deux niveaux de concentration pour les autres caractéristiques métrologiques et pour la sensibilité aux grandeurs d'influence physiques et chimiques : à zéro, et à environ 80% de la gamme d'évaluation ou au niveau de la valeur limite horaire selon les caractéristiques métrologiques et les grandeurs d'influence considérées.

Les normes citées ci-dessus indiquent que les caractéristiques de performance doivent être déterminées dans le cadre d'une approbation de type, par des laboratoires accrédités.

Si l'incertitude est évaluée à un niveau de concentration différent de celui appliqué pour déterminer les caractéristiques de performance, une extrapolation ou adaptation des caractéristiques de performance, à l'exception de l'écart de linéarité, doit être effectuée. En effet, les valeurs des caractéristiques de performance peuvent dépendre du niveau de concentration auxquelles elles sont déterminées. En l'absence de données très précises sur la manière dont ces caractéristiques évoluent dans le domaine de mesure, il est habituellement considéré que celles-ci varient proportionnellement à la concentration mesurée au moins dans un intervalle restreint du domaine autour de la concentration de test utilisée lors de l'évaluation. L'annexe A propose un domaine d'utilisation des règles d'extrapolation.

Ces extrapolations sont effectuées dans les chapitres 3.2.2 , 3.2.3, 3.2.5, 3.2.6 et 3.2.11.

### 3.2.1 Incertitude-type due aux gaz pour étalonnage $u(C)$ et $u(C_0)$ (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$ )

L'incertitude-type due à chaque gaz pour étalonnage,  $u(C)$  ou  $u(C_0)$ , est liée à l'incertitude élargie sur la concentration du gaz pour étalonnage donnée par le certificat d'étalonnage, par le constat de vérification, ou dans le cas de l'air zéro définie par un postulat, et à la dérive de la concentration du gaz entre deux étalonnages, ce qui conduit à une incertitude-type due aux étalons de :

— Gaz de point d'échelle

$$u(C) = \sqrt{\left(\frac{U(\text{Etalon})}{2}\right)^2 + (u_D)^2} \quad (5.1)$$

Avec :

- $u(C)$  l'incertitude-type due au gaz de point d'échelle (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $U(\text{Etalon})$  l'incertitude élargie absolue du gaz de point d'échelle donnée sur le certificat d'étalonnage (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $u_D$  l'incertitude-type liée à la dérive de la concentration du gaz de point d'échelle entre deux étalonnages de ce gaz (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ).

Concernant l'évaluation de la dérive, la valeur peut être égale :

- Soit à une erreur maximale tolérée choisie par l'utilisateur ; par exemple si l'utilisateur se fixe comme dérive maximale, 3% de la concentration précédente pour le point d'échelle, l'incertitude liée à la dérive de la concentration du gaz de point d'échelle sera calculée de la façon suivante :

$$u_D = \frac{0,03 \times C}{\sqrt{3}}$$

- Soit à une valeur fixée sur la base des résultats des essais effectués par l'utilisateur (valeur réelle de dérive constatée) ; l'incertitude-type pourra être calculée à partir de la moyenne des écarts ou de l'écart maximum entre deux résultats d'étalonnage consécutifs.

Dans la pratique, cette composante est souvent négligeable en raison des faibles valeurs de dérive constatées.

— Gaz de zéro

$$u(C_0) = \sqrt{\left(\frac{U(Etalon)}{2}\right)^2 + (u_D)^2} \quad (5.2)$$

Avec :

- $u(C_0)$  l'incertitude-type due au gaz de zéro (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ )
- $U(Etalon)$  l'incertitude élargie du gaz de zéro donnée sur le certificat d'étalonnage, sur le constat de vérification, ou définie par le postulat national ci-dessous (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ )

Postulat : Dans le gaz de zéro de pureté supérieure ou égale à 99,9997%, on peut considérer que les concentrations en  $\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}/\text{NO}_x$  et  $\text{CO}$  sont nulles (n'étant pas pour l'instant en mesure de quantifier les concentrations voisines de zéro) : dans ce cas, l'incertitude associée est calculée en utilisant une loi uniforme de demi-étendue 1 nmol/mol pour l' $\text{O}_3$ , le  $\text{SO}_2$  et le  $\text{NO}/\text{NO}_x$  et de demi-étendue 0,1  $\mu\text{mol/mol}$  pour le  $\text{CO}$ .

- $u_D$  l'incertitude-type liée à la dérive de la concentration du gaz de zéro entre deux étalonnages de ce gaz (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ )

Concernant l'évaluation de la dérive, la valeur peut être égale :

- Soit à une erreur maximale tolérée choisie par l'utilisateur ;
- Soit à une valeur fixée sur la base des résultats des essais effectués par l'utilisateur (valeur réelle de dérive constatée) ; l'incertitude-type pourra être alors prise égale, par exemple, à la moyenne des écarts ou à l'écart maximum entre deux résultats d'étalonnage consécutifs.

Dans la pratique, cette composante est négligeable en raison des faibles dérives constatées.

### 3.2.2 Incertitude-type sur les lectures des étalons $u(L)$ et $u(L_0)$ (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$ )

Il est considéré que l'incertitude de lecture est liée à la résolution et à la répétabilité de l'analyseur.

L'écart-type de répétabilité est calculé, lors de l'évaluation de l'analyseur, à partir des résultats des répétitions des mesurages généralement à deux niveaux de concentration (les normes NF EN 14211, 14212, 14625 et 14626 prévoient d'évaluer l'écart-type de répétabilité à 0 et à la valeur limite horaire).

Lors des mesurages pour déterminer la répétabilité, l'influence de la résolution de l'analyseur est incluse dans les écarts de mesure. L'incertitude-type associée à la lecture est donc posée comme étant égale à l'incertitude-type liée à la répétabilité.

— A zéro, l'incertitude-type sur la lecture  $u(L_0)$  est la suivante :

$$u(L_0) = \sqrt{s_{rz}^2} = \sqrt{\left(\frac{\sum (x_{iz} - x_z)^2}{n-1}\right)^2} \quad (6)$$

Avec :

- $u(L_0)$  l'incertitude-type sur la lecture du gaz de zéro (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $s_{rz}$  l'écart-type de répétabilité à zéro (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),

- $x_{iz}$  le  $i^{\text{ième}}$  mesurage au point zéro (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $\bar{x}_z$  la valeur moyenne des  $n$  mesurages au point zéro effectuées lors de l'évaluation de la répétabilité de l'analyseur (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ).
- Au point échelle, l'incertitude-type sur la lecture  $u(L)$  est calculée selon l'équation suivante :

$$u(L) = \sqrt{\left(s_{rG} \times \frac{C}{C_G}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{\sum (x_{iG} - \bar{x}_G)^2}{n-1} \times \frac{C}{C_G}\right)^2} \quad (7)$$

Avec :

- $u(L)$  l'incertitude-type sur la lecture du gaz de point d'échelle (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $C_G$  la concentration du gaz utilisé pour l'évaluation de l'analyseur (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $s_{rG}$  l'écart-type de répétabilité à la concentration  $C_G$  (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $x_{iG}$  le  $i^{\text{ième}}$  mesurage à la concentration  $C_G$  (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $\bar{x}_G$  la valeur moyenne des  $n$  mesurages à la concentration  $C_G$  effectuées lors de l'évaluation de la répétabilité de l'analyseur (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $C$  la concentration du gaz de point d'échelle utilisé pour le réglage de l'analyseur (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ).

Toutefois, dans certains cas, à zéro comme au point d'échelle, l'écart-type de répétabilité peut être inférieur à l'incertitude-type liée à la résolution. Par conséquent, pour éviter de sous-estimer l'incertitude de lecture, il convient de comparer l'écart-type de répétabilité et l'incertitude-type liée à la résolution.

Dans le cas où l'écart-type de répétabilité est inférieur à l'incertitude-type liée à la résolution, alors c'est cette dernière qui est prise en compte et l'incertitude de lecture devient égale à :

$$u(L_0) = \left(\frac{R\acute{e}s}{2\sqrt{3}}\right) \quad \text{ou} \quad u(L) = \left(\frac{R\acute{e}s}{2\sqrt{3}}\right)$$

Avec :  $R\acute{e}s$  la résolution de l'analyseur (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ).

### 3.2.3 Incertitude-type sur la lecture volumique effectuée en air ambiant $u(L_{Vol,QH})$ (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$ )

L'incertitude de lecture du point de mesurage  $u(L_{Vol,QH})$  est calculée de façon analogue à l'incertitude associée à la lecture du gaz de point d'échelle (chapitre 3.2.2.).

$$u(L_{Vol,QH}) = \sqrt{\left(s_{rG} \times \frac{L_{Vol,QH}}{C_G}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{\sum (x_{iG} - \bar{x}_G)^2}{n-1} \times \frac{L_{Vol,QH}}{C_G}\right)^2} \quad (8)$$

Avec :

- $u(L_{Vol,QH})$  l'incertitude-type sur la lecture à la concentration  $C_{Vol,QH}$  (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $s_{rG}$  l'écart-type de répétabilité à la concentration  $C_G$  (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $C_G$  la concentration du gaz utilisé pour l'évaluation de l'analyseur (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $L_{Vol,QH}$  la lecture de la concentration volumique quart-horaire (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $x_{iG}$  le  $i^{\text{ème}}$  mesurage à la concentration  $C_G$  (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $\bar{x}_G$  la valeur moyenne des  $n$  mesurages à la concentration  $C_G$  effectués lors de l'évaluation de l'analyseur (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ).

Toutefois, dans certains cas, l'écart-type de répétabilité peut être inférieur à l'incertitude-type liée à la résolution. Par conséquent, pour éviter de sous-estimer l'incertitude de lecture, il convient de comparer l'écart-type de répétabilité et l'incertitude-type liée à la résolution.

Dans le cas où l'écart-type de répétabilité est inférieur à l'incertitude-type liée à la résolution, alors c'est cette dernière qui est prise en compte et l'incertitude de lecture devient égale à :

$$u(L_{Vol,QH}) = \left( \frac{R\acute{e}s}{2\sqrt{3}} \right)$$

Avec :  $R\acute{e}s$  la résolution de l'analyseur (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ).

### 3.2.4 Incertitude-type de linéarité $u(C_{Lin\acute{e}arit\acute{e}})$ (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$ )

En général, la linéarité de l'appareil est contrôlée par injection de gaz pour étalonnage à différents niveaux de concentrations (y compris au niveau 0) répartis sur la gamme de mesure de l'analyseur, après réglage de l'analyseur.

Les normes européennes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626 définissent l'écart de linéarité comme le résidu maximum entre les teneurs données par la droite de régression linéaire [teneurs mesurées – teneurs générées] et les teneurs lues.

Or, en utilisation habituelle, l'équation de cette droite de régression linéaire ne sert pas à corriger les valeurs mesurées. Calculer l'incertitude-type liée à l'écart de linéarité sur la base de ce résidu risque donc de minimiser sa valeur.

Il est donc préférable de calculer l'incertitude-type liée à l'écart de linéarité en prenant comme résidu maximum  $X_{lin,max}$ , l'écart maximum relatif entre la teneur mesurée et la teneur de référence, obtenu pour les niveaux de concentrations de tests autres que zéro. L'écart  $X_{lin,max}$  sera donc exprimé en % de la concentration à laquelle il a été mesuré.

Il est considéré qu'il y a une probabilité égale que l'écart de linéarité soit égal à une valeur de l'intervalle défini par  $[-X_{lin,max} ; +X_{lin,max}]$ . Il est donc appliqué une loi uniforme : l'écart maximum est alors divisé par  $\sqrt{3}$  pour calculer l'incertitude-type due à la linéarité  $u(C_{Lin\acute{e}arit\acute{e}})$ , ce qui conduit à :

- Pour une concentration mesurée proche de zéro :

$$u(C_{Lin\acute{e}arit\acute{e}}) = \frac{X_{lin,z}}{\sqrt{3}} \quad (9)$$

Avec :

- $u(C_{\text{Linéarité}})$  l'incertitude-type liée à la linéarité pour une concentration mesurée proche de zéro (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $X_{\text{lin},z}$  le résidu à zéro (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ).

— Pour un autre niveau de concentration

$$u(C_{\text{Linéarité}}) = \frac{X_{\text{lin},\text{max}}}{\sqrt{3}} \times \frac{C_{\text{Vol,QH}}}{100} \quad (10)$$

Avec :

- $u(C_{\text{Linéarité}})$  l'incertitude-type liée à la linéarité pour des concentrations  $C_{\text{Vol,QH}}$  supérieures à  $3 \times s_{\text{rz}}$  (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $X_{\text{lin},\text{max}}$  l'écart relatif maximum entre la teneur mesurée et la teneur de référence (en % de la concentration mesurée lors du test de linéarité),
- $C_{\text{Vol,QH}}$  la concentration volumique quart-horaire (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ).

### 3.2.5 Incertitude-type due à l'écart entre entrée "mesure" et entrée "gaz pour étalonnage" $u(C_{\text{Entrées "Mesure" / "Gaz pour étalonnage"}})$ (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$ )

Cette incertitude-type est évaluée en injectant un gaz de point échelle par l'entrée « mesure » et par l'entrée « gaz pour étalonnage ».

L'incertitude-type due à l'écart entre les entrées "mesure" et "gaz pour étalonnage"  $u(C_{\text{Entrées Mesure / Gaz pour étalonnage}})$  est calculée de la façon suivante, en utilisant une loi uniforme :

$$u(C_{\text{Entrées "Mesure" / "Gaz pour étalonnage"}}) = \frac{|\bar{L}_{\text{Mesure}} - \bar{L}_{\text{Gaz pour étalonnage}}| \times \frac{C_{\text{Vol,QH}}}{C_{\text{G}}}}{\sqrt{3}} \quad (11)$$

Avec :

- $u(C_{\text{Entrées "Mesure" / "Gaz pour étalonnage"}})$  l'incertitude-type due à l'écart entre les entrées "mesure" et "gaz pour étalonnage" (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $\bar{L}_{\text{Mesure}}$  la lecture moyenne obtenue lors de l'évaluation de l'appareil par injection du gaz de point échelle au niveau de l'entrée « Mesure » (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $\bar{L}_{\text{Gaz pour étalonnage}}$  la lecture moyenne obtenue lors de l'évaluation de l'appareil par injection du gaz de point échelle au niveau de l'entrée « Gaz pour étalonnage » (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $C_{\text{G}}$  la concentration du gaz utilisé lors de l'évaluation (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $C_{\text{Vol,QH}}$  la concentration volumique quart-horaire (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ).

### 3.2.6 Incertitude-type due à la dérive de l'analyseur sur site $u(C_{\text{Dérive}})$ (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$ )

La contribution à l'incertitude de mesure de la dérive sur site de l'analyseur, peut être estimée soit à partir de « la dérive à long terme » telle que déterminée lors de l'évaluation de l'analyseur conformément aux normes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626, soit à partir de la dérive maximale ou la dérive moyenne que l'utilisateur a pu observer entre deux réglages de l'appareil (les normes exigent que ces derniers soient effectués au moins tous les 3 mois).

La « dérive à long terme » déterminée lors de l'évaluation de l'analyseur sur site, correspond à la dérive mesurée sur la période de fonctionnement sans intervention, c'est à dire la période pendant laquelle la dérive remplit le critère de performance donné dans les normes.

L'essai sur site dure trois mois. La dérive à long terme est donc :

- au plus égale au critère de performance si la période de fonctionnement sans intervention est inférieure à trois mois,
  - égale à l'écart de concentration mesuré entre le début et la fin de la période de trois mois, si la période de fonctionnement est d'au moins trois mois,
  - égale à l'écart de concentration mesuré entre le début et la fin de la période de fonctionnement sans intervention, si le fabricant de l'appareil spécifie une période plus courte pour réaliser des opérations de maintenance pouvant inclure un réglage.
- A zéro

L'incertitude-type due à la dérive à zéro  $u(C_{\text{Dérive à zéro}})$  est calculée de la façon suivante en utilisant une loi uniforme :

$$u(C_{\text{Dérive à zéro}}) = \frac{D_z}{\sqrt{3}} \quad (12)$$

Avec :

- $u(C_{\text{Dérive à zéro}})$  l'incertitude-type due à la dérive à zéro (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $D_z$  la dérive à zéro (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ).

— Au point échelle

L'incertitude-type due à la dérive à long terme déterminée lors de l'évaluation  $u(C_{\text{Dérive au point échelle}})$  est calculée de la façon suivante en utilisant une loi uniforme :

$$u(C_{\text{Dérive au point échelle}}) = \frac{D_G \times C_{\text{Vol, QH}}}{100 \times \sqrt{3}} \quad (13)$$

Avec :

- $u(C_{\text{Dérive au point échelle}})$  l'incertitude-type due à la dérive au point échelle (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $D_G$  la dérive à la concentration  $C_G$  déterminée lors de l'évaluation de l'analyseur (en % de la concentration),
- $C_{\text{Vol, QH}}$  la concentration volumique quart-horaire (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ).

### 3.2.7 Incertitude-type due à la reproductibilité sur site $u(C_{\text{Reproductibilité sur site}})$ (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$ )

Pour déterminer la reproductibilité lors de l'évaluation d'un modèle d'analyseur, deux analyseurs identiques (même fabricant et même modèle) sont installés pendant trois mois sur un même site, mesurant simultanément en des points équivalents, et de telle sorte que la réponse de l'un n'influe pas sur la réponse de l'autre.

Pendant cette période, les écarts entre les moyennes horaires données par les 2 appareils dans l'air ambiant sont calculés de la façon suivante :

$$D_{f,i} = (L_{1,f})_i - (L_{2,f})_i \quad (14)$$

Avec :

- $D_{f,i}$  l'écart entre les réponses données par les 2 appareils au  $i^{\text{ème}}$  mesurage parallèle (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $(L_{1,f})_i$  la  $i^{\text{ème}}$  moyenne horaire de l'analyseur 1 (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $(L_{2,f})_i$  la  $i^{\text{ème}}$  moyenne horaire de l'analyseur 2, correspondant à la même période que la moyenne de l'analyseur 1 (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ).

La reproductibilité telle que définie dans les normes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626 permet d'évaluer les écarts entre des appareils de même modèle soumis aux mêmes conditions d'environnement et de matrice, et donc de quantifier les écarts de caractéristiques de performance entre deux appareils qui devraient avoir les mêmes performances. Il est à noter que les écarts éventuels entre les réponses des deux appareils en tests sont liés, pour les paramètres d'influence physiques et pour les interférents, aux conditions environnementales du site sur lequel les analyseurs sont évalués : si les deux analyseurs n'ont pas exactement la même sensibilité aux facteurs d'influence, les écarts de réponse seront d'autant plus importants que la plage de variation des facteurs d'influence sera large. Selon la typologie des sites (trafic, urbain, rural), les résultats en valeur absolue obtenus peuvent donc être différents.

L'incertitude-type de reproductibilité sur site  $u(C_{\text{Reproductibilité sur site}})$  est calculée à partir des écarts en utilisant l'équation ci-après :

$$u(C_{\text{Reproductibilité sur site}}) = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n D_{f,i}^2}}{2n} \times C_{\text{Vol,QH}} \quad (15)$$

Avec :

- $u(C_{\text{Reproductibilité sur site}})$  l'incertitude-type de reproductibilité sur site (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $D_{f,i}$  l'écart entre les réponses données par les 2 appareils dans l'air ambiant au  $i^{\text{ème}}$  mesurage parallèle (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $\bar{L}$  la lecture moyenne durant l'essai sur site (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $n$  le nombre de mesurages faits en parallèle,
- $C_{\text{Vol,QH}}$  la concentration volumique quart-horaire (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ).

### 3.2.8 Incertitude-type due à l'erreur de moyennage $u(C_{\text{Moyennage}})$ (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$ )

L'essai de moyennage permet de déterminer l'écart de réponse de l'analyseur obtenu lorsqu'on observe des variations à court terme de la concentration de l'air prélevé par rapport à la réponse qui serait obtenue pour la mesure d'un niveau constant et équivalent à la moyenne des variations de concentration. L'erreur de moyennage est évaluée en faisant varier la concentration en mesurande selon des échelons à zéro et en un point d'échelle avec une fréquence définie.

L'incertitude-type due à l'écart de moyennage  $u(C_{\text{Moyennage}})$  est calculée comme suit :

$$u(C_{\text{Moyennage}}) = \frac{E_{\text{Moyennage}} \times C_{\text{Vol,QH}}}{\sqrt{3} \times 100} \quad (16)$$

Avec :

- $u(C_{\text{Moyennage}})$  l'incertitude-type due à l'écart de moyennage (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $E_{\text{Moyennage}}$  l'erreur de moyennage (exprimée en % de la concentration),
- $C_{\text{Vol,QH}}$  la concentration volumique quart-horaire (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ).

### 3.2.9 Incertitude-type due à la ligne de prélèvement $u(C_{\text{Ligne de prélèvement}})$ (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$ )

L'incertitude-type due à la ligne de prélèvement peut être évaluée soit :

- En considérant des écarts maximums de 2 % pour les pertes dans la ligne de prélèvement et de 3 % pour les pertes dues au filtre (valeurs fixées par les normes européennes),
- En utilisant les erreurs maximales tolérées déterminées lors des essais réalisés par l'utilisateur.

L'incertitude-type due à la ligne de prélèvement  $u(C_{\text{Ligne de prélèvement}})$  est calculée en appliquant une loi uniforme à l'écart maximum ou à l'EMT (se reporter à l'annexe B) définis ci-dessus.

$$u(C_{\text{Ligne de prélèvement}}) = \frac{E_{\text{max}}}{\sqrt{3}} \text{ ou } u(C_{\text{Ligne de prélèvement}}) = \frac{EMT}{\sqrt{3}} \quad (17)$$

Avec :

- $u(C_{\text{Ligne de prélèvement}})$  l'incertitude-type due à la ligne de prélèvement (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $E_{\text{max}}$  l'écart maximum de concentration liée aux pertes dans la ligne et sur le filtre, fixé dans les normes (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $EMT$  l'erreur maximale tolérée fixée par l'utilisateur (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ).

### 3.2.10 Incertitude-type due au système d'acquisition $u(C_{\text{Système d'acquisition}})$ (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$ )

L'analyseur est équipé soit d'une sortie analogique soit d'une sortie numérique. La concentration mesurée est enregistrée par un châssis d'acquisition dans la station de mesure, puis les données sont transmises au poste central pour traitement, validation et stockage.

L'incertitude-type due au système d'acquisition est liée à l'écart entre le signal émis en sortie d'analyseur et celui stocké au poste central. Cet écart dépend de la résolution du système d'acquisition, de sa répétabilité, de sa justesse et enfin du processus interne d'arrondissage.

Selon que le système d'acquisition est étalonné ou qu'il est contrôlé par l'utilisateur, l'incertitude-type associée au système d'acquisition prise en compte dans le budget d'incertitude sera obtenue :

- A partir de l'incertitude donnée dans le certificat d'étalonnage ou le constat de vérification si la centrale est étalonnée ; il conviendra, pour calculer l'incertitude-type associée au système d'acquisition, de convertir le résultat d'étalonnage en « équivalent concentration » du mesurande considéré si le système est étalonné en une autre unité (par exemple en tension).

$$u(C_{\text{système d'acquisition}}) = \frac{U(etal_{station})}{2} \quad (18.1)$$

Avec :

- $u(C_{\text{système d'acquisition}})$  l'incertitude-type due au système d'acquisition (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $U(etal_{station})$  l'incertitude élargie donnée dans le certificat d'étalonnage ou dans le constat de vérification exprimée en équivalent concentration (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ).
- A partir de données issues du contrôle effectué par l'utilisateur : dans ce cas, il peut être défini, par exemple, une EMT basée sur l'écart moyen ou sur l'écart maximum observé par l'utilisateur lors de générations ou de simulations de générations de concentrations. L'incertitude-type associée au système d'acquisition doit également tenir compte de la répétabilité calculée en réalisant des séries de simulations de transmissions de données et de la résolution du système. Cette dernière étant prise en compte lors de la détermination de la répétabilité, l'incertitude associée au système d'acquisition est alors donnée par :

$$u(C_{\text{système d'acquisition}}) = \sqrt{\left( \frac{EMT_{\text{système d'acquisition}}}{\sqrt{3}} \right)^2 + (S_{r,\text{système d'acquisition}})^2} \quad (18.2)$$

Avec :

- $u(C_{\text{système d'acquisition}})$  l'incertitude-type due au système d'acquisition (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $EMT_{\text{système d'acquisition}}$  l'erreur maximale admissible du système d'acquisition fixée par l'utilisateur, traduisant l'erreur de justesse maximale admissible (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $S_{r,\text{système d'acquisition}}$  l'écart-type de répétabilité du système d'acquisition (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ).

L'écart-type de répétabilité du système d'acquisition peut être déterminé à l'aide d'un générateur de tension raccordé.

Dans le cas où l'écart-type de répétabilité de la centrale est inférieur à sa résolution, alors c'est cette dernière qui est prise en compte, ce qui conduit à :

$$u(C_{\text{système d'acquisition}}) = \sqrt{\left( \frac{EMT_{\text{système d'acquisition}}}{\sqrt{3}} \right)^2 + \left( \frac{Rés}{2\sqrt{3}} \right)^2} \quad (18.3)$$

Avec : Rés la résolution de la centrale d'acquisition (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ).

### 3.2.11 Incertitude-type due aux paramètres physiques d'influence sur la réponse de l'analyseur

Les paramètres physiques qui ont une influence sur la réponse de l'analyseur sont les suivants :

- la tension d'alimentation,
- la température environnante,
- la température et la pression du gaz.

Lors des évaluations d'analyseurs, les paramètres d'influence sont testés à une valeur donnée du paramètre (de préférence de l'ordre de la valeur maximale susceptible d'être rencontrée), en supposant que l'effet sur la réponse de l'analyseur est proportionnel à la variation de la valeur du paramètre, ce qui entraîne une correction de l'influence du paramètre elle-même proportionnelle à la variation du paramètre.

Si  $x_j$  est un paramètre d'influence, la correction  $C_{xj}$  relative au paramètre d'influence  $x_j$  est égale à :  $C_{xj} = c_{j,inf} \times \Delta x_j$  et l'incertitude de la correction est donnée par :

$$u(C_{xj}) = \left( \frac{\partial C_{xj}}{\partial \Delta x_j} \right) \times u(\Delta x_j) = c_{j,inf} \times u(\Delta x_j) \quad (19)$$

Avec :

- $u(C_{xj})$  l'incertitude-type sur la correction  $C_{xj}$  (en nmol/mol ou en  $\mu$ mol/mol),
- $\frac{\partial C_{xj}}{\partial \Delta x_j} = c_{j,inf}$  le coefficient de sensibilité (par exemple : sensibilité de la réponse de l'analyseur à une variation de température ambiante) (en nmol/mol/unité du facteur d'influence ou en  $\mu$ mol/mol/ unité du facteur d'influence),
- $u(\Delta x_j)$  l'incertitude-type associée à la variation du paramètre d'influence (dans le cas de la température ambiante : incertitude associée à la variation de la température ambiante entre le moment où est effectué le réglage de l'analyseur et la période où l'analyseur est en mesure).

Les valeurs des coefficients de sensibilité sont déterminées par des tests en laboratoire. Les coefficients de sensibilité de l'analyseur aux paramètres d'influence sont en général exprimés en unité de mesurande/unité du paramètre d'influence ; par exemple, pour la sensibilité à la température ambiante : en  $\mu$ mol/mol/K ou nmol/mol/10K.

Pour l'évaluation des incertitudes-types associées à la variation des paramètres d'influence, l'étendue  $[x_{j,min} ; x_{j,max}]$  doit être déterminée : ces extrema peuvent être mesurés directement sur le site, ou estimés.

La variation du paramètre est supposée suivre une loi uniforme, c'est à dire qu'au cours de la période de mesure, le paramètre d'influence peut être égal à toute valeur de l'intervalle avec la même probabilité.

Dans la norme NF EN ISO 14956, le calcul de l'incertitude-type associée à la variation d'un paramètre d'influence est donné par l'équation suivante :

$$u(\Delta x_j) = \sqrt{\frac{(x_{j,max} - x_{j,réglage})^2 + (x_{j,min} - x_{j,réglage}) \times (x_{j,max} - x_{j,réglage}) + (x_{j,min} - x_{j,réglage})^2}{3}} \quad (20)$$

Avec :

- $u(\Delta x_j)$  l'incertitude-type associée à la variation d'un paramètre d'influence (en unité de la grandeur d'influence),
- $x_{j,\min}$  la valeur minimale de la grandeur d'influence  $x_j$  pendant la période de mesure (en unité de la grandeur d'influence),
- $x_{j,\max}$  la valeur maximale de la grandeur d'influence  $x_j$  pendant la période de mesure (en unité de la grandeur d'influence),
- $x_{j,\text{réglage}}$  la valeur de la grandeur d'influence  $x_j$  pendant le réglage de l'appareil (en unité de la grandeur d'influence).

Dans ce cas, l'équation (19) prend l'expression suivante :

$$u(C_{xj}) = c_{j,\text{inf}} \times \sqrt{\frac{(x_{j,\max} - x_{j,\text{réglage}})^2 + (x_{j,\min} - x_{j,\text{réglage}}) \times (x_{j,\max} - x_{j,\text{réglage}}) + (x_{j,\min} - x_{j,\text{réglage}})^2}{3}} \quad (21)$$

Cas où le calcul peut être simplifié :

- Premier cas : si la valeur  $x_{j,\text{réglage}} = x_{j,\text{calibrage}}$  est au centre de l'intervalle  $[x_{j,\max}; x_{j,\min}]$  :

$$u(\Delta x_j) = \frac{(x_{j,\max} - x_{j,\min})}{2\sqrt{3}} \quad (22)$$

$$\text{et } u(C_{xj}) = c_{j,\text{inf}} \times \frac{(x_{j,\max} - x_{j,\min})}{2\sqrt{3}} \quad (23)$$

C'est par exemple l'hypothèse qui peut être prise dans le cas de la tension électrique d'alimentation qui est le plus souvent égale à sa valeur nominale.

- Deuxième cas : si la valeur  $x_{j,\text{réglage}}$  est égale à une des bornes de l'intervalle  $[x_{j,\max}; x_{j,\min}]$  :

$$u(\Delta x_j) = \frac{(x_{j,\max} - x_{j,\min})}{\sqrt{3}} \quad (24)$$

$$\text{et } u(C_{xj}) = c_{j,\text{inf}} \times \frac{(x_{j,\max} - x_{j,\min})}{\sqrt{3}} \quad (25)$$

Cette hypothèse peut être appliquée en vue d'une simplification de calcul quand la valeur du paramètre d'influence au moment du réglage est comprise dans l'intervalle de variation sans être égale à une borne : en supposant que la valeur au moment du réglage est égale à une borne de l'intervalle, l'incertitude est maximisée.

C'est par exemple ce qui peut être appliqué dans le cas de la température environnante.

Si la température environnante dans la station de mesure est mesurée, l'incertitude-type  $u(C_{\text{Température environnante}})$  peut être calculée selon l'équation (21).

Si elle n'est pas mesurée, pour estimer l'intervalle de variation de la température environnante, il convient de tenir compte du type de local dans lequel se trouve l'analyseur : local climatisé, local non climatisé mais dans un bâtiment ou station mobile.

### 3.2.11.1 Incertitude-type due à la température ambiante $u(C_{\text{Température ambiante}})$ (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$ )

L'amplitude de variation de la température ambiante sera alors plus ou moins grande ; par exemple pour un local climatisé, l'intervalle de variation pourra être estimé à  $\pm 3^\circ\text{C}$  soit une amplitude de  $6^\circ\text{C}$  ; dans un local non climatisé d'un bâtiment, l'amplitude de variation de la température pourra être évaluée à  $5\text{-}10^\circ\text{C}$  selon l'exposition....

A défaut de connaître l'amplitude exacte de variation de la température, on maximalise l'incertitude-type en posant qu'elle est égale, pendant le réglage de l'analyseur, à l'une des extrémités de l'intervalle de variation ;  $u(C_{\text{Température ambiante}})$  est alors calculée à partir de l'équation (25), de la façon suivante :

$$u(C_{\text{Température ambiante}}) = c_{j,\text{inf}} \times \frac{C_{\text{Vol,QH}}}{C_G} \times \frac{(T_{\text{Obs max}} - T_{\text{Obs min}})}{2\sqrt{3}} \quad (26)$$

Avec :

- $u(C_{\text{Température ambiante}})$  l'incertitude-type due à la température ambiante (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $c_{j,\text{inf}}$  le coefficient de sensibilité de la réponse de l'analyseur à une variation de température ambiante (en nmol/mol/K ou en  $\mu\text{mol/mol/K}$ ),
- $T_{\text{Obs min}}$  la température ambiante minimale observée sur site (en K),
- $T_{\text{Obs max}}$  la température ambiante maximale observée sur site (en K),
- $C_G$  la concentration du gaz utilisé pour l'évaluation (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $C_{\text{Vol,QH}}$  la concentration volumique quart-horaire (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ).

L'incertitude-type due à l'influence de la température ambiante sur la réponse de l'analyseur est calculée en prenant en compte le coefficient de sensibilité le plus élevé entre les deux valeurs obtenues aux températures extrêmes d'essai  $T_{\text{min}}$  et  $T_{\text{max}}$  lors du test de sensibilité de l'analyseur à ce paramètre.

### 3.2.11.2 Incertitude-type due à la tension électrique d'alimentation $u(C_{\text{Tension d'alimentation}})$ (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$ )

La tension électrique d'alimentation peut être supposée égale à sa valeur nominale lors du réglage de l'analyseur ; l'incertitude-type due à l'influence de la tension d'alimentation sur la réponse de l'analyseur  $u(C_{\text{Tension d'alimentation}})$  est alors calculée à partir de l'équation (23), de la façon suivante :

$$u(C_{\text{Tension d'alimentation}}) = c_{j,\text{inf}} \times \frac{C_{\text{Vol,QH}}}{C_G} \times \frac{(V_{\text{Obs max}} - V_{\text{Obs min}})}{2\sqrt{3}} \quad (27)$$

Avec :

- $u(C_{\text{Tension d'alimentation}})$  l'incertitude-type due à la tension d'alimentation (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $c_{j,\text{inf}}$  le coefficient de sensibilité de la réponse de l'analyseur à une variation de tension d'alimentation (en nmol/mol/V ou en  $\mu\text{mol/mol/V}$ ),
- $V_{\text{Obs min}}$  la tension d'alimentation minimale observée sur site (en V),

- $V_{Obs\ max}$  la tension d'alimentation maximale observée sur site (en V),
- $C_G$  la concentration du gaz utilisé pour l'évaluation (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $C_{Vol,QH}$  la concentration volumique quart-horaire (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ).

Lorsque la tension électrique d'alimentation n'est pas mesurée, son intervalle de variation doit être estimé. Si la tension électrique est régulée, l'intervalle de variation dépend des caractéristiques du régulateur. Si elle n'est pas régulée, l'intervalle de variation peut être pris égal à celui appliqué lors du test d'évaluation de ce paramètre, à savoir  $\pm 10\%$  de la tension nominale.

### 3.2.11.3 Incertitude-type due à la pression du gaz $u(C_{Pression\ du\ gaz})$ (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$ )

La pression du gaz prélevé est liée d'une part à la pression atmosphérique, d'autre part à la pression du système de prélèvement (chute de pression le long de la ligne de prélèvement, et le cas échéant chute de pression due à la pompe de prélèvement dans le cas de l'utilisation d'un collecteur).

Si le réglage de l'analyseur est réalisé en injectant le gaz pour étalonnage par la ligne de prélèvement, l'influence de la pression due au système de prélèvement sera la même pendant le réglage de l'analyseur que pendant la période de mesure. L'intervalle de variation de la pression du gaz sera donc dépendant des variations de pression atmosphérique.

Lorsque le réglage de l'analyseur est réalisé en injectant le gaz pour étalonnage sans passer par la ligne de prélèvement, par exemple en l'injectant directement par l'entrée « mesure » ou par l'entrée « gaz pour étalonnage », il convient d'évaluer et de prendre en compte la différence de pression du gaz selon que l'analyseur est en réglage ou en période de mesure. En ce qui concerne la chute de pression provoquée par la pompe du collecteur, les normes imposent qu'elle soit déterminée au moins tous les 3 ans par l'utilisateur ; un contrôle selon le même protocole peut être effectué dans le cas d'une ligne de prélèvement sans collecteur pour déterminer la chute de pression qu'elle induit. Toutefois, il est à noter qu'en général les écarts de pression différentielle sont négligeables devant les variations possibles de pression atmosphérique ; l'intervalle de variation de la pression du gaz est essentiellement dépendant des variations de pression atmosphérique.

Lorsque la pression du gaz n'est pas mesurée, son intervalle de variation doit être estimé, à partir des variations possibles de pression atmosphérique, et le cas échéant de la différence de pression du gaz selon que l'analyseur est en phase de réglage ou en mesurage.

En posant que la pression du gaz lors du réglage de l'analyseur est égale à l'une des extrémités de l'intervalle de variation, ce qui maximalise l'incertitude-type  $u(C_{Pression\ du\ gaz})$ , celle-ci est calculée de la façon suivante :

$$u(C_{Pression\ du\ gaz}) = c_{j,inf} \times \frac{C_{Vol,QH}}{C_G} \times \frac{(P_{Obs\ max} - P_{Obs\ min})}{\sqrt{3}} \quad (28)$$

Avec :

- $u(C_{Pression\ du\ gaz})$  l'incertitude-type due à la pression du gaz (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $c_{j,inf}$  le coefficient de sensibilité de la réponse de l'analyseur à une variation de la pression du gaz (en nmol/mol/kPa ou en  $\mu\text{mol/mol/kPa}$ ),
- $P_{Obs\ min}$  la pression de gaz minimale observée sur site (en kPa),
- $P_{Obs\ max}$  la pression de gaz maximale observée sur site (en kPa),
- $C_G$  la concentration du gaz utilisé pour l'évaluation (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),

—  $C_{Vol,QH}$  la concentration volumique quart-horaire (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ).

### 3.2.11.4 Incertitude-type due à la température du gaz $u(C_{\text{Température du gaz}})$ (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$ )

En posant que la température du gaz prélevé est égale à l'une des extrémités de l'intervalle de variation, ce qui maximalise l'incertitude-type  $u(C_{\text{Température du gaz}})$ , celle-ci est calculée de la façon suivante :

$$u(C_{\text{Température du gaz}}) = c_{j,\text{inf}} \times \frac{C_{Vol,QH}}{C_G} \times \frac{(T_{\text{Obs max}} - T_{\text{Obs min}})}{\sqrt{3}} \quad (29)$$

Avec :

- $u(C_{\text{Température du gaz}})$  l'incertitude-type due à la température du gaz (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $c_{j,\text{inf}}$  le coefficient de sensibilité de la réponse de l'analyseur à une variation de la température du gaz (en nmol/mol/K ou en  $\mu\text{mol/mol/K}$ ),
- $T_{\text{Obs min}}$  la température de gaz minimale observée sur site (en K),
- $T_{\text{Obs max}}$  la température de gaz maximale observée sur site (en K),
- $C_G$  la concentration du gaz utilisée pour l'évaluation (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $C_{Vol,QH}$  la concentration volumique quart-horaire (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ).

**NOTE** L'intervalle de variation de la température du gaz à l'entrée de l'analyseur est fonction des variations de température de l'air ambiant prélevé, mais aussi de la température du local, de la longueur de la ligne de prélèvement et du débit de prélèvement. En effet, la modélisation mathématique des échanges thermiques entre la ligne de transfert du gaz et l'air environnant montre par exemple, que pour une température extérieure de l'air de 34°C, un débit de 1 l/min et une ligne de diamètre interne de 4 mm, la température du gaz prélevé devient égale à 20°C après 1 m de distance parcourue depuis l'entrée dans la station. Il convient donc de prendre en compte ces facteurs pour évaluer l'intervalle de variation de la température du gaz prélevé.  
Par défaut, on peut considérer que l'amplitude de variation de la température du gaz est égale à celle de la température environnante.

### 3.2.12 Incertitude-type due aux interférents $u(C_{\text{Int}})$ (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$ )

Le cas des interférents est traité de façon analogue à celui des facteurs d'influence physique.

Les protocoles d'essais appliqués pour évaluer la sensibilité des analyseurs aux interférents chimiques supposent que l'effet de chaque interférent sur la réponse de l'analyseur est proportionnel à la variation de la teneur en interférent. La correction de l'influence de l'interférent est donc elle-même proportionnelle à la variation de celui-ci.

Si  $\text{Int}_j$  est un interférent pour le mesurage considéré et  $\Delta\text{Int}_j$  sa variation, la variance sur la correction  $u(C_{\text{int } j})$  est donnée par :

$$u(C_{\text{Int } j}) = \left( \frac{\partial C_{\text{Int } j}}{\partial \Delta\text{Int}_j} \right) \times u(\Delta\text{Int}_j) \quad (30)$$

Avec :

—  $u(C_{Intj})$  l'incertitude-type sur la correction (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),

$$\frac{\partial C_{Int,j}}{\partial \Delta Int,j} = \frac{c_{int,j}}{Int_{j,test}}$$

Avec :

—  $c_{Int,j}$  le coefficient de sensibilité de l'analyseur à l'interfèrent  $Int_j$  (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$  du mesurande),

—  $Int_{j,test}$  la concentration de l'interfèrent pendant le test de sensibilité (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$  de l'interfèrent),

—  $u(\Delta Int_j)$  l'incertitude-type associée à la variation de la concentration en interfèrent  $Int_j$  (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ).

Les valeurs des coefficients de sensibilité sont déterminées par des tests en laboratoire. La nature des interférants à tester est fixée dans chacune des normes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626, en fonction du mesurande et du principe de la méthode de mesure.

Les coefficients de sensibilité aux interférants sont exprimés en unité de concentration du mesurande, en indiquant le niveau de concentration en interfèrent  $Int_{j,test}$  qui a été testé.

Pour l'évaluation des incertitudes-types associées à la variation des teneurs en interférants, soit les intervalles de variation  $[Int_{j,min}; Int_{j,max}]$  sont connus sur le site considéré car mesurés, soit ils ne sont pas mesurés et doivent être estimés. Dans ce dernier cas, il est possible d'appliquer par défaut les intervalles de variation donnés dans la norme NF EN ISO 14956 (voir annexe A - tableau A.1).

Il est en outre supposé que la variation du paramètre suit une loi uniforme, c'est-à-dire qu'au cours de la période de mesure, la concentration en interfèrent peut être égale à toute valeur de l'intervalle avec la même probabilité.

Dans la norme NF EN ISO 14956, le calcul de l'incertitude-type associée à la variation du paramètre d'influence est donné par l'équation suivante :

$$u(\Delta Int_j) = \sqrt{\frac{(Int_{j,max} - Int_{j,réglage})^2 + (Int_{j,min} - Int_{j,réglage}) \times (Int_{j,max} - Int_{j,réglage}) + (Int_{j,min} - Int_{j,réglage})^2}{3}} \quad (31)$$

Avec :

—  $u(\Delta Int_j)$  l'incertitude-type associée à la variation du paramètre d'influence (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$  de l'interfèrent),

—  $Int_{j,min}$  la concentration minimale de l'interfèrent  $j$  pendant la période de mesure (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$  de l'interfèrent),

—  $Int_{j,max}$  la concentration maximale de l'interfèrent  $j$  pendant la période de mesure (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$  de l'interfèrent),

—  $Int_{j,réglage}$  la concentration de l'interfèrent  $j$  dans le gaz de point échelle utilisé pour le réglage de l'analyseur (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$  de l'interfèrent).

Dans ce cas, l'équation (30) prend l'expression suivante :

$$u(C_{Intj}) = \frac{C_{j,int}}{Int_{j,test}} \times \sqrt{\frac{(Int_{j,max} - Int_{j,réglage})^2 + (Int_{j,min} - Int_{j,réglage}) \times (Int_{j,max} - Int_{j,réglage}) + (Int_{j,min} - Int_{j,réglage})^2}{3}}$$

(32)

Avec :

- $u(C_{Intj})$  l'incertitude-type liée à l'interfèrent (en nmol/mol ou en  $\mu$ mol/mol du mesurande),
- $C_{j,int}$  le coefficient de sensibilité à l'interfèrent  $Intj$ , exprimé en unité de concentration du mesurande (en nmol/mol ou en  $\mu$ mol/mol),
- $Int_{j,test}$  la teneur en interfèrent à laquelle le coefficient de sensibilité a été déterminé, exprimé en unité de l'interfèrent (en nmol/mol ou en  $\mu$ mol/mol de l'interfèrent).

Cas où le calcul peut être simplifié :

Si la valeur  $Int_{j,réglage}$  est nulle, alors le calcul devient :

$$u(\Delta Int_j) = \sqrt{\frac{Int_{j,max}^2 + Int_{j,min} \times Int_{j,max} + Int_{j,min}^2}{3}} \quad (33)$$

$$u(C_{Intj}) = \frac{C_{intj}}{Int_{j,test}} \sqrt{\frac{Int_{j,max}^2 + Int_{j,min} \times Int_{j,max} + Int_{j,min}^2}{3}} \quad (34)$$

Cette simplification peut être appliquée dans la plupart des cas. En général, la concentration de l'interfèrent est nulle dans le gaz de point échelle.

Les interférents peuvent avoir un impact positif ou négatif sur la concentration mesurée, donc se compenser partiellement. En pratique, cependant, ces corrections ne peuvent pas être appliquées.

La norme NF EN ISO 14956 conseille d'estimer l'incertitude-type en effectuant la somme des incertitudes dues aux interférents ayant un impact positif et la somme des incertitudes dues aux interférents ayant un impact négatif, soit :

$$S_{int,p} = \sum_{i=1}^k u(C_{int,pi}) \quad (35)$$

$$S_{int,n} = \sum_{j=1}^t u(C_{int,nj}) \quad (36)$$

Avec :

- $S_{int,p}$  la somme des incertitudes-types associées aux interférents ayant un impact positif,
- $u(C_{int,pi})$  l'incertitude-type due au  $i^{ième}$  interfèrent ayant un impact positif,
- $S_{int,n}$  la somme des incertitudes-types associées aux interférents ayant un impact négatif,
- $u(C_{int,nj})$  l'incertitude-type due au  $j^{ième}$  interfèrent ayant un impact négatif.

La somme la plus élevée est prise comme valeur d'incertitude liée aux interférents :

$$u(C_{int}) = \max[S_{int,p}; S_{int,n}] \quad (37)$$

### 3.2.13 Incertitude-type due à la vapeur d'eau $u(C_{int H_2 O})$ (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$ )

L'interfèrent vapeur d'eau est traité séparément des autres interférents dans les normes décrivant les méthodes de mesure automatiques des composés NO, NOx, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> et CO (NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625, NF EN 14626).

L'incertitude-type liée à la vapeur d'eau est prise en compte dans le budget d'incertitude, que son impact soit positif ou négatif sur la réponse de l'appareil, sans l'intégrer à la somme des incertitudes-types associées aux interférents ayant un impact positif ou ayant un effet négatif.

En général, les gaz pour étalonnage sont exempts d'humidité. Par conséquent :

$$u(C_{int H_2 O}) = \frac{C_{int H_2 O}}{H_2 O_{test}} \sqrt{\frac{H_2 O_{max}^2 + H_2 O_{min} \times H_2 O_{max} + H_2 O_{min}^2}{3}} \quad (38)$$

Avec :

- $u(C_{int H_2 O})$  l'incertitude-type de la correction de l'interférence de la vapeur d'eau sur la réponse de l'analyseur (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$  du mesurande),
- $C_{int H_2 O}$  le coefficient de sensibilité de l'analyseur à la vapeur d'eau (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$  du mesurande),
- $H_2 O_{test}$  la teneur en vapeur d'eau du gaz d'essai lors de l'évaluation de la sensibilité de l'analyseur (en % d'humidité relative à 20°C et 101,3 kPa),
- $H_2 O_{max}$  et  $H_2 O_{min}$  les teneurs en vapeur d'eau maximale et minimale du gaz prélevé pendant la période de mesure considérée (en % d'humidité relative à 20°C et 101,3 kPa).

### 3.2.14 Incertitude-type sur le facteur de conversion

Comme vu au chapitre 3.1.2, la concentration volumique quart-horaire  $C_{Vol, QH}$  est convertie en concentration massique quart-horaire  $C_{Mass, QH}$  en multipliant la première par un facteur de conversion  $F_{conversion}$ .

Cette conversion est effectuée au niveau du système d'acquisition de l'utilisateur.

Le facteur de conversion dans les conditions standard de température et de pression est donné par l'équation.

$$F_{Conversion} = \frac{M_{mol}}{V_{mol, std}} \quad (39)$$

Avec :

- $F_{Conversion}$  le facteur de conversion permettant d'exprimer la concentration en  $\mu\text{g/m}^3$  à partir de nmol/mol ou en  $\text{mg/m}^3$  à partir de  $\mu\text{mol/mol}$ ,
- $M_{mol}$  la masse molaire du mesurande,
- $V_{mol, std}$  le volume molaire des gaz aux conditions de température et de pression 293 K et 101,3 kPa, est égal à 24,05 l.

NOTE Les concentrations, la masse molaire et le volume molaire doivent être exprimés dans les unités appropriées. Par exemple, si  $C_{Vol,QH}$  est exprimé en nmol/mol,  $M_{mol}$  en g/mol et  $V_{mol,std}$  en litres, alors  $C_{Mass,QH}$  est exprimé en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Les valeurs des facteurs de conversion à 293,15 K et 101,3 kPa, donnés dans les normes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626, sont regroupées dans le tableau ci-après.

**Tableau 2 : Valeurs des facteurs de conversion**

Polluant	Facteur de conversion
SO <sub>2</sub>	1 nmol/mol SO <sub>2</sub> = 2,66 $\mu\text{g SO}_2 / \text{m}^3$
NO	1 nmol/mol NO = 1,25 $\mu\text{g NO} / \text{m}^3$
NO <sub>x</sub>	1 nmol/mol NO <sub>x</sub> = 1,912 $\mu\text{g NO}_x / \text{m}^3$ (exprimé en équivalent NO <sub>2</sub> )
CO	1 $\mu\text{mol/mol CO}$ = 1,16 mg CO /m <sup>3</sup>
O <sub>3</sub>	1 nmol/mol O <sub>3</sub> = 2,00 $\mu\text{g O}_3 / \text{m}^3$

Les masses molaires et les incertitudes associées sont calculées à partir du guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement EURACHEM / CITAC Guide CG4 Second edition QUAM : 2000.1 et à partir des tables de masses atomiques (Pure Appl. Chem., Vol.71, No. 8, pp. 1593-1607, 1999).

L'incertitude sur le volume molaire des gaz est donnée dans la norme française NF X 02-012 - Normes fondamentales – Constantes physiques fondamentales (Avril 1987).

La loi de propagation des incertitudes conduit à des incertitudes-types sur les facteurs de conversion  $u(F_{Conversion})$  comprises entre 0,001 % et 0,006 %.

Pour faciliter les calculs, on prendra une incertitude-type relative de 0,01 % pour l'ensemble des facteurs de conversion.

### 3.2.15 Tableau récapitulatif des éléments nécessaires et de leur source pour l'estimation des incertitudes-types

Dans le tableau qui suit sont récapitulés les éléments nécessaires pour estimer les incertitudes-types associées au processus de mesure de CO, SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>x</sub> et O<sub>3</sub>, et l'origine de la détermination de leur valeur : évaluation de la caractéristique de performance par un laboratoire désigné, test réalisé par l'utilisateur, mesure ou estimation de la variation des paramètres d'influence par l'utilisateur ou intervalles de variation fixés par prescription normative.

NOTE Dans le tableau, on désignera par « évaluation », un test réalisé lors de l'évaluation d'un modèle d'analyseur par un laboratoire désigné, à la demande du fabricant.

**Tableau 3 : Tableau récapitulatif des éléments nécessaires et de leur source pour l'estimation des incertitudes-types**

Caractéristique métrologique ou paramètre d'influence	Eléments nécessaires pour l'évaluation de l'incertitude-type	Source de l'estimation des éléments
Gaz pour étalonnage	Incertitude des gaz pour étalonnage  Dérive de la concentration du gaz pour étalonnage	Certificat d'étalonnage, constat de vérification ou postulat  EMT ou valeur fixée par l'utilisateur sur la base des étalonnages successifs des gaz pour étalonnage
Lecture des étalons	Résolution de l'analyseur  Répétabilité de l'analyseur	Utilisateur ou fabricant  Evaluation (*) ou test réalisé par l'utilisateur
Ecart de linéarité	Résidu maximum pour les concentrations différentes de zéro et résidu à zéro	Evaluation (*) ou test réalisé par l'utilisateur
Ecart entre entrée « mesure » et entrée « gaz pour étalonnage »	Ecart de mesure entre les deux entrées	Evaluation (*)
Dérive sur site à long terme	Ecart entre le début et la fin de la période de fonctionnement sans intervention (période égale à 3 mois ou moins selon prescriptions du fabricant ou dépassement du critère de performance)  Ou écart de mesure observé par l'utilisateur entre deux réglages.	Evaluation (*)  Ou caractéristique de performance déduite de l'exploitation des réglages effectués par l'utilisateur.
Reproductibilité sur site	Ecart des réponses données par 2 appareils du même modèle mesurant le même air pendant 3 mois	Evaluation (*)
Erreur de moyennage	Ecart de réponse de l'analyseur selon que le gaz est injecté sous forme d'échelons de courte durée ou à concentration constante équivalente à la moyenne des variations	Evaluation (*)
Ligne de prélèvement	Pertes dans la ligne de prélèvement	EMT fixée dans les normes ou par l'utilisateur
Système d'acquisition	Incertitude due au système d'acquisition	Certificat d'étalonnage ou constat de vérification  Ou EMT basée sur l'écart moyen ou sur l'écart maximum observé par l'utilisateur lors de générations ou de simulations de générations de concentrations
Sensibilité à la température environnante	Coefficient de sensibilité  Intervalle de variation de la température environnante	Evaluation (*)  Déterminé par l'utilisateur en fonction des conditions environnementales du local où est placé l'appareil

Caractéristique métrologique ou paramètre d'influence	Eléments nécessaires pour l'évaluation de l'incertitude-type	Source de l'estimation des éléments
Sensibilité à la tension électrique d'alimentation	Coefficient de sensibilité Intervalle de variation de la tension électrique d'alimentation	Evaluation (*) Déterminé par l'utilisateur en fonction des conditions environnementales du local où est placé l'appareil
Sensibilité à la pression du gaz	Coefficient de sensibilité Intervalle de variation de la pression du gaz	Evaluation (*) Déterminé par l'utilisateur en fonction du mode opératoire de réglage de l'analyseur, de la configuration de la ligne de prélèvement et de l'estimation de la variation de pression atmosphérique
Sensibilité à la température du gaz	Coefficient de sensibilité Intervalle de variation de la température du gaz	Evaluation (*) Déterminé par l'utilisateur
Sensibilité aux interférents	Coefficient de sensibilité à chaque interférent Intervalle de variation de l'interférent pour le site considéré	Evaluation (*) Mesurage de l'interférent par l'utilisateur ou par défaut, utilisation de l'intervalle de variation donné dans la norme NF EN 14956
Facteur de conversion pour convertir la concentration volumique en concentration massique	Incertitudes sur les masses molaires Incertitude sur le volume molaire des gaz	Guide EURACHEM et tables IUPAC Norme française NF X 02-012

(\*) Evaluation d'un modèle d'analyseur en laboratoire ou sur site par un organisme désigné

### 3.3 Calcul de l'incertitude-type composée

#### 3.3.1 Pour la concentration volumique quart-horaire $C_{Vol,QH}$ (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$ )

Comme vu au chapitre 3.1, la variance  $u^2(C_{Vol,QH})$  sur la concentration volumique quart-horaire est fonction de :

$$u^2(C_{Vol,QH}) = f(C_{QH,brute}, \sum \text{Corrections})$$

L'application de la loi de propagation des incertitudes aux équations (1) et (3) conduit à :

$$\begin{aligned}
 u^2(C_{Vol,QH}) = & \left( \frac{\partial C_{Vol,QH}}{\partial C_{QH,brute}} \right)^2 \times u^2(C_{QH,brute}) + \left( \frac{\partial C_{Vol,QH}}{\partial C_{Ligne\ de\ prélèvement}} \right)^2 \times u^2(C_{Ligne\ de\ prélèvement}) \\
 & + \left( \frac{\partial C_{Vol,QH}}{\partial C_{Analyseur}} \right)^2 \times u^2(C_{Analyseur}) + \left( \frac{\partial C_{Vol,QH}}{\partial C_{Système\ d'acquisition}} \right)^2 \times u^2(C_{Système\ d'acquisition}) \\
 & + \left( \frac{\partial C_{Vol,QH}}{\partial C_{Milieu}} \right)^2 \times u^2(C_{Milieu}) + \left( \frac{\partial C_{Vol,QH}}{\partial C_{Matière}} \right)^2 \times u^2(C_{Matière})
 \end{aligned} \quad (40)$$

Le calcul des coefficients de sensibilité conduit à :

$$\frac{\partial C_{Vol,QH}}{\partial C_{QH\ brute}} = \frac{\partial C_{Vol,QH}}{\partial C_{Ligne\ de\ prélèvement}} = \frac{\partial C_{Vol,QH}}{\partial C_{Analyseur}} = \frac{\partial C_{Vol,QH}}{\partial C_{Système\ d'acquisition}} = \frac{\partial C_{Vol,QH}}{\partial C_{Milieu}} = \frac{\partial C_{Vol,QH}}{\partial C_{Matière}} = 1$$

Comme les coefficients de sensibilité sont égaux à 1, l'équation (40) est donc équivalente à :

$$\begin{aligned} u^2(C_{Vol,QH}) = & u^2(C_{QH\ brute}) + u^2(C_{Linéarité}) + u^2(C_{Entrées\ Mesurage/Gaz\ pour\ étalonnage}) + u^2(C_{Dérive}) \\ & + u^2(C_{Reproductibilité\ sur\ site}) + u^2(C_{Moyennage}) + u^2(C_{Ligne\ de\ prélèvement}) + u^2(C_{Système\ d'acquisition}) \\ & + u^2(C_{Température\ environnante}) + u^2(C_{Tension\ d'alimentation}) + u^2(C_{Pression\ du\ gaz}) \\ & + u^2(C_{Température\ du\ gaz}) + u^2(C_{Int}) + u^2(C_{Vapeur\ d'eau}) \end{aligned} \quad (41)$$

Avec :

- $u^2(C_{Vol,QH})$  la variance sur la concentration volumique quart-horaire,
- $u^2(C_{QH\ brute})$  la variance sur la concentration volumique quart-horaire moyennée non corrigée, dont l'expression figure en (42),
- $u^2(C_{Linéarité})$  la variance de linéarité,
- $u^2(C_{Entrées\ Mesurage/Gaz\ pour\ étalonnage})$  la variance due à l'écart entre entrée "mesure" et entrée "gaz pour étalonnage",
- $u^2(C_{Dérive})$  la variance due à la dérive à long terme,
- $u^2(C_{Reproductibilité\ sur\ site})$  la variance de reproductibilité sur site,
- $u^2(C_{Moyennage})$  la variance due à l'erreur de moyennage,
- $u^2(C_{Ligne\ de\ prélèvement})$  la variance due à la ligne de prélèvement,
- $u^2(C_{Système\ d'acquisition})$  la variance due au système d'acquisition,
- $u^2(C_{Température\ environnante})$  la variance due aux variations de la température environnante sur la réponse de l'analyseur,
- $u^2(C_{Tension\ d'alimentation})$  la variance due aux variations de la tension d'alimentation sur la réponse de l'analyseur,
- $u^2(C_{Pression\ du\ gaz})$  la variance due aux variations de la pression du gaz sur la réponse de l'analyseur,
- $u^2(C_{Température\ du\ gaz})$  la variance due aux variations de la température du gaz sur la réponse de l'analyseur,
- $u^2(C_{Int})$  la variance due à l'influence des interférents chimiques sur la réponse de l'analyseur,

- $u^2(C_{\text{vapeur d'eau}})$  la variance due à l'influence de la vapeur d'eau sur la réponse de l'analyseur.

### Variance sur la concentration lue sur l'affichage de l'analyseur après réglage $u^2(C_{QH \text{ brute}})$

La variance  $u^2(C_{QH \text{ brute}})$  sur la concentration volumique quart-horaire moyennée non corrigée est fonction de :

$$u^2(C_{QH \text{ brute}}) = f(C_0, C, L_0, L, L_{Vol, QH})$$

L'application de la loi de propagation des incertitudes à l'équation (2) conduit à :

$$u^2(C_{QH \text{ brute}}) = \left( \frac{\partial C_{QH \text{ brute}}}{\partial C_0} \right)^2 \times u^2(C_0) + \left( \frac{\partial C_{QH \text{ brute}}}{\partial C} \right)^2 \times u^2(C) + \left( \frac{\partial C_{QH \text{ brute}}}{\partial L_0} \right)^2 \times u^2(L_0) + \left( \frac{\partial C_{QH \text{ brute}}}{\partial L} \right)^2 \times u^2(L) + \left( \frac{\partial C_{QH \text{ brute}}}{\partial L_{Vol, QH}} \right)^2 \times u^2(L_{Vol, QH}) \quad (42)$$

En posant que  $C_0 = L_0 = 0$  et  $C = L$ , les coefficients de sensibilité sont égaux à :

$$\frac{\partial C_{QH \text{ brute}}}{\partial C_0} = \frac{\partial C_{QH \text{ brute}}}{\partial L_0} = \frac{L - L_{Vol, QH}}{L}$$

$$\frac{\partial C_{QH \text{ brute}}}{\partial C} = \frac{\partial C_{QH \text{ brute}}}{\partial L} = \frac{L_{Vol, QH}}{L}$$

$$\frac{\partial C_{QH \text{ brute}}}{\partial L_{Vol, QH}} = 1$$

L'équation (42) conduit donc à l'équation suivante :

$$u^2(C_{QH \text{ brute}}) = \frac{1}{L^2} \times \left[ L_{Vol, QH}^2 \times (u^2(C) + u^2(L)) + (L - L_{Vol, QH})^2 \times (u^2(C_0) + u^2(L_0)) \right] + u^2(L_{Vol, QH}) \quad (43)$$

Avec :

- $u^2(C_{QH \text{ brute}})$  la variance sur la concentration volumique quart-horaire moyennée non corrigée,
- $L$  la lecture obtenue pour le gaz de point échelle,
- $L_{Vol, QH}$  la lecture quart-horaire en volume obtenue pour le composé  $SO_2$ ,  $NO$ ,  $NO_x$ ,  $O_3$  ou  $CO$  dans l'air ambiant,
- $u^2(C)$  la variance sur la concentration du gaz de point échelle,
- $u^2(C_0)$  la variance sur la concentration du gaz de zéro,
- $u^2(L)$  la variance sur la lecture obtenue pour le gaz de point échelle,

- $u^2 (L_0)$  la variance sur la lecture obtenue pour le gaz de zéro,
- $u^2 (L_{Vol,QH})$  la variance sur la lecture quart-horaire en volume.

### 3.3.2 Pour la concentration massique quart-horaire $C_{Mass,QH}$ (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ou en $\text{mg}/\text{m}^3$ )

La variance  $u^2(C_{Mass,QH})$  sur la concentration massique quart-horaire est fonction de :

$$u^2(C_{Mass,QH}) = f(C_{Vol,QH}, F_{Conversion})$$

L'application de la loi de propagation des incertitudes à l'équation (5) conduit à :

$$u^2(C_{Mass,QH}) = \left( \frac{\partial C_{Mass,QH}}{\partial C_{Vol,QH}} \right)^2 \times u^2(C_{Vol,QH}) + \left( \frac{\partial C_{Mass,QH}}{\partial F_{Conversion}} \right)^2 \times u^2(F_{Conversion}) \quad (44)$$

Le calcul des coefficients de sensibilité conduit à :

$$\frac{\partial C_{Mass,QH}}{\partial C_{Vol,QH}} = F_{Conversion} \quad \text{et} \quad \frac{\partial C_{Mass,QH}}{\partial F_{Conversion}} = C_{Vol,QH}$$

En tenant compte de l'expression des coefficients de sensibilité, l'équation (44) devient :

$$u^2(C_{Mass,QH}) = F_{Conversion}^2 \times u^2(C_{Vol,QH}) + C_{Vol,QH}^2 \times u^2(F_{Conversion}) \quad (45)$$

Avec :

- $u^2(C_{Mass,QH})$  la variance sur la concentration massique quart-horaire,
- $F_{Conversion}$  le facteur de conversion,
- $u^2(F_{Conversion})$  la variance sur le facteur de conversion,
- $C_{Vol,QH}$  la concentration volumique quart-horaire,
- $u^2(C_{Vol,QH})$  la variance sur la concentration volumique quart-horaire.

### 3.4 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  $\text{nmol}/\text{mol}$  ou en  $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ) et l'incertitude élargie relative (exprimée en % de la concentration) associée à la concentration volumique  $C_{Vol,QH}$  sont calculées comme suit :

$$U(C_{Vol,QH}) = k \times \sqrt{u^2(C_{Vol,QH})} = 2 \times \sqrt{u^2(C_{Vol,QH})} \quad (46)$$

$$U_{rel}(C_{Vol,QH}) = \frac{U(C_{Vol,QH})}{C_{Vol,QH}} \times 100 \quad (47)$$

Avec :

- $U(C_{Vol,QH})$  l'incertitude élargie absolue associée à la concentration volumique  $C_{Vol,QH}$  (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $k$  le facteur d'élargissement,
- $u(C_{Vol,QH})$  l'incertitude-type combinée de la concentration volumique  $C_{Vol,QH}$  (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $U_{rel}(C_{Vol,QH})$  l'incertitude élargie relative associée à la concentration volumique  $C_{Vol,QH}$  (en %).

Pour la concentration massique, l'incertitude élargie absolue et l'incertitude élargie relative sont calculées de la même façon :

$$U(C_{Mass,QH}) = 2 \times \sqrt{u^2(C_{Mass,QH})} \quad (48)$$

$$U_{rel}(C_{Mass,QH}) = \frac{U(C_{Mass,QH})}{C_{Mass,QH}} \times 100 \quad (49)$$

Avec :

- $U(C_{Mass,QH})$  l'incertitude élargie absolue associée à la concentration massique  $C_{Mass,QH}$  (en  $\mu\text{g/m}^3$  ou en  $\text{mg/m}^3$ ),
- $u(C_{Mass,QH})$  l'incertitude-type combinée de la concentration massique  $C_{Mass,QH}$  (en  $\mu\text{g/m}^3$  ou en  $\text{mg/m}^3$ ),
- $k$  le facteur d'élargissement,
- $U_{rel}(C_{Mass,QH})$  l'incertitude élargie relative associée à la concentration massique  $C_{Mass,QH}$  (en %).

## 4 Estimation de l'incertitude élargie sur un mesurage ¼ horaire de $\text{NO}_2$

### 4.1 Analyse du processus de mesure

Les analyseurs de  $\text{NO}/\text{NO}_x$  par chimiluminescence ne mesurent pas directement le  $\text{NO}_2$ .

Les étapes de la quantification du  $\text{NO}_2$  sont les suivantes :

- passage du gaz prélevé par un four de conversion qui transforme le  $\text{NO}_2$  en  $\text{NO}$ . En sortie du four, le  $\text{NO}$  obtenu provient :
  - du  $\text{NO}$  « d'origine » du gaz prélevé,
  - du  $\text{NO}$  résultant de la conversion du  $\text{NO}_2$  en  $\text{NO}$ .
- puis, comme dans le cas d'un mesurage de  $\text{NO}$ , réaction du  $\text{NO}$  obtenu avec de l'ozone pour donner du  $\text{NO}_2$  qui est quantifié : le résultat obtenu correspond à la concentration en  $\text{NO}_x$ .

La concentration en NO<sub>2</sub> correspond à la différence entre la concentration en NOx et celle en NO.

## 4.2 Détermination du modèle mathématique

La concentration volumique quart-horaire en NO<sub>2</sub> fournie par l'analyseur est obtenue par calcul, par différence entre la concentration volumique quart-horaire en NOx et la concentration volumique quart-horaire en NO. Toutefois, pour modéliser le processus de mesure, il convient de ne pas prendre en compte les corrections liées à la ligne de prélèvement et au système d'acquisition dans chacune des concentrations volumiques quart-horaires en NO et en NOx. En effet, l'influence de ces deux paramètres est propre au NO<sub>2</sub> prélevé en ce qui concerne l'influence de la ligne de prélèvement et au signal NO<sub>2</sub> transmis en ce qui concerne l'influence du signal d'acquisition.

$$(C_{Vol,QH})_{NO_2} = (C_{Vol,QH})_{NOx} - (C_{Vol,QH})_{NO} + C_{Ligne\ de\ prélèvement} + C_{Système\ d'acquisition} \quad (50)$$

Avec :

- $(C_{Vol,QH})_{NO_2}$  la concentration volumique quart-horaire en NO<sub>2</sub> calculée par différence des concentrations en NOx et en NO (en nmol/mol),
- $(C_{Vol,QH})_{NOx}$  la concentration volumique quart-horaire en NOx mesurée par l'analyseur (en nmol/mol)

Avec :

$$(C_{Vol,QH})_{NOx} = C_{QH\ brute, NOx} + \sum Corrections = C_{QH\ brute, NOx} + C_{Analyseur, NOx} + C_{Milieu, NOx} + C_{Matière, NOx}$$

- $(C_{Vol,QH})_{NO}$  la concentration volumique quart-horaire en NO mesurée par l'analyseur (en nmol/mol)

Avec :

$$(C_{Vol,QH})_{NO} = C_{QH\ brute, NO} + \sum Corrections = C_{QH\ brute, NO} + C_{Analyseur, NO} + C_{Milieu, NO} + C_{Matière, NO}$$

- $C_{Ligne\ de\ prélèvement}$  la correction des pertes en NO<sub>2</sub> dans la ligne de prélèvement
- $C_{Système\ d'acquisition}$  la correction de l'influence du système d'acquisition sur la transmission du signal en NO<sub>2</sub> sortant de l'analyseur.

Si le rendement  $\eta$  du four de conversion n'est pas égal à 100%, la concentration volumique quart-horaire en NO<sub>2</sub> calculée selon l'équation (50) n'est pas égale à la concentration volumique quart-horaire en NO<sub>2</sub> dans l'air ambiant. La concentration volumique quart-horaire en NO<sub>2</sub> dans l'air ambiant est alors déterminée selon l'équation suivante :

$$\begin{aligned} (C_{Vol,QH})_{NO_2, corr} &= \frac{(C_{Vol,QH})_{NO_2}}{\eta} \times 100 \\ (C_{Vol,QH})_{NO_2, corr} &= \frac{(C_{Vol,QH})_{NOx} - (C_{Vol,QH})_{NO} + C_{Ligne\ de\ prélèvement} + C_{Système\ d'acquisition}}{\eta} \times 100 \end{aligned} \quad (51)$$

Avec :

- $(C_{Vol,QH})_{NO_2, corr}$  la concentration volumique quart-horaire en NO<sub>2</sub> corrigée en tenant compte du rendement du four de conversion (en nmol/mol),
- $(C_{Vol,QH})_{NOx}$  la concentration volumique quart-horaire en NOx mesurée par l'analyseur (en nmol/mol),

- $(C_{Vol,QH})_{NO}$  la concentration volumique quart-horaire en NO mesurée par l'analyseur (en nmol/mol),
- $C_{Ligne\ de\ prélèvement\ t}$  la correction des pertes en NO<sub>2</sub> dans la ligne de prélèvement (en nmol/mol),
- $C_{Système\ d'acquisition}$  la correction de l'influence du système d'acquisition sur la transmission du signal en NO<sub>2</sub> sortant de l'analyseur (en nmol/mol),
- $\eta$  le rendement du four de conversion (en %).

NOTE 1 Même si la correction liée à un rendement de convertisseur différent de 100% n'est pas appliquée lors du calcul de la concentration en NOx dans l'air ambiant, il convient de prendre en compte l'incertitude de cette correction pour estimer l'incertitude associée à la concentration en NOx.

NOTE 2 Les analyseurs s'étalonnent sur les 2 voies, NO et NOx à l'aide d'un gaz de point d'échelle à des teneurs voisines en NO et NOx pour minimiser l'influence du rendement du four de conversion sur le réglage de la voie NOx, au cas où le rendement serait différent de 100%.

La concentration volumique quart-horaire  $(C_{Vol,QH})_{NO_2}$  est ensuite convertie en concentration massique quart-horaire  $(C_{Mass,QH})_{NO_2}$  en multipliant la première par un facteur de conversion  $F_{Conversion}$  selon l'équation :

$$(C_{Mass,QH})_{NO_2} = (C_{Vol,QH})_{NO_2,corr} \times F_{Conversion}$$

$$(C_{Mass,QH})_{NO_2} = \left[ \frac{(C_{Vol,QH})_{NOx} - (C_{Vol,QH})_{NO} + C_{Ligne\ de\ prélèvement\ t} + C_{Système\ d'acquisition}}{\eta} \times 100 \right] \times F_{Conversion}$$

(52)

Avec :

- $(C_{Mass,QH})_{NO_2}$  la concentration massique quart-horaire en NO<sub>2</sub> (en µg/m<sup>3</sup>),
- $(C_{Vol,QH})_{NO_2,corr}$  la concentration volumique quart-horaire en NO<sub>2</sub> corrigée en tenant compte du rendement du four de conversion (en nmol/mol),
- $F_{Conversion}$  le facteur de conversion permettant d'exprimer la concentration en µg/m<sup>3</sup> à partir de nmol/mol,
- $(C_{Vol,QH})_{NOx}$  la concentration volumique quart-horaire en NOx mesurée par l'analyseur (en nmol/mol),
- $(C_{Vol,QH})_{NO}$  la concentration volumique quart-horaire en NO mesurée par l'analyseur (en nmol/mol),
- $C_{Ligne\ de\ prélèvement\ t}$  la correction des pertes en NO<sub>2</sub> dans la ligne de prélèvement (en nmol/mol),
- $C_{Système\ d'acquisition}$  la correction de l'influence du système d'acquisition sur la transmission du signal en NO<sub>2</sub> sortant de l'analyseur (en nmol/mol),
- $\eta$  le rendement du four de conversion (en %).

L'équation (52) montre que l'incertitude associée à la valeur de concentration en NO<sub>2</sub> dans l'air ambiant est liée aux incertitudes associées au mesurage de NO, au mesurage de NOx et au rendement du four de conversion :

- Incertitude associée au mesurage de NO et incertitude associée au mesurage de NOx :
  - Les sources d'incertitude sur le mesurage du NO et sur le mesurage du NOx sont celles qui sont répertoriées au chapitre 3.2, excepté celles liées à la ligne de prélèvement et au système d'acquisition.
  - L'analyseur peut être équipé d'une ou de deux cellules de mesure.  
Si l'analyseur est équipé d'une seule cellule de mesure, les caractéristiques de performance de l'analyseur (caractéristiques métrologiques, sensibilité aux interférents, sensibilité aux paramètres d'environnement) sont évaluées sur la voie NO. Les incertitudes-types sont évaluées sur la base de ces valeurs de caractéristiques de performance pour les mesurages de NO et de NOx en les extrapolant aux concentrations mesurées.  
Si l'analyseur est équipé de deux cellules de mesure, il peut avoir soit deux photomultiplicateurs, soit un seul. Les caractéristiques de performance de l'analyseur et les incertitudes-types associées doivent être évaluées pour chaque cellule, c'est-à-dire pour la voie NO et pour la voie NOx.
  - Les incertitudes-types associées aux sources d'incertitude sont évaluées comme indiqué au chapitre 3.2 ;
- Incertitude associée au rendement du four de conversion déterminée suivant le chapitre 4.4.3
- Incertitude associée au facteur de conversion permettant de convertir la concentration volumique quart-horaire en NO<sub>2</sub> exprimée en nmol/mol en une concentration massique quart-horaire en NO<sub>2</sub> exprimée en µg/m<sup>3</sup>.

### 4.3 Calcul de l'incertitude-type composée

NOTE Dans l'annexe G de la norme NF EN 14211 relative à la méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en dioxyde d'azote par chimiluminescence, l'équation de calcul de l'incertitude-type combinée ne correspond pas à l'application de la loi de propagation des incertitudes à l'équation (51).

Selon l'équation (52), la variance  $u^2((C_{Mass,QH})_{NO_2})$  associée à la concentration massique quart-horaire de NO<sub>2</sub> est fonction de :

$$u^2((C_{Mass,QH})_{NO_2}) = f((C_{Vol,QH})_{NO}; (C_{Vol,QH})_{NOx}; C_{Ligne\ de\ prélèvement}; C_{Système\ d'acquisition}; \eta; F_{Conversion})$$

L'application de la loi de propagation des incertitudes à l'équation (52) conduit à :

$$\begin{aligned}
u^2 ((C_{Mass,QH})_{NO_2}) &= \left[ \frac{\partial(C_{Mass,QH})_{NO_2}}{\partial(C_{Vol,QH})_{NOx}} \right]^2 \times u^2 ((C_{Vol,QH})_{NOx}) + \left[ \frac{\partial(C_{Mass,QH})_{NO_2}}{\partial(C_{Vol,QH})_{NO}} \right]^2 \times u^2 ((C_{Vol,QH})_{NO}) \\
&\quad \Downarrow \qquad \qquad \qquad \Downarrow \\
&\qquad \text{Chapitre 3} \qquad \qquad \qquad \text{Chapitre 3} \\
&+ \left[ \frac{\partial(C_{Mass,QH})_{NO_2}}{\partial(C_{Ligne\ de\ prélèvement})} \right]^2 \times u^2 (C_{Ligne\ de\ prélèvement}) + \left[ \frac{\partial(C_{Mass,QH})_{NO_2}}{\partial(C_{Système\ d'acquisition})} \right]^2 \times u^2 (C_{Système\ d'acquisition}) \\
&\quad \Downarrow \qquad \qquad \qquad \Downarrow \\
&\qquad \text{Chapitre 3.2.9} \qquad \qquad \qquad \text{Chapitre 3.2.10} \\
&+ \left[ \frac{\partial(C_{Mass,QH})_{NO_2}}{\partial F_{Conversion}} \right]^2 \times u^2 (F_{Conversion}) + \left[ \frac{\partial(C_{Mass,QH})_{NO_2}}{\partial \eta} \right]^2 \times u^2 (\eta) \\
&\quad \Downarrow \qquad \qquad \qquad \Downarrow \\
&\qquad \text{Chapitre 4.4.2} \qquad \qquad \qquad \text{Chapitre 4.4.5.} \\
&+ 2 \times \left[ \frac{\partial(C_{Mass,QH})_{NO_2}}{\partial(C_{Vol,QH})_{NOx}} \right] \times \left[ \frac{\partial(C_{Mass,QH})_{NO_2}}{\partial(C_{Vol,QH})_{NO}} \right] \times u((C_{Vol,QH})_{NOx}) \times u((C_{Vol,QH})_{NO}) \times r((C_{Vol,QH})_{NOx}, (C_{Vol,QH})_{NO}) \\
&\quad \Downarrow \\
&\qquad \qquad \qquad \text{Chapitre 4.4.6}
\end{aligned} \tag{53}$$

Soit, après développement des dérivées partielles :

$$\begin{aligned}
u^2 ((C_{Mass,QH})_{NO_2}) &= \left[ \frac{100 \times F_{Conversion}}{\eta} \right]^2 \times u^2 ((C_{Vol,QH})_{NOx}) + \left[ \frac{100 \times F_{Conversion}}{\eta} \right]^2 \times u^2 ((C_{Vol,QH})_{NO}) \\
&+ \left[ \frac{100 \times F_{Conversion}}{\eta} \right]^2 \times u^2 (C_{Ligne\ de\ prélèvement}) + \left[ \frac{100 \times F_{Conversion}}{\eta} \right]^2 \times u^2 (C_{Système\ d'acquisition}) \\
&+ \left[ \frac{((C_{Vol,QH})_{NOx} - (C_{Vol,QH})_{NO} + C_{Ligne\ de\ prélèvement} + C_{Système\ d'acquisition}) \times 100}{\eta} \right]^2 \times u^2 (F_{Conversion}) \\
&+ \left[ \frac{((C_{Vol,QH})_{NOx} - (C_{Vol,QH})_{NO} + C_{Ligne\ de\ prélèvement} + C_{Système\ d'acquisition}) \times 100 \times F_{Conversion}}{\eta^2} \right]^2 \times u^2 (\eta) \\
&- 2 \times \left[ \frac{100 \times F_{Conversion}}{\eta} \right]^2 \times u((C_{Vol,QH})_{NOx}) \times u((C_{Vol,QH})_{NO}) \times r((C_{Vol,QH})_{NOx}, (C_{Vol,QH})_{NO})
\end{aligned} \tag{54}$$

Avec :

- $u((C_{Mass,QH})_{NO_2})$  l'incertitude-type composée sur la concentration massique quart-horaire en  $NO_2$ ,
- $F_{Conversion}$  le facteur de conversion permettant d'exprimer la concentration en  $\mu g/m^3$  à partir de nmol/mol,
- $\eta$  le rendement du four de conversion,
- $(C_{Vol,QH})_{NOx}$  la concentration volumique quart-horaire en  $NOx$  mesurée par l'analyseur,
- $(C_{Vol,QH})_{NO}$  la concentration volumique quart-horaire en  $NO$  mesurée par l'analyseur,

- $u^2 ((C_{Vol,QH})_{NOx})$  la variance sur la concentration volumique quart-horaire en NOx mesurée par l'analyseur,
- $u^2 ((C_{Vol,QH})_{NO})$  la variance sur la concentration volumique quart-horaire en NO mesurée par l'analyseur,
- $C_{Ligne\ de\ prélèvement}$  la correction des pertes en NO<sub>2</sub> dans la ligne de prélèvement,
- $u^2 (C_{Ligne\ de\ prélèvement})$  la variance due à l'effet de la ligne de prélèvement sur le mesurage du NO<sub>2</sub> prélevé,
- $C_{Système\ d'acquisition}$  la correction de l'influence du système d'acquisition sur la transmission du signal en NO<sub>2</sub> sortant de l'analyseur,
- $u^2 (C_{Système\ d'acquisition})$  la variance due au système d'acquisition,
- $u^2 (\eta)$  la variance sur le rendement du four de conversion,
- $u^2 (F_{Conversion})$  la variance sur le facteur de conversion permettant d'exprimer la concentration en µg/m<sup>3</sup> à partir de nmol/mol,
- $r((C_{Vol,QH})_{NOx}, (C_{Vol,QH})_{NO})$  le coefficient de corrélation entre les concentrations volumiques quart-horaires en NO et NOx mesurées par l'analyseur.

#### 4.4 Evaluation des incertitudes-types et des covariances

##### 4.4.1 Incertitudes-types $u((C_{Vol,QH})_{NO})$ et $u((C_{Vol,QH})_{NOx})$

Les incertitudes-types associées aux concentrations volumiques quart-horaires en NO et en NOx mesurées par l'analyseur soit respectivement  $u((C_{Vol,QH})_{NO})$  et  $u((C_{Vol,QH})_{NOx})$  sont évaluées comme indiqué au chapitre 3, sans prendre toutefois en compte les corrections liées aux effets de la ligne de prélèvement et du système d'acquisition.

##### 4.4.2 Incertitude-type $u(F_{Conversion})$

La concentration volumique quart-horaire  $C_{Vol,QH}$  est convertie en concentration massique quart-horaire  $C_{Mass,QH}$  en multipliant la première par un facteur de conversion  $F_{conversion}$ .

Cette conversion est effectuée au niveau du système d'acquisition de l'utilisateur.

Le facteur de conversion dans les conditions standard de température et de pression est le rapport entre la masse molaire de NO<sub>2</sub> et le volume molaire des gaz aux conditions de température et de pression 293 K et 101,3 kPa (cf. chapitre 3.2.14).

La valeur du facteur de conversion à 293,15 K et 101,3 kPa donné dans la norme NF EN 14211 pour le NO<sub>2</sub> est égale à 1,912.

La masse molaire et son incertitude associée sont calculées à partir du guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement EURACHEM / CITAC Guide CG4 Second edition QUAM : 2000.1 et à partir des tables de masses atomiques (Pure Appl. Chem., Vol.71, No. 8, pp. 1593-1607, 1999). L'incertitude sur le volume molaire des gaz est donnée dans la norme française NF X 02-012 - Normes fondamentales – Constantes physiques fondamentales (Avril 1987).

La loi de propagation des incertitudes conduit à une incertitude-type relative de 0,01 % pour le facteur de conversion du NO<sub>2</sub>.

#### 4.4.3 Incertitude type $u(C_{\text{Ligne de prélèvement}})$

L'incertitude-type due à l'effet de la ligne de prélèvement sur le NO<sub>2</sub> prélevé est évaluée comme indiqué au chapitre 3.2.9.

#### 4.4.4 Incertitude type $u(C_{\text{Système d'acquisition}})$

L'incertitude-type due au système d'acquisition sur la transmission du signal NO<sub>2</sub> est évaluée comme indiqué au chapitre 3.2.10.

#### 4.4.5 Incertitude-type $u(\eta)$

L'incertitude-type sur le rendement du four de conversion peut être évaluée soit :

- En considérant l'ensemble des valeurs obtenues par l'utilisateur au cours du temps et en calculant l'écart-type des valeurs des mesurages obtenues ( $s_{\text{valeurs}}$ ).

L'incertitude-type sur le rendement du four de conversion  $u(\eta)$  est alors calculée sur la base de l'écart-type de dispersion des valeurs des mesurages obtenues par l'utilisateur au cours du temps :

$$u(\eta) = s_{\text{valeurs}} \quad (55)$$

Avec :

- $u(\eta)$  l'incertitude-type sur le rendement du four de conversion,
- $s_{\text{valeurs}}$  l'écart-type des valeurs des mesurages de rendement de four de conversion obtenues par l'utilisateur au cours du temps,
- En utilisant une erreur maximale tolérée (EMT) ; celle-ci peut être fixée en fonction des valeurs du rendement du convertisseur déterminées par l'utilisateur ou peut être prise, par exemple, égale au défaut maximum toléré, soit 5% pour que le rendement soit supérieur ou égal à 95%.

L'incertitude-type sur le rendement du four de conversion  $u(\eta)$  est calculée en appliquant une loi uniforme avec l'EMT fixée par l'utilisateur :

$$u(\eta) = \frac{EMT}{\sqrt{3}} \quad (56)$$

Avec :

- $u(\eta)$  l'incertitude-type sur le rendement du four de conversion,
- $EMT$  l'erreur maximale tolérée fixée par l'utilisateur.
- En appliquant la loi de propagation des incertitudes à l'équation permettant de calculer le rendement du convertisseur par titration en phase gazeuse.

Le calcul du rendement de conversion est effectué comme suit :

$$\eta = \left( 1 - \frac{(NOx)_i - (NOx)_f}{(NO)_i - (NO)_f} \right) \times 100 \quad (57)$$

Avec :

- $\eta$  le rendement du four de conversion en %,
- $(NOx)_i$  la moyenne des mesurages sur la voie NOx à la concentration initiale en NOx,
- $(NOx)_f$  la moyenne des mesurages sur la voie NOx à la concentration finale en NOx après génération d'ozone,
- $(NO)_i$  la moyenne des mesurages sur la voie NO à la concentration initiale en NO,
- $(NO)_f$  la moyenne des mesurages sur la voie NO à la concentration finale en NO après génération d'ozone.

L'application de la loi de propagation des incertitudes conduit à l'équation (58) :

$$u^2(\eta) = \left( \frac{100}{(NO)_i - (NO)_f} \right)^2 \times \left( u^2((NOx)_i) + u^2((NOx)_f) \right) + \left( \frac{100 \times (NOx)_i - 100 \times (NOx)_f}{((NO)_i - (NO)_f)^2} \right)^2 \times \left( u^2((NO)_i) + u^2((NO)_f) \right) \quad (58)$$

Avec :

- $u^2(\eta)$  la variance du rendement du four de conversion,
- $(NO)_i$  la moyenne des mesurages sur la voie NO à la concentration initiale en NO,
- $(NO)_f$  la moyenne des mesurages sur la voie NO à la concentration finale en NO après génération d'ozone,
- $u^2((NOx)_i)$  la variance associée à la moyenne des mesurages sur la voie NOx à la concentration initiale en NOx,
- $u^2((NOx)_f)$  la variance associée à la moyenne des mesurages sur la voie NOx à la concentration finale en NOx,
- $(NOx)_i$  la moyenne des mesurages sur la voie NOx à la concentration initiale en NOx,
- $(NOx)_f$  la moyenne des mesurages sur la voie NOx à la concentration finale en NOx après génération d'ozone,
- $u^2((NO)_i)$  la variance associée à la moyenne des mesurages sur la voie NO à la concentration initiale en NO,
- $u^2((NO)_f)$  la variance associée à la moyenne des mesurages sur la voie NO à la concentration finale en NO.

Les mesurages en NOx et en NO étant effectuées dans un laps de temps relativement court et dans des conditions d'environnement stables, les caractéristiques de performance pouvant avoir une influence sur le mesurage des concentrations utilisées pour la détermination du rendement du convertisseur sont la répétabilité et éventuellement l'écart de linéarité.

#### 4.4.6 Corrélation $r((C_{Vol,QH})_{NOx}, (C_{Vol,QH})_{NO})$

Les mesurages en NO et en NOx étant effectués avec le même appareil, on fait l'hypothèse majorante pour le calcul que les mesurages en NO et en NOx sont influencés de façon identique par les paramètres d'influence et les caractéristiques métrologiques de l'analyseur et sont donc totalement corrélés, soit un coefficient de corrélation égal à 1.

#### 4.5 Expression finale du résultat

L'incertitude élargie est obtenue en multipliant l'incertitude-type composée par un coefficient d'élargissement  $k$  généralement pris 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  $(C_{Mass,QH})_{NO_2}$  sont calculées comme suit :

$$U((C_{Mass,QH})_{NO_2}) = 2 \times \sqrt{u^2((C_{Mass,QH})_{NO_2})} \quad (59)$$

$$U_{rel}((C_{Mass,QH})_{NO_2}) = \frac{U((C_{Mass,QH})_{NO_2})}{(C_{Mass,QH})_{NO_2}} \times 100 \quad (60)$$

Avec :

- $U((C_{Mass,QH})_{NO_2})$  l'incertitude élargie absolue associée à la concentration massique quart-horaire en  $\text{NO}_2$  (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ),
- $u((C_{Mass,QH})_{NO_2})$  l'incertitude-type composée sur la concentration massique quart-horaire en  $\text{NO}_2$  (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ),
- $k$  le facteur d'élargissement,
- $U_{rel}((C_{Mass,QH})_{NO_2})$  l'incertitude élargie relative associée à la concentration massique quart-horaire en  $\text{NO}_2$  (en %).

### 5 Estimation de l'incertitude élargie associée à une concentration moyenne temporelle

Comme il a été vu au chapitre 2.2, les valeurs instantanées fournies par les analyseurs sont moyennées sur un pas de temps choisi par l'utilisateur ; ce pas de temps est le quart-horaire dans le cas des Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), pris comme base de temps pour l'établissement du budget d'incertitude dans le présent guide.

Les valeurs ainsi obtenues, considérées comme des résultats de mesure individuels, sont utilisées afin de déterminer des valeurs sur des périodes plus grandes (heure, jour, mois...). Ces dernières sont donc obtenues par moyennage de valeurs quart-horaires et peuvent être comparées à des valeurs limites ou à des objectifs de qualité de l'air fixés dans les Directives européennes.

**NOTE** Dans le cadre de la surveillance de la qualité de l'air ambiant, comme indiqué en annexe A de la partie 1, les moyennes horaires sont calculées à partir de données quart-horaires, et à partir des moyennes horaires ainsi obtenues les moyennes sur 8h, journalières ou annuelles sont déterminées.

Il peut arriver que pour la période de moyennage considérée, la couverture de données soit incomplète.

Pour déterminer l'incertitude de la moyenne temporelle visée, il convient alors de prendre en compte l'incertitude liée au système de mesure, mais aussi l'incertitude due à la couverture incomplète de l'ensemble des données, comme cela est décrit dans la norme NF ISO 11222 - Qualité de l'air - Détermination de l'incertitude de mesure de la moyenne temporelle des mesurages de la qualité de l'air.

Cette norme n'est actuellement référencée que dans la Directive 2004/107/CE relative aux métaux lourds et HAP dans l'air ambiant, et dans le projet 2005/0183/COD de révision des Directives pour l'échantillonnage aléatoire. Cependant, en l'absence d'autres normes qui s'appliqueraient spécifiquement au cas des mesurages au moyen d'analyseurs automatiques, ce référentiel a été utilisé.

Il apparaît toutefois évident, que pour calculer une moyenne temporelle sur une période visée, un nombre minimum de données sur cette période soit disponible.

C'est ainsi que pour la surveillance de la qualité de l'air ambiant par les AASQA, il a été défini des règles de validation des moyennes [1].

A titre indicatif, on peut citer parmi les conventions adoptées, les suivantes :

La règle de base est qu'il faut disposer d'au moins 75% de valeurs valides pour qu'une moyenne soit validée, quelle que soit la période sur laquelle la moyenne est calculée : quart-horaire, horaire, journalière ou annuelle ; ainsi une moyenne horaire est valide lorsqu'on dispose d'au moins 3 mesurages quart-horaires valides dans l'heure ;

- Validité de la moyenne journalière : si les mesurages sont réalisés au moyen d'analyseurs automatiques délivrant des données quart-horaires, il faut disposer d'au moins 75% des données horaires dans la journée pour valider la moyenne ;
- Validité de la moyenne annuelle : si les mesurages sont réalisés au moyen d'analyseurs automatiques délivrant des données quart-horaires, il faut disposer d'au moins 75% des données horaires dans l'année et qu'il n'y ait aucune période sans donnée de plus de 720 heures consécutives (soit 30 jours) dans l'année considérée pour valider les données.

NOTE 1 Le cas de la moyenne sur 8 heures (par exemple dans le cas de la valeur limite de CO et de la limite pour la protection de la santé en O<sub>3</sub>) n'est pas traité spécifiquement dans le présent guide ; mais on peut supposer que les mêmes dispositions que pour la moyenne journalière s'appliquent.

NOTE 2 Dans le cas de mesurages effectués au moyen d'analyseurs automatiques délivrant des mesurages quart-horaires, le fait de calculer les moyennes journalières ou annuelles à partir de moyennes horaires plutôt qu'à partir des données quart-horaires, peut conduire à valider ces moyennes avec un nombre de données de base quart-horaires bien inférieur à 75%. En effet, les moyennes horaires sont validées dès lors que 75% des données quart-horaires sont fournies ; si on ne dispose que de 75% de données horaires pour calculer une moyenne journalière ou annuelle (ce qui permet de valider cette moyenne), et que, dans le pire des cas, toutes ces moyennes horaires sont calculées à partir de seulement 75% de données quart-horaires, cela signifie que la moyenne journalière ou annuelle peut être calculée et validée sur la base de 56,3% de données quart-horaires (75% de données horaires x 75% de données quart-horaires).

## 5.1 Définition du mesurande

Le mesurande est une concentration massique moyenne en SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> ou CO, intégrée sur une période fixée en fonction de l'objectif du mesurage.

Le mesurande (au niveau du poste central) est exprimé en µg/m<sup>3</sup> pour les composés SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> et O<sub>3</sub> et en mg/m<sup>3</sup> pour le composé CO (conditions standards : 20°C et 101,3 kPa).

## 5.2 Calcul de l'incertitude-type composée associée à la moyenne temporelle

Le mesurande pouvant varier dans le temps et le système de mesure pouvant présenter des sources d'erreurs systématiques, l'incertitude associée à la moyenne temporelle ne peut pas être évaluée par un simple calcul d'écart-type de la moyenne à partir des résultats obtenus.

L'estimation de l'incertitude de la moyenne temporelle doit prendre en compte le système de mesure d'une part, et la couverture temporelle incomplète des données d'autre part, chacun contribuant de façon indépendante à l'incertitude de la moyenne temporelle.

Mais le calcul présenté ci-après, basé sur les prescriptions de la norme NF ISO 11222, n'est applicable que si les données utilisées pour calculer la moyenne temporelle sont représentatives des variations temporelles du mesurande sur la période de temps définie.

Il est à noter que la condition d'un nombre minimum de données disponibles (par exemple 75%) sur la période de moyennage choisie pour valider une moyenne temporelle, ne garantit pas la représentativité des données fournies pour la période considérée et donc ni celle de la moyenne calculée. Par exemple, dans le cas d'une moyenne horaire où un quart-horaire peut manquer, si ce dernier correspond à un pic de concentration, la moyenne horaire prise égale à la moyenne arithmétique des trois autres quart-horaires peut présenter un écart significatif par rapport à la concentration moyenne qui aurait été obtenue avec toutes les données. Dans le cas d'une moyenne mensuelle ou annuelle pour laquelle le taux minimum de données disponibles correspond à un plus grand nombre de résultats, si les données manquantes sont isolées et réparties de façon aléatoire sur la période de moyennage visée, alors la moyenne mensuelle ou annuelle a plus de chance d'être jugée représentative de la période.

Pour juger de la représentativité des données disponibles, une solution consisterait à comparer les concentrations mesurées à celles fournies par un autre système de mesure situé sur un site proche et/ou présentant sensiblement les mêmes caractéristiques environnementales, ou à comparer les concentrations mesurées avec un autre polluant évoluant de la même façon ou en opposition, mesuré dans la même station.

Le calcul de l'incertitude de la moyenne temporelle présenté dans les paragraphes qui suivent, ne prend donc pas en compte l'incertitude liée au manque de représentativité éventuel des données utilisées pour calculer la moyenne temporelle. Une des hypothèses est que les résultats de mesurage sont représentatifs de l'ensemble de la période de temps considérée.

### 5.2.1 Données d'entrée

Soit  $C_{Ind,i}$  les concentrations individuelles à partir desquelles est calculée la moyenne temporelle ( $C_{Ind,i}$  peut être une concentration quart-horaire, horaire...).

Soit  $N$  le nombre de résultats de concentrations individuelles  $C_{Ind,i}$ ,  $i = 1$  à  $N$ , relevés sur la période de moyennage  $T$  considérée, et utilisés pour calculer la moyenne temporelle  $\bar{C}_T$ .

L'incertitude associée à la concentration individuelle  $C_{Ind,i}$  est liée à la fois à des erreurs systématiques et à des erreurs aléatoires. Elle peut s'écrire sous la forme suivante :

$$u^2(C_{Ind,i}) = u_a^2(C_{Ind,i}) + u_{na}^2(C_{Ind,i}) \quad (61)$$

Avec :

- $u^2(C_{Ind,i})$  la variance composée de la concentration individuelle  $C_{Ind,i}$  ;
- $u_a^2(C_{Ind,i})$  la partie aléatoire due aux variations aléatoires du processus de mesure et aux variations aléatoires des grandeurs d'influence ;

- $u_{na}^2(C_{Ind,i})$  la partie non aléatoire, due à des écarts systématiques non corrigés dans le processus de mesure (par exemple liés aux caractéristiques métrologiques de l'analyseur) ou à des incertitudes de grandeurs d'influence fixes.

La norme NF ISO 11222 distingue :

- Le cas où l'ensemble des données  $C_{Ind,i}$ ,  $i=1$  à  $N$ , est associé à une déclaration d'incertitude qui sépare les parties aléatoires et non-aléatoires. Pour estimer l'incertitude associée à la moyenne temporelle, il convient de connaître les variances  $u_a^2(C_{Ind,i})$  et  $u_{na}^2(C_{Ind,i})$ , où  $u_a(C_{Ind,i})$  désigne l'incertitude-type associée aux erreurs aléatoires et  $u_{na}(C_{Ind,i})$  désigne l'incertitude-type associée aux erreurs non-aléatoires. Dans la norme NF ISO 11222, cette dernière est considérée constante pour tous les résultats de mesurage ( $u_{na}^2(C_{Ind,i}) = u_{na}^2$ ).
- Le cas où l'ensemble des données est associé à une déclaration d'incertitude ne séparant pas les parties aléatoires et non-aléatoires de l'incertitude. Dans ce cas, l'incertitude-type associée est considérée comme non-aléatoire, ce qui maximalise l'incertitude associée à la moyenne temporelle ; en effet la contribution non-aléatoire ne dépend pas du nombre d'observations tandis que la contribution aléatoire d'une incertitude diminue lorsque le nombre d'observations augmente. Pour estimer l'incertitude associée à la moyenne temporelle, il convient dans ce cas de connaître la variance  $u_{na}^2(C_{Ind,i})$ .

La norme NF ISO 11222 propose un troisième cas de traitement des données : celui où les données peuvent être classées en sous-ensembles, chaque sous-ensemble étant associé à une déclaration d'incertitude qui lui est propre. Ce cas ne peut pas s'appliquer au cas des mesurages automatiques de gaz.

Il n'est pas toujours possible de classer une composante d'incertitude en contribution aléatoire ou non-aléatoire. Comme précisé dans la norme NF ENV 13005, la nature de la contribution peut être conditionnée par l'usage qui est fait de la grandeur correspondante ou par le contexte dans lequel apparaît la grandeur dans le modèle mathématique.

Par exemple, une grandeur d'influence comme la sensibilité à la pression atmosphérique peut être considérée comme une contribution systématique si elle est prise en compte sous forme d'EMT ou comme une contribution aléatoire si l'incertitude-type associée est calculée sur la base du coefficient de sensibilité et des variations de pression atmosphérique qui ne peuvent pas être régulées.

Le caractère systématique ou aléatoire d'une composante peut également dépendre de la période de moyennage considérée. Par exemple, si on considère l'incertitude de l'étalon, dans le cas d'un calcul de moyenne temporelle sur une période « courte » (moyenne journalière), la contribution de l'étalon peut être considérée comme une composante systématique de l'incertitude de la moyenne temporelle. Par contre, pour une moyenne temporelle sur une durée au cours de laquelle le titre de l'étalon peut dériver, la contribution de l'étalon peut être considérée comme aléatoire.

Compte tenu de la variété des combinaisons possibles dans le classement des composantes de l'incertitude en variables aléatoires ou systématiques, seul le cas où les contributions aléatoires et non-aléatoires ne sont pas séparées est traité dans le présent guide.

## 5.2.2 Procédure de calcul de l'incertitude-type associée à la moyenne temporelle : cas où les composantes aléatoires et non aléatoires ne sont pas séparées

La moyenne temporelle est calculée en appliquant l'équation suivante :

$$\bar{C}_T = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N C_{Ind,i} \quad (62)$$

Avec :

- $\overline{C_T}$  la moyenne temporelle sur la période de moyennage  $T$ ,
- $N$  le nombre de mesurages relevés sur la période de moyennage considérée,
- $C_{Ind,i}$ ,  $i=1$  à  $N$  les concentrations individuelles à partir desquelles est calculée  $\overline{C_T}$ .

La variance associée à la moyenne temporelle est donnée par l'équation suivante :

$$u^2(\overline{C_T}) = u_M^2(\overline{C_T}) + u_S^2(\overline{C_T}) \quad (63)$$

Avec :

- $u^2(\overline{C_T})$  la variance associée à la moyenne temporelle,
- $u_M^2(\overline{C_T})$  la contribution liée au système de mesure,
- $u_S^2(\overline{C_T})$  la contribution liée à une couverture incomplète de la période de moyennage par les concentrations  $C_{Ind,i}$ .

#### 5.2.2.1 Contribution liée au système de mesure $u_M^2(\overline{C_T})$

Dans le cas où l'ensemble des données est associé à une déclaration d'incertitude ne séparant pas les parties aléatoires et non-aléatoire de l'incertitude, l'incertitude-type  $u_M(\overline{C_T})$  de la moyenne temporelle due au système de mesure utilisé est donnée par :

$$u_M^2(\overline{C_T}) = u_{na}^2(C_{Ind,i}) = u^2(C_{Ind,i})$$

Avec :

- $u_M(\overline{C_T})$  l'incertitude-type de la moyenne temporelle due au système de mesure utilisé,
- $u_{na}(C_{Ind,i})$  l'incertitude-type de  $C_{Ind,i}$  dans l'intervalle de temps  $T$ , considérée comme non-aléatoire et comme étant la même pour toutes les données  $C_{Ind,i}$ ,  $i=1$  à  $N$ ,
- $u(C_{Ind,i})$  l'incertitude-type de la concentration individuelle  $C_{Ind,i}$ .

#### 5.2.2.2 Contribution liée à une couverture incomplète $u_S^2(\overline{C_T})$

La contribution des données manquantes à l'incertitude associée à la moyenne temporelle est donnée par l'équation suivante :

$$u_S^2(\overline{C_T}) = \left(1 - \frac{N}{N_{max}}\right) \times \frac{1}{N} \times s^2(C_{Ind,i}) \quad (64)$$

Avec :

- $u_S(\overline{C_T})$  la contribution liée à une couverture incomplète de la période de moyennage par les concentrations  $C_{Ind,i}$ ,
- $N_{max}$  le nombre de résultats de mesurage correspondant à une couverture totale de la période de moyennage  $T$ ,

- $N$  le nombre de mesurages relevés sur la période de moyennage  $T$ ,
- $s(C_{Ind,i})$  l'écart-type de la série des  $N$  résultats de mesure utilisés pour calculer la moyenne temporelle, soit :

$$s^2(C_{Ind,i}) = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (C_{Ind,i} - \overline{C_T})^2 \quad (65)$$

NOTE Dans la pratique, cette formule est limitée aux polluants primaires.

### 5.2.2.3 Incertitude-type composée associée à la moyenne temporelle

La combinaison des incertitudes-types liées au système de mesure et à une couverture incomplète des données conduit à l'expression de l'incertitude-type composée associée à la moyenne temporelle suivante :

$$u^2(\overline{C_T}) = u_M^2(\overline{C_T}) + u_S^2(\overline{C_T}) = u^2(C_{Ind,i}) + \frac{N_{\max} - N}{N_{\max} \times N \times (N-1)} \sum_{i=1}^N (C_{Ind,i} - \overline{C_T})^2 \quad (66)$$

Exemples :

- Pour une moyenne horaire pour laquelle il manquerait une donnée quart-horaire, l'incertitude  $u(C_H)$  sera calculée comme suit :

$$u^2(C_H) = u^2(C_{QH}) + \frac{1}{24} \sum_{i=1}^3 (C_{QH,i} - C_H)^2 \quad \text{avec} \quad C_H = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 C_{QH,i} \quad (67)$$

- Pour une moyenne journalière pour laquelle il manquerait 5 données horaires, l'incertitude  $u(C_J)$  sera calculée comme suit :

$$u^2(C_J) = u^2(C_H) + \frac{5}{8208} \sum_{i=1}^{19} (C_{H,i} - C_J)^2 \quad \text{avec} \quad C_J = \frac{1}{19} \sum_{i=1}^{19} C_{H,i} \quad (68)$$

L'incertitude  $u(C_H)$  est considérée comme constante. Dans le cas où la couverture des données est incomplète pour la journée considérée, l'incertitude d'une moyenne horaire avec une donnée manquante est supérieure à celle où toutes les données sont fournies. L'incertitude  $u(C_H)$  sera prise égale à la valeur d'incertitude la plus élevée obtenue au cours de la journée, c'est-à-dire l'incertitude associée à une moyenne horaire pour laquelle il manque un quart-horaire et où les trois valeurs quart-horaires fournies sont les plus dispersées.

$$u^2(C_J) = u^2(C_{QH}) + \frac{1}{24} \sum_{i=1}^3 (C_{QH,i} - C_H)^2 + \frac{5}{8208} \sum_{i=1}^{19} (C_{H,i} - C_J)^2 \quad (69)$$

$$u^2(C_J) = u^2(C_{QH}) + \frac{1}{12} \sigma_{\max,J}^2(C_H) + \frac{5}{8208} \sum_{i=1}^{19} (C_{H,i} - C_J)^2 \quad (70)$$

Avec :

- $\sigma_{\max,J}^2(C_H)$  est l'écart-type de dispersion des données quart-horaires le plus élevé parmi les écarts-types des moyennes horaires pour lesquelles il manque une donnée quart-horaire.

Compte tenu de la variété des combinaisons possibles dans le classement des composantes de l'incertitude en variables aléatoires ou systématiques, seul le cas où les contributions aléatoires et non-aléatoire ne sont pas séparées est traité dans le présent guide.

### 5.2.3 Distinction des contributions aléatoires et systématiques

Comme décrit dans le chapitre 5.2.1, l'analyse du processus de mesure ne permet pas de distinguer les contributions aléatoires et systématiques de l'incertitude, la nature de la contribution pouvant être conditionnée par l'usage qui est fait de la grandeur correspondante ou par le contexte dans lequel apparaît la grandeur dans le modèle mathématique.

Une voie possible pour évaluer la contribution aléatoire et la contribution systématique de l'incertitude associée à un résultat de mesurage, serait d'exploiter les résultats des essais interlaboratoires, les écarts systématiques pouvant être évalués à partir de la variance interlaboratoire, et les écarts aléatoires à partir de la variance de répétabilité. Dans ce cas, il s'agirait d'une analyse globale, avec une répartition de l'incertitude associée à un résultat de mesurage en une fraction aléatoire et une fraction non-aléatoire et non pas d'une analyse de chaque composante.

## 5.3 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 nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ) et l'incertitude élargie relative (exprimée en % de la concentration) associée à la moyenne temporelle sont calculées comme suit :

$$U(\bar{C}_T) = k \times \sqrt{u^2(\bar{C}_T)} = 2 \times \sqrt{u^2(\bar{C}_T)} \quad (71)$$

$$U_{rel}(\bar{C}_T) = \frac{U(\bar{C}_T)}{\bar{C}_T} \times 100 \quad (72)$$

Avec :

- $U_c(\bar{C}_T)$  l'incertitude élargie de la moyenne temporelle (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $u_c(\bar{C}_T)$  l'incertitude-type composée de la moyenne temporelle (en nmol/mol ou en  $\mu\text{mol/mol}$ ),
- $k$  le facteur d'élargissement,
- $U_{rel}(\bar{C}_T)$  l'incertitude élargie relative associée à la moyenne temporelle (en %).

## 6 Estimation de l'incertitude par exploitation de tests sur site

Le calcul d'incertitude tel que présenté dans les chapitres précédents correspond à une approche « théorique » qui permet de quantifier la contribution de chaque caractéristique de performance à l'incertitude globale et d'identifier les points sur lesquels il convient d'améliorer les caractéristiques (à la charge du fabricant) et/ou de focaliser sur les contrôles métrologiques et les conditions de mise en œuvre des analyseurs (à la charge de l'utilisateur) pour limiter l'incertitude. Comme le préconise la norme NF EN ISO 14956, l'utilisateur doit vérifier la cohérence de ses calculs en les confrontant aux résultats d'essais sur site (interlaboratoires ou intralaboratoires). En effet, dans toute approche GUM, il est difficile d'appréhender certaines composantes d'incertitude liées par exemple ici, à la mise en œuvre du mesurage, à l'opérateur, au vieillissement des appareils pouvant conduire à l'évolution des caractéristiques de performance. A contrario, le calcul peut conduire à une maximalisation de la valeur

d'incertitude car les effets de toutes les composantes sont ajoutés alors que certains d'entre eux peuvent se compenser (par exemple, cela peut être le cas des interférents).

## 6.1 Vérification de la cohérence du calcul d'incertitude lors d'essais interlaboratoires

A titre d'exemple, sont présentés ci-dessous des résultats d'essais interlaboratoires sur les mesurages de NO-NO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> [2].

Les valeurs des intervalles de confiance de reproductibilité relatifs calculés sur la base des résultats des essais interlaboratoires sont à comparer aux incertitudes élargies relatives évaluées en appliquant la méthode d'estimation de l'incertitude présentée au chapitre 2 du présent document.

### Conditions d'essais

- Campagne de mesure avec de l'air ambiant dopé organisée par l'INERIS avec le concours du réseau de mesure ASPA en mai 2005,
- 10 camions laboratoires mobiles,
- 13 analyseurs NO-NO<sub>2</sub>, 14 analyseurs de SO<sub>2</sub>, 11 analyseurs d'O<sub>3</sub>, 10 analyseurs de CO, appartenant à 8 ou 10 participants selon le polluant considéré,

Il est à noter que tous les participants ne disposaient pas de deux analyseurs pour chaque polluant. Les mesurages ont été effectués avec deux analyseurs par 3 participants pour NO-NO<sub>2</sub>-NOx, par 1 participant pour CO, par 1 participant pour SO<sub>2</sub> et par 2 participants pour O<sub>3</sub>. Le calcul de la variance de répétabilité est donc basé sur un nombre limité de résultats de mesurages doublés. La répétabilité est supposée équivalente pour les autres participants.

- 130 mesurages réalisés.

### Mode de traitement des résultats

- Elimination des valeurs aberrantes selon le test de Grubbs,
- Estimation de la variance de répétabilité ou intra-laboratoire, de la variance inter-laboratoire et de la variance de reproductibilité selon la norme NF ISO 5725-2 (paragraphes 7.4.5.1 à 7.4.5.3),
- Estimation de la variance de répétabilité sur la base des résultats de 1 à 3 laboratoires selon le polluant considéré,

$$s_{ij}^2 = \frac{1}{2p} \sum_{i=1}^p (y_{ij1} - y_{ij2})^2 \quad (73)$$

Avec :

- $s_{ij}^2$  la variance de répétabilité,
- $p$  le nombre de participants  $i$  aux essais interlaboratoires,
- $y_{ij1}$  et  $y_{ij2}$  les résultats des mesurages de l'analyseur 1 et de l'analyseur 2 du participant  $i$  pour l'essai  $j$ .
- Estimation de la variance inter-laboratoire :

$$s_{Lj}^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_j)^2 - \frac{s_{ij}^2}{2} \quad (74)$$

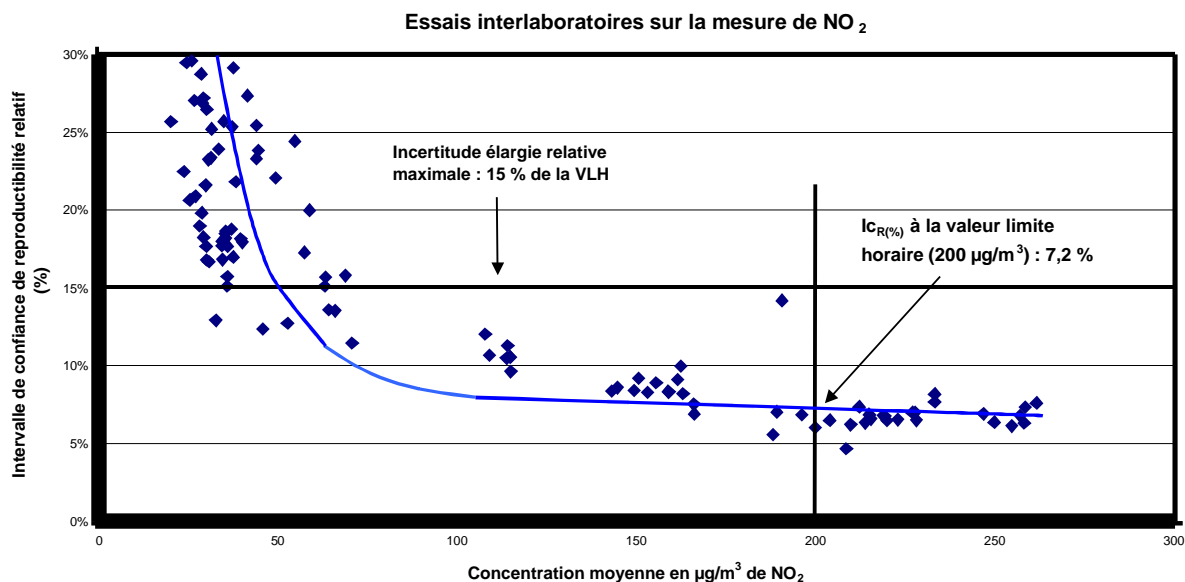
Avec :

- $s_{Lj}^2$  la variance interlaboratoire,

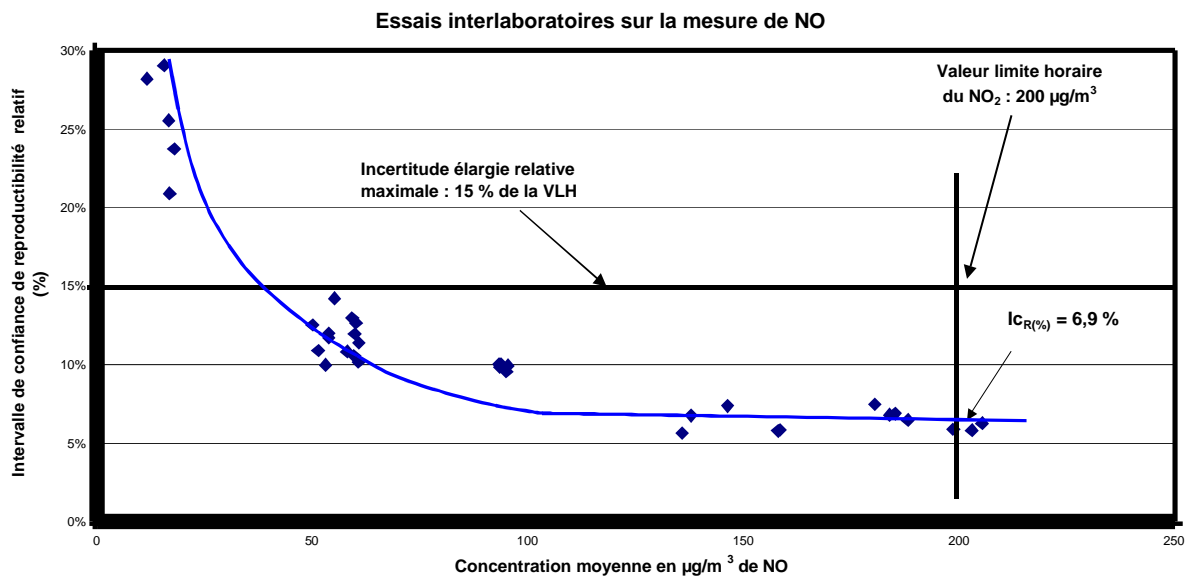
- $p$  le nombre de participants  $i$  aux essais interlaboratoires,
  - $\bar{y}_{ij}$  la moyenne arithmétique des résultats des mesurages de l'analyseur 1 et de l'analyseur 2 du participant  $i$  pour l'essai  $j$ ,
  - $\bar{y}_j$  la moyenne arithmétique générale des résultats de mesurages de l'ensemble des participants pour l'essai  $j$ ,
  - $s_{ij}^2$  la variance de répétabilité.
- Estimation de la variance de reproductibilité :
- $$s_{Rj}^2 = s_{ij}^2 + s_{Lj}^2 \quad (75)$$
- Avec :
- $s_{Rj}^2$  la variance de reproductibilité,
  - $s_{ij}^2$  la variance de répétabilité,
  - $s_{Lj}^2$  la variance interlaboratoire.
- Détermination de l'intervalle de confiance de reproductibilité (ou incertitude élargie) :
- $$lc_R = t_{1-\frac{\alpha}{2}} \times s_{Rj} \quad (76)$$
- Avec :
- $lc_R$  l'intervalle de confiance de reproductibilité,
  - $t_{1-\frac{\alpha}{2}}$  le fractile d'ordre  $1 - \frac{\alpha}{2}$  de la loi de Student à  $(2p - 1)$  degrés de liberté,
  - $s_{Rj}$  l'incertitude-type de reproductibilité.
- Détermination de l'intervalle de confiance de reproductibilité relatif :
- $$lc_{R(\%)} = \frac{lc_R}{\bar{y}_j} \times 100 \quad (77)$$
- Avec :
- $lc_{R(\%)}$  l'intervalle de confiance de reproductibilité relatif,
  - $lc_R$  l'intervalle de confiance de reproductibilité en valeur absolue,
  - $\bar{y}_j$  la moyenne arithmétique générale des résultats de mesurages de l'ensemble des participants pour l'essai  $j$ .

Les valeurs de l'intervalle de confiance relatif en fonction de la concentration moyenne obtenues lors de la campagne interlaboratoire de 2005 sont données sur les figures 2 à 6 pour les différents composés mesurés.

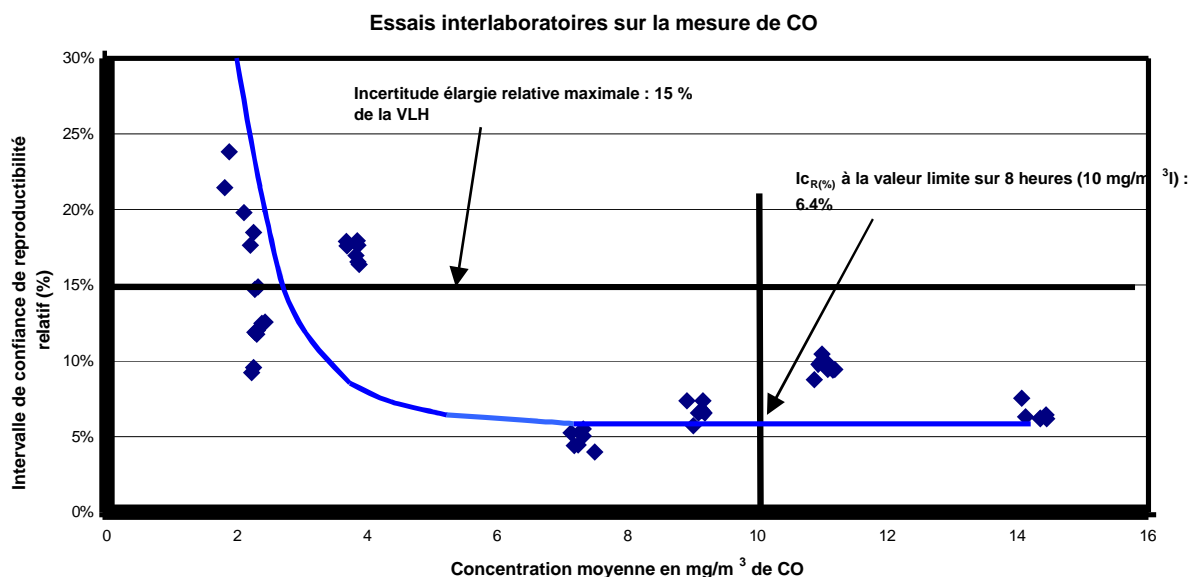
**Figure 2 : Intervalle de confiance de reproductibilité du mesurage de  $\text{NO}_2$  obtenu lors des essais interlaboratoires de mai 2005**



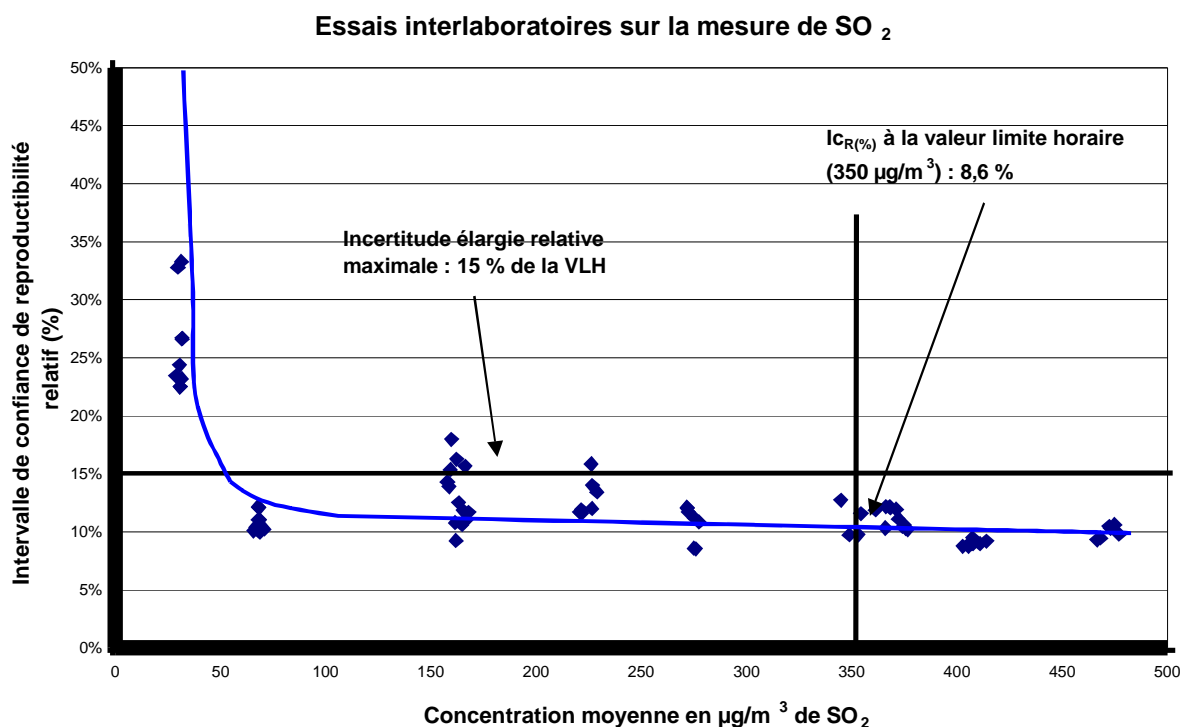
**Figure 3 : Intervalle de confiance de reproductibilité du mesurage de NO obtenu lors des essais interlaboratoires de mai 2005**



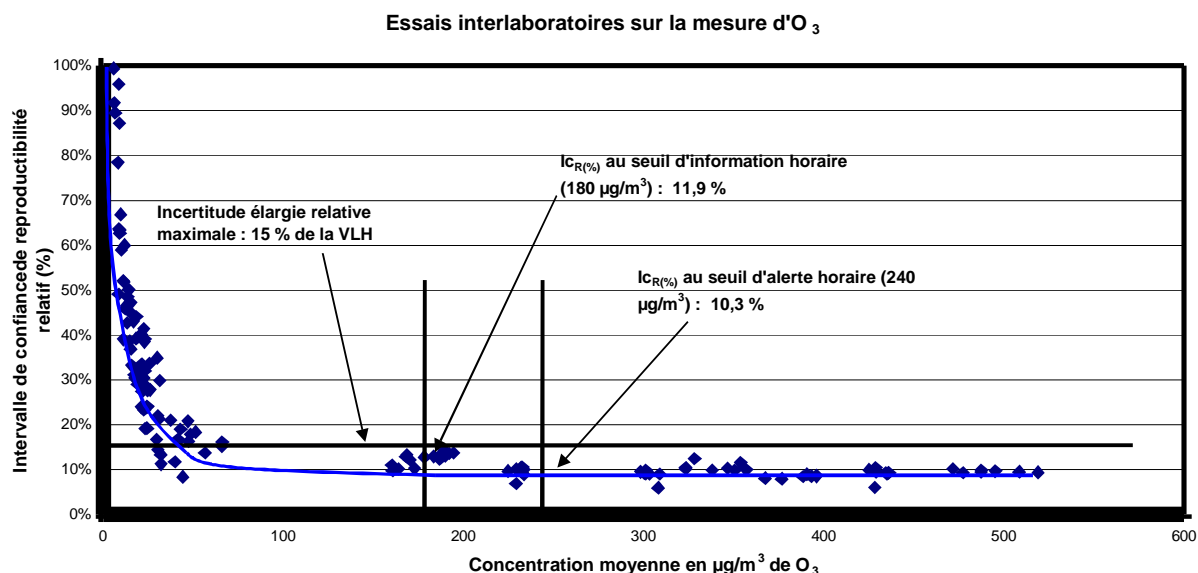
**Figure 4 : Intervalle de confiance de reproductibilité du mesurage de CO obtenu lors des essais interlaboratoires de mai 2005**



**Figure 5 : Intervalle de confiance de reproductibilité du mesurage de  $\text{SO}_2$  obtenu lors des essais interlaboratoires de mai 2005**



**Figure 6 : Intervalle de confiance de reproductibilité du mesurage de O<sub>3</sub> obtenu lors des essais interlaboratoires de mai 2005**



Les essais réalisés en 2005 montrent que pour les conditions d'environnement et de matrice (air ambiant dopé) rencontrées lors de la campagne de mesures, les intervalles de confiance de reproductibilité relatifs, qui diminuent de façon exponentielle quand la concentration augmente dans le domaine des faibles concentrations, sont ensuite sensiblement constants et inférieurs au seuil d'incertitude requis au niveau des valeurs limites considérées pour chaque composé.

## 6.2 Estimation de l'incertitude liée aux analyseurs et aux raccordements par analyse statistique des résultats des contrôles sur site

Pour estimer l'incertitude liée aux analyseurs et à leur raccordement, certaines AASQA exploitent les données issues des contrôles des analyseurs de leur parc.

Dans ce cas, l'estimation de l'incertitude n'est pas effectuée par modèle d'analyseur comme présenté aux chapitres 2, 3 et 4, mais pour l'ensemble des appareils mesurant un même polluant quel que soit le modèle.

Les données fournies par l'exploitation des résultats des contrôles de gaz pour étalonnage et d'analyseurs peuvent être les suivantes :

- En ce qui concerne l'incertitude liée au gaz pour étalonnage :
  - Application dans le calcul d'incertitude, de l'incertitude maximale de l'ensemble des moyens de raccordement (bouteilles de gaz ou générateur) utilisés pour le polluant considéré ;
  - Dérive du gaz pour étalonnage : plusieurs analyses des résultats de raccordements des gaz de zéro et de point d'échelle peuvent être effectuées pour estimer l'incertitude liée à la dérive de ces gaz, certaines maximisant davantage l'incertitude que d'autres : parmi les pratiques dans les AASQA, on peut citer le calcul de l'incertitude à partir :
    - de l'écart maximum observé entre le gaz de référence et le gaz de point d'échelle, ou l'utilisation d'une EMT sur les écarts, solutions qui surestiment en général le plus l'incertitude ;
    - de l'écart moyen calculé avec l'ensemble des écarts observés ;

- de l'incertitude liée à la dérive sur la base de la plus grande valeur d'écart-type de dispersion des écarts entre gaz de référence et gaz de point d'échelle parmi tous les dispositifs de raccordement utilisés pour un polluant donné.
- En ce qui concerne les analyseurs : les normes NF EN 14211, 14212, 14625 et 14626 exigent qu'un contrôle de linéarité soit effectué au moins tous les trois ans voire annuellement en fonction de la valeur du résidu obtenu, et que les analyseurs soient contrôlés au moins tous les 15 jours au zéro et au point d'échelle par injection de gaz d'essai afin de s'assurer que l'appareil n'a pas dérivé au-delà des limites fixées et qu'ils soient étalonnés au moins tous les 3 mois par injection de gaz pour étalonnage raccordés avec réglage au besoin de l'analyseur. Des exemples d'exploitation de ces résultats pour l'estimation de l'incertitude liée à l'analyseur sont décrits ci-après.
  - Ecart de linéarité : une des pratiques dans les AASQA consiste à prendre en compte dans l'estimation de l'incertitude liée à l'analyseur, par exemple le plus grand écart de linéarité, ou pour d'autres utilisateurs, la valeur moyenne des résidus obtenus.
  - Dérive à zéro et dérive du point d'échelle : une méthode utilisée pour estimer l'incertitude associée à la dérive des analyseurs, consiste à utiliser la moyenne des écarts obtenus entre deux réglages trimestriels d'analyseurs en station, à zéro et au point d'échelle. Dans cette quantification de l'effet lié à la dérive des analyseurs, il est également pris en compte :
    - l'effet de l'opérateur et de la mise en œuvre du contrôle,
    - la répétabilité des moyens de raccordement,
    - la sensibilité des analyseurs aux conditions ambiantes qui peuvent varier (la plupart des stations sont thermostatées, mais il peut toutefois y avoir des variations de température environnante ; les analyseurs peuvent également réagir aux variations de pression atmosphérique ainsi qu'aux variations de tension électrique d'alimentation),
    - ainsi que l'effet du vieillissement des appareils.
  - « Reproductibilité » : dans la pratique, il a également été noté un calcul de « reproductibilité » qui a pour but d'évaluer la dispersion des écarts obtenus entre la concentration affichée par l'analyseur et la concentration du gaz pour étalonnage injecté périodiquement (il est à noter que la reproductibilité ainsi calculée n'a pas du tout le même sens que la reproductibilité prévue dans les normes NF EN 14211, 14212, 14625 et 14626 ; en effet, dans celles-ci, il s'agit de quantifier la variabilité de fabrication d'un modèle d'appareil considéré, en calculant l'écart-type de dispersion des écarts de concentrations mesurées par deux analyseurs de même modèle analysant le même air pendant 3 mois). La « reproductibilité » calculée sur la base des contrôles périodiques des analyseurs (tous les 15 jours pour l'AASQA calculant ce paramètre) est égale à l'écart-type de dispersion des écarts de l'année de tous les analyseurs mesurant le même polluant. Ces écarts prennent en compte :
    - les dérives éventuelles des analyseurs et des moyens d'étalonnage,
    - les écarts entre les moyens d'étalonnage, car plusieurs bouteilles ou générateurs peuvent être utilisés indifféremment,
    - l'effet « opérateur », plusieurs personnes réalisant ces contrôles indifféremment dans les différentes stations de surveillance de la qualité de l'air,
    - la sensibilité des analyseurs aux conditions ambiantes qui peuvent varier,
    - le vieillissement des analyseurs,
    - les pertes éventuelles dans la portion de ligne de prélèvement entre le point d'injection du gaz et l'entrée de l'analyseur.

L'intérêt que présente l'exploitation des résultats des contrôles du parc d'analyseur, est de prendre en compte, selon les procédures de ces contrôles et les pratiques propres à l'utilisateur, les composantes d'incertitude liées à la mise en œuvre du mesurage, à l'opérateur, au vieillissement des appareils, qui sont difficilement quantifiables dans une approche par « calcul ».

Les limites de cette approche en ce qui concerne les analyseurs, sont les suivantes :

- Il n'est pas possible d'identifier la part de chacune des composantes dans l'incertitude globale pour, le cas échéant, travailler à réduire l'influence des paramètres ayant un poids prépondérant ;
- Les effets liés à la matrice, l'erreur de moyennage, la reproductibilité au sens des normes CEN (à savoir la variabilité de fabrication des analyseurs) ne sont pas pris en compte dans l'exploitation des données de contrôle des analyseurs et ne sont en général pas ajoutés dans les budgets d'incertitude.

Pour que les paramètres d'influence cités ci-dessus dont la contribution est très significative soient pris en compte, il conviendrait d'introduire dans le calcul d'incertitude, les valeurs maximales de caractéristiques de performance parmi toutes celles des modèles d'appareils utilisés dans le parc d'analyseurs, puisque l'approche basée sur les résultats des contrôles sur site des analyseurs ne distingue pas le modèle d'analyseur. Si ces valeurs de caractéristiques ne sont pas connues (pour les modèles d'appareils non évalués) on prendra par défaut les valeurs des critères de performance.

Le risque est alors de surestimer l'incertitude globale, puisque chaque analyseur a ses points forts et ses points faibles et que dans ce cas, ce sont les caractéristiques de performance les moins "bonnes" qui vont être systématiquement utilisées dans le calcul.

## Annexe A

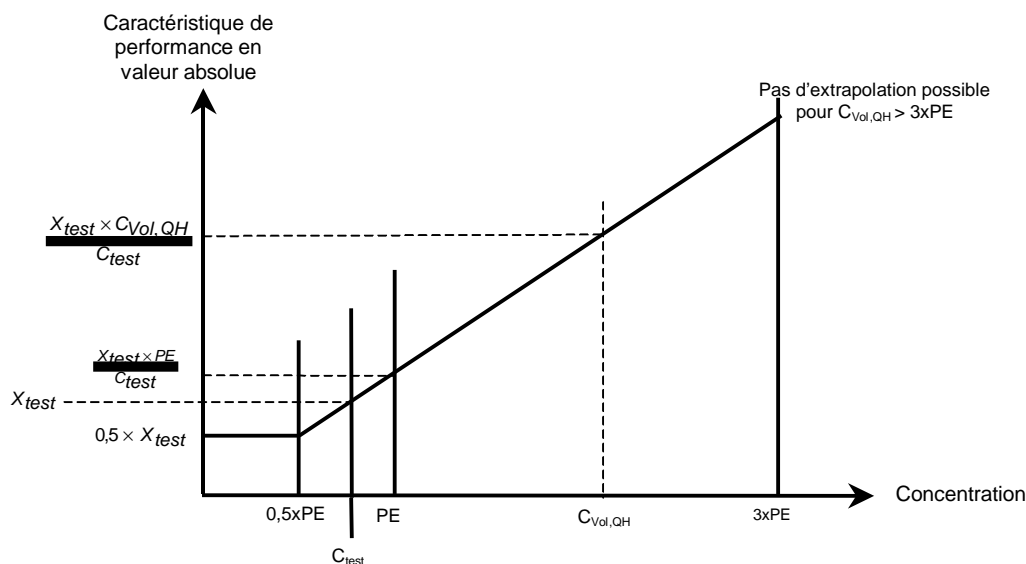
### Règles d'extrapolation des caractéristiques de performance

La valeur d'une caractéristique de performance dépend de la concentration à laquelle elle est évaluée, mais en l'absence de connaissance de la variation des caractéristiques de performance sur un domaine de concentration élargi, il a été considéré que la proportionnalité de la caractéristique à la concentration d'essai devait être limitée à une gamme de concentration variant de  $0,5 \times PE$  à  $3 \times PE$ , où  $PE$  est la valeur de la pleine échelle utilisée pour l'évaluation de l'appareil.

L'extrapolation ou interpolation est réalisée comme décrit ci-après.

Soit  $X_{test}$  la valeur absolue de la caractéristique de performance déterminée à une concentration de test  $C_{test}$  ; la valeur de la caractéristique au niveau  $C_{Vol,QH}$  sera calculée, en valeur absolue, de la façon suivante :

- Si  $C_{Vol,QH} > 3 \times PE$  : pas d'extrapolation possible ; des tests d'évaluation doivent être refaits.
- Si  $0,5 \times PE \leq C_{Vol,QH} \leq 3 \times PE$  : la valeur de la caractéristique  $X_{C_{Vol,QH}}$  au niveau de  $C_{Vol,QH}$  est calculée de la façon suivante :  $X_{C_{Vol,QH}} = \frac{X_{test} \times C_{Vol,QH}}{C_{test}}$ .
- Si  $C_{Vol,QH} < 0,5 \times PE$  : la valeur de la caractéristique  $X_{C_{Vol,QH}}$  au niveau de  $C_{Vol,QH}$  est égale à  $X_{C_{Vol,QH}} = 0,5 \times X_{test}$ .



## Annexe B

### Erreur Maximale Tolérée

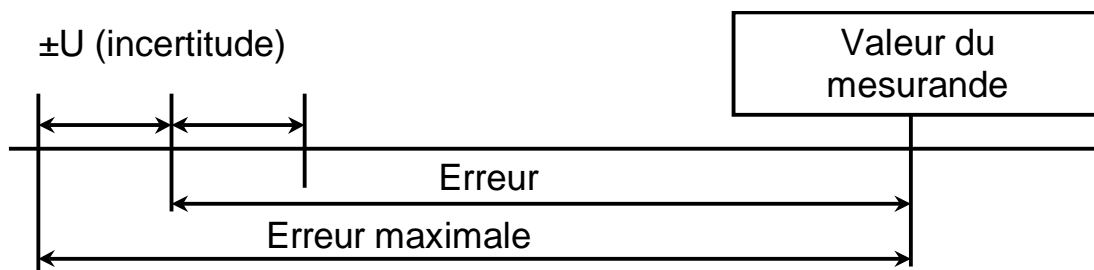
#### B.1 Définition

L'EMT est l'Erreur Maximale Tolérée. Elle est définie par l'utilisateur à partir de règles internes ou normatives.

#### B.2 Erreur maximale

A partir des résultats de l'étalonnage, on peut évaluer l'erreur maximale de l'appareil de mesure :

$$\text{erreur maximale} = \text{erreur} + \text{incertitude élargie}$$



#### B.3 Erreur maximale tolérée

Dans certains cas, l'utilisateur d'un instrument de mesure n'a besoin que de s'assurer que l'erreur de l'instrument est inférieure à une Erreur Maximale Tolérée ou EMT, il demande donc au laboratoire d'étalonnage de procéder à une vérification.

Erreurs Maximales Tolérées ou Limites d'erreur tolérés :

Valeurs extrêmes d'une erreur tolérées par les spécifications, règlements, etc, pour un instrument de mesure donné (VIM 5.21)

Vérification:

Confirmation par examen et établissement des preuves que les exigences spécifiées ont été satisfaites (Guide ISO/CEI 25)











#### B.4 Contenu du constat de vérification

- Renseignements administratifs
  - Identiques au certificat d'étalonnage
- Informations techniques
  - Identiques au certificat d'étalonnage mais l'indication des résultats est facultative


— Jugement

- Dans les cas simples, l'appareil est jugé conforme ou non conforme
- Dans les cas plus complexes, le jugement peut être nuancé

## B.5 Nuances possibles d'un jugement

Décision	Étendue d'erreurs tolérées	
Acceptation		
Acceptation avec risques d'accepter un appareil mauvais		
Acceptation ou refus avec risques partagés		
Refus avec risques de refuser un appareil bon		
Refus		

Légende :

 résultat de mesurage avec son incertitude de mesure associée

en grisé : zones hors tolérances

## B.6 Exploitation d'un constat de vérification

- L'appareil est conforme
  - remise en service
- L'appareil n'est pas conforme
  - réglage
  - réparation
  - déclassement
  - réforme

Lorsque l'appareil n'est pas conforme, une autre solution consiste à utiliser les résultats de l'étalonnage pour effectuer une correction et ramener ainsi les erreurs dans les limites tolérées.

## **Annexe C**

### **Exemples d'estimation de l'incertitude**

Deux exemples de calcul de l'incertitude associée au mesurage d'oxydes d'azote et au mesurage d'ozone sont présentés ci-après.

Les calculs sont basés :

- sur des données issues de l'exploitation d'un parc d'analyseurs en réseau de surveillance de la qualité de l'air,
- sur des données issues de l'évaluation des caractéristiques de performance d'analyseurs,
- pour certains paramètres d'influence, sur les valeurs des critères de performance spécifiés dans les normes NF EN 14211 et NF EN 14625 lorsque des données d'évaluation ne sont pas disponibles.

Les données issues de la gestion de stations de surveillance de la qualité de l'air et d'un parc d'analyseurs peuvent être exploitées de différentes façons, en fonction notamment des procédures appliquées pour les contrôles des analyseurs, des lignes de prélèvement et du système d'acquisition, et en fonction du choix de l'utilisateur de se fixer des EMT ou de faire une exploitation statistique des valeurs obtenues lors de ces contrôles. Le choix de l'utilisateur va conduire à maximiser plus ou moins les incertitudes-types associées aux paramètres d'influence.

Par exemple, la dérive du gaz de point d'échelle peut être prise égale à l'écart maximum observé entre la valeur de référence et la valeur déterminée lors du raccordement du gaz pour étalonnage, ce qui peut conduire à une surestimation importante de l'incertitude-type si cet écart maximum observé a une faible probabilité d'être observé ; elle peut être prise égale à la valeur moyenne des dérives observées ; ou encore elle peut être appréciée à partir de l'écart-type de dispersion des écarts observés qui reflète la stabilité des matériaux ou dispositifs de raccordement des analyseurs. C'est dans ce dernier cas que l'incertitude-type estimée sera probablement la plus faible.

Il convient que l'utilisateur établisse son mode d'estimation des incertitudes-types en tenant compte également du poids du paramètre considéré sur l'incertitude globale.

## Estimation de l'incertitude-type due au réglage de l'analyseur sur la concentration $C_{QH,brute}$

### Pour le polluant NO

Concentration du point de mesure  $C_{Vol,QH}$  :

**505 nmol/mol** (Concentration de référence appliquée pour le calcul d'incertitude dans la norme NF EN 14211)

Grandeur d'entrée $X_i$ du modèle mathématique	Valeur de $X_i$	Contributions à $u(X_i)$ : caractéristiques de performance	Valeur ayant servi à calculer $u(X_i)$	Mode opératoire suivi	Source	Type d'incertitude-type	Loi de distribution	$u(X_i)$ nmol/mol	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$ u(X_i).C_i $		Contribution à l'incertitude-type sur $C_{QH,brute}$ (en %)
										Valeur nmol/mol	% de la concentration du point de mesure	
$L_0$	0	Répétabilité à zéro	0.29 nmol/mol	10 injections successives d'un gaz de zéro d'ET 2-3 sur l'analyseur de réf du niveau 2	Essais AASQA	A	-	0.29	-1.53	-0.44	-0.09	0.07
$L$	200	Répétabilité au point d'échelle	0.48 nmol/mol	10 injections successives d'un gaz de pt d'échelle d'ET 2-3 sur l'analyseur de réf du niveau 2	Essais AASQA	A	-	0.48	2.53	1.21	0.24	0.51
$C_0$	0	Incertitude sur le gaz de zéro	2.00 nmol/mol	EMT sur l'air zéro	Essais AASQA	B	Uniforme	1.63	-1.53	-2.49	-0.49	2.14
		Dérive du gaz de zéro	2.00 nmol/mol		Estimation LCSQA	B	Uniforme					
$C$	200	Incertitude sur le gaz de point d'échelle	4.20 nmol/mol	Incertitude élargie d'étalonnage des ET 2-3	Certificat d'étalonnage	B	k=2	6.64	2.53	16.77	3.32	96.94
		Dérive du gaz de point d'échelle	6.00 % de la conc.	Ecarts observés lors des raccordements d'ET 2-3 (KTGPT)	Essais AASQA	B	Normale					
$L_{Vol,QH}$	505	Répétabilité au point de mesure	1.00 nmol/mol	Détermination de la répétabilité de 50 analyseurs / Moyenne des 50 répétabilités	Essais AASQA	A	-	1.00	1.00	1.00	0.20	0.34

VARIANCE SUR  $C_{QH,brute}$  **290.14**

INCERTITUDE-TYPE SUR  $C_{QH,brute}$  **17.03 nmol/mol**

## Estimation de l'incertitude-type due aux performances de l'analyseur

### Pour le polluant NO

Concentration du point de mesure  $C_{Vol,QH}$  : **505 nmol/mol**

Grandeur d'entrée $X_i$ du modèle mathématique	Valeur de $X_i$	Contributions à $u(X_i)$ : caractéristiques de performance	Valeur ayant servi à calculer $u(X_i)$	Mode opératoire suivi	Source	Type d'incertitude-type	Loi de distribution	$u(X_i)$ nmol/mol	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$ u(X_i) \cdot C_i $		Contribution à l'incertitude-type sur $C_{Analyseur}$ (en %)
										Valeur nmol/mol	% de la concentration du point de mesure	
$C_{Linéarité}$	0	Ecart de linéarité	1.00 % de la conc.	Moyenne des écarts maximaux entre les teneurs mesurée et de référence (50 analyseurs)	Essais AASQA	B	Uniforme	2.92	1	2.92	0.3	1.3
$C_{Entrées}$ « Mesure » / « Gaz pour étalonnage »	0	Ecart entre les entrées « Mesure » et « Gaz pour étalonnage »	0.00 nmol/mol	Réglage par l'entrée "mesure", donc pas de composante d'incertitude à prendre en compte		B	Uniforme	0.00	1	0.00	0.0	0.0
$C_{Dérive \text{ à } zéro}$	0	Ecart entre les réponses de l'analyseur à un temps $t_0$ et 3 mois plus tard à zéro	0.20 nmol/mol	Moyenne des écarts obtenus entre 2 réglages à zéro d'analyseurs en station tous les mois (2000-2003)	Essais AASQA	B	Uniforme	0.12	1	0.12	0.0	0.0
$C_{Dérive \text{ au point échelle}}$	0	Ecart entre les réponses de l'analyseur à un temps $t_0$ et 3 mois plus tard au point échelle	3.31 nmol/mol	Moyenne des écarts obtenus entre 2 réglages au point échelle d'analyseurs en station tous les mois (2000-2003)	Essais AASQA	B	Uniforme	1.91	1	1.91	0.1	0.6
$C_{Reproductibilité \text{ sur site}}$	0	Ecart entre les réponses fournies par 2 analyseurs identiques sur site	5.00 % de la conc.	Essai sur site pendant 3 mois : écart entre les valeurs mesurées par 2 analyseurs de même modèle mesurant au même point	Critère de la norme	B	Uniforme	25.25	1	25.25	19.4	98.1
$C_{Moyennage}$	0	Erreur de moyennage	-0.10 % de la conc.	Essai en laboratoire qui compare la réponse de l'analyseur selon que la concentration du gaz injecté est constante ou varie en échelons	Evaluation LCSQA de l'analyseur AC32M	B	Uniforme	-0.29	1	-0.29	0.0	0.0

**VARIANCE  $u^2(C_{Analyseur})$**   
**INCERTITUDE-TYPE  $u(C_{Analyseur})$**

**649.81**  
**25.49 nmol/mol**

## Estimation de l'incertitude-type due à la ligne de prélèvement

### Pour le polluant NO

Concentration du point de mesure  $C_{Vol,QH}$  : 505 nmol/mol

Grandeur d'entrée $X_i$ du modèle mathématique	Valeur de $X_i$	Contributions à $u(X_i)$ : caractéristiques de performance	Evaluation de la caractéristique de performance			Caractéristique de performance extrapolée au point de mesure	Type d'incertitude-type	Loi de distribution	$u(X_i)$ nmol/mol	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$ u(X_i).C_i $	
			Valeur	Mode opératoire suivi	Source						Valeur nmol/mol	% de la concentration du point de mesure
$C_{Ligne\ de\ prélèvement}$	0	Pertes dues à la ligne de prélèvement	2 % de la conc.	Injection d'un gaz étalon dans l'analyseur avec et sans système de prélèvement	Essais AASQA	10.1 nmol/mol	B	Normale	3.37	1	3.37	0.67
		Pertes dues au filtre	3 % de la conc.	Injection d'un gaz étalon dans l'analyseur avec et sans filtre	Critère de la norme NF EN 14211	15.15 nmol/mol	B	Uniforme	8.75	1	8.75	1.73

VARIANCE  $u^2(C_{Ligne\ de\ prélèvement})$

87.84

INCERTITUDE-TYPE  $u(C_{Ligne\ de\ prélèvement})$

9.37 nmol/mol

## Estimation de l'incertitude-type due au système d'acquisition

### Pour le polluant NO

Concentration du point de mesure  $C_{Vol,QH}$  : **505 nmol/mol**

Grandeur d'entrée $X_i$ du modèle mathématique	Valeur de $X_i$	Contributions à $u(X_i)$ : caractéristiques de performance	Evaluation de la caractéristique de performance			Caractéristique de performance extrapolée au point de mesure	Type d'incertitude-type	Loi de distribution	$u(X_i)$ nmol/mol	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$ u(X_i) \cdot C_i $	
			Valeur	Mode opératoire suivi	Source						Valeur nmol/mol	% de la concentration du point de mesure
$C_{\text{Système d'acquisition}}$	0	Etalonnage du système d'acquisition ou EMT	0.80 nmol/mol	Génération d'un signal d'un poste informatique vers l'analyseur	Essais AASQA	-	B	Uniforme	0.46	1	0.46	0.09
		Répétabilité du système d'acquisition				-						
$C_{\text{Arrondi}}$	0	Arrondi	Inclus dans $C_{\text{Système d'acquisition}}$									

VARIANCE  $u^2(C_{\text{Système d'acquisition}})$

**0.21 nmol/mol**

INCERTITUDE-TYPE  $u(C_{\text{Système d'acquisition}})$

**0.46 nmol/mol**

## Estimation de l'incertitude-type due au milieu

### Pour le polluant NO

Concentration du point de mesure  $C_{Vol,QH}$  : **505 nmol/mol**

Grandeur d'entrée $X_i$ du modèle mathématique	Valeur de $X_i$	Contributions à $u(X_i)$ : caractéristiques de performance	Evaluation de la caractéristique de performance			Caractéristique de performance extrapolée au point de mesure	Plage de variation du paramètre d'influence			Type d'incertitude-type	Loi de distribution	$u(X_i)$ nmol/mol	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$ u(X_i) \cdot C_i $		Contribution à l'incertitude-type sur $C_{Milieu}$ (en %)
			Valeur	Concentration de test en nmol/mol	Source		Valeur min	Valeur max	Unité					Valeur nmol/mol	% de la concentration du point de mesure	
$C_{Température\ environnante}$	0	Influence de la température environnante	-1.90 nmol/mol/K	770	Evaluation LCSQA de l'analyseur AC32M	-1.246 nmol/mol/K	15	25	°C	B	Uniforme	-7.19	1	-7.19	-1.42	99.96
$C_{Tension\ d'alimentation}$	0	Influence de la tension d'alimentation	-0.03 nmol/mol/V	770	Evaluation LCSQA de l'analyseur AC32M	-0.017 nmol/mol/V	215	245	V	B	Uniforme	-0.15	1	-0.15	-0.03	0.04

**VARIANCE  $u^2(C_{Milieu})$**

**51.78**

**INCERTITUDE-TYPE  $u(C_{Milieu})$**

**7.20 nmol/mol**

## Estimation de l'incertitude-type due à la matière

### Pour le polluant NO

Concentration du point de mesure  $C_{\text{Vol,QH}}$  : 505 nmol/mol

Grandeur d'entrée $X_i$ du modèle mathématique	Valeur de $X_i$	Contributions à $u(X_i)$ : caractéristiques de performance	Evaluation de la caractéristique de performance				Caractéristique de performance extrapolée au point de mesure		Plage de variation du paramètre d'influence			Type d'incertitude-type	Loi de distribution		Coefficient de sensibilité $ C_i $	$ u(X_i).C_i $		Contribution à l'incertitude-type sur $C_{\text{Matière}}$ (en %)
			Valeur	Concentration de test en mesurande nmol/mol	Concentration de test en interférent	Source			Valeur min	Valeur max	Unité					$u(X_i)$ nmol/mol	Valeur nmol/mol	
$C_{\text{Pression du gaz}}$	0	Influence de la pression du gaz	3.80 nmol/mol/kPa	770	-	Evaluation LCSQA de l'analyseur AC 32M	2.492	nmol/mol/kPa	30		kPa	B	Uniforme	43.17	1	43.17	8.5	96.3
$C_{\text{Température du gaz}}$	0	Influence de la température du gaz	-1.90 nmol/mol/K	770	-	Evaluation LCSQA de l'analyseur AC 32M (valeur de sens Tenv)	-1.246	nmol/mol/K	15	25	°C	B	Uniforme	-7.19	1	-7.19	-1.4	2.7
$C_{\text{Vapeur d'eau}}$	0	Influence de la $\text{H}_2\text{O}_{\text{vapeur}}$ à zéro	0.00 nmol/mol	0	80 %	Evaluation LCSQA de l'analyseur AC 32M	-6.188	nmol/mol	30	90	%	B	Uniforme	-4.29	1	-4.29	-0.9	1.0
		Influence de la $\text{H}_2\text{O}_{\text{vapeur}}$ au point d'échelle	-5.50 nmol/mol	505	80 %													
$C_{\text{CO}_2}$	0	Influence du $\text{CO}_2$ à zéro	0.00 nmol/mol	0	500 $\mu\text{mol/mol}$	Evaluation LCSQA de l'analyseur AC 32M	0.010	$\mu\text{mol/mol}$	300	500	$\mu\text{mol/mol}$	B	Uniforme	0.01	1	0.01	0.0	-
		Influence du $\text{CO}_2$ au point d'échelle	0.01 nmol/mol	505														
$C_{\text{O}_3}$	0	Influence de $\text{O}_3$ à zéro	0.00 nmol/mol	0	200 nmol/mol	Evaluation LCSQA de l'analyseur AC 32M	-1.500	nmol/mol	50	200	$\mu\text{mol/mol}$	B	Uniforme	-0.99	1	-0.99	-0.2	-
		Influence de $\text{O}_3$ au point d'échelle	-1.50 nmol/mol	505														
$C_{\text{NH}_3}$	0	Influence de $\text{NH}_3$ à zéro	0.12 nmol/mol	0	200 nmol/mol	Evaluation LCSQA de l'analyseur AC 32M	0.160	nmol/mol	50	200	$\mu\text{mol/mol}$	B	Uniforme	0.11	1	0.11	0.0	-
		Influence de $\text{NH}_3$ au point d'échelle	0.16 nmol/mol	505														
VARIANCE $u^2(C_{\text{Matière}})$									Somme des $u(C_{\text{interférents}})$ positifs					0.11	1	0.11	0.0	-
									Somme des $u(C_{\text{interférents}})$ négatifs					-0.99	1	-0.99	-0.2	0.1
			1934.5															

VARIANCE  $u^2(C_{\text{Matière}})$  1934.5  
 INCERTITUDE-TYPE  $u(C_{\text{Matière}})$  43.98 nmol/mol

## Estimation de l'incertitude élargie sur la concentration $C_{Vol,QH}$

Pour le polluant      NO

Concentration du point de mesure  $C_{Vol,QH}$  :

505 nmol/mol

Grandeur d'entrée Xi du modèle mathématique	Contributions à u(Xi)	u(Xi) nmol/mol	Ci	u(Xi).Ci  nmol/mol	Contribution à l'incertitude- type sur $C_{Vol,QH}$ (en %)
$C_{QH\ Brute}$	Concentration volumique quart- horaire moyennée non corrigée	17.03	1	17.03	9.6
$C_{Analyseur}$	Correction due à l'effet analyseur	25.49	1	25.49	21.6
$C_{Ligne\ de\ prélèvement}$	Correction due à la ligne de prélèvement	9.37	1	9.37	2.9
$C_{Système\ d'acquisition}$	Correction due au système d'acquisition	0.46	1	0.46	0.0
$C_{Milieu}$	Correction due au milieu	7.20	1	7.20	1.7
$C_{Matière}$	Correction due à la matière	43.98	1	43.98	64.2

$C_{Vol,QH}$ en NO nmol/mol				U (en %)
Valeur	Variance	Incrtitude-type composée	U (k=2)	
505	3014.3	54.9	109.8	21.7

## Estimation de l'incertitude élargie sur la concentration $C_{\text{Mass,QH}}$

### Pour le polluant NO

Concentration du point de mesure  $C_{\text{Vol,QH}}$  : **505 nmol/mol**

Grandeur d'entrée $X_i$ du modèle mathématique	Contributions à $u(X_i)$	Valeur de $X_i$		Evaluation de la contribution à $u(X_i)$			$u(X_i)$ nmol/mol	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$ u(X_i) \cdot C_i $ nmol/mol	Contribution à l'incertitude-type sur $C_{\text{mass,QH}}$ (en %)
				Valeur		Source				
$C_{\text{Vol,QH}}$	Concentration volumique quart-horaire	505	nmol/mol	54.90	nmol/mol	Cf. Feuille "U(Cvol,QH)"	54.90	1.25	68.63	100.0
$F_{\text{conversion}}$	Facteur de conversion	1.25	-	0.01	%	Incetitude relative NF X 02-012 (Avril 1987)	1.25E-04	505.00	0.06	0.0

$C_{\text{Mass,QH}}$ en NO $\mu\text{g}/\text{m}^3$				
Valeur	Variance	Incetitude-type composée	Incetitude élargie (k=2)	U (en %)
631	4709.84	68.63	137.26	21.7

## Estimation de l'incertitude-type due au réglage de l'analyseur sur la concentration $C_{QH, brute}$

### Pour le polluant NOx

Concentration du point de mesure  $C_{Vol, QH}$  :

**610 nmol/mol** (505 nmol/mol de NO + 105 nmol/mol de NO<sub>2</sub>)

Grandeur d'entrée $X_i$ du modèle mathématique	Valeur de $X_i$	Contributions à $u(X_i)$ : caractéristiques de performance	Valeur ayant servi à calculer $u(X_i)$		Mode opératoire suivi	Source	Type d'incertitude-type	Loi de distribution	$u(X_i)$ nmol/mol	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$ u(X_i) \cdot C_i $		Contribution à l'incertitude-type sur $C_{QH, brute}$ (en %)
											Valeur nmol/mol	% de la concentration du point de mesure	
$L_0$	0	Répétabilité à zéro	0.29	nmol/mol	10 injections successives d'un gaz de zéro d'ET 2-3 sur l'analyseur de réf du niveau 2	Essais AASQA	A	-	0.29	-2.05	-0.59	-0.10	0.06
$L$	200	Répétabilité au point d'échelle	0.48	nmol/mol	10 injections successives d'un gaz de pt d'échelle d'ET 2-3 sur l'analyseur de réf du niveau 2	Essais AASQA	A	-	0.48	3.05	1.46	0.24	0.39
$C_0$	0	Incertitude sur le gaz de zéro	2.00	nmol/mol	EMT sur l'air zéro	Essais AASQA	B	Uniforme	1.63	-2.05	-3.35	-0.55	2.06
		Dérive du gaz de zéro	2.00	nmol/mol		Estimation LCSQA	B	Uniforme					
$C$	200	Incertitude sur le gaz de point échelle	4.20	nmol/mol	Incertitude élargie d'étalonnage des ET 2-3	Certificat d'étalonnage	B	k=2	7.55	3.05	23.03	3.78	97.34
		Dérive du gaz de point d'échelle	6.00	% de la conc.	Ecart observés lors des raccordements d'ET 2-3 (KTGPT)	Essais AASQA	B	Normale					
$L_{Vol, QH}$	<b>610</b>	Répétabilité au point de mesure	0.90	nmol/mol	Détermination de la répétabilité de 50 analyseurs / Moyenne des 50 répétabilités	Essais AASQA	A	-	0.90	1.00	0.90	0.15	0.15

VARIANCE SUR  $C_{QH, brute}$  **544.98**  
 INCERTITUDE-TYPE SUR  $C_{QH, brute}$  **23.34 nmol/mol**

**Estimation de l'incertitude-type due aux performances de l'analyseur**  
**Pour le polluant NOx**

Concentration du point de mesure  $C_{Vol,QH}$  :

610 nmol/mol

Grandeur d'entrée $X_i$ du modèle mathématique	Valeur de $X_i$	Contributions à $u(X_i)$ : caractéristiques de performance	Valeur ayant servi à calculer $u(X_i)$	Mode opératoire suivi	Source	Type d'incertitude-type	Loi de distribution	$u(X_i)$ nmol/mol	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$ u(X_i) \cdot C_i $		Contribution à l'incertitude-type sur $C_{Analyseur}$ (en %)
										Valeur nmol/mol	% de la concentration du point de mesure	
$C_{Linéarité}$	0	Ecart de linéarité	1.00 nmol/mol	Moyenne des écarts maximaux entre les teneurs mesurée et de référence (50 analyseurs)	Essais AASQA	B	Uniforme	3.52	1	3.52	0.6	1.3
$C_{Entrées \text{ « Mesure » / « Gaz pour étalonnage »}}$	0	Ecart entre les entrées « Mesure » et « Gaz pour étalonnage »	0.00 nmol/mol	Réglage par l'entrée "mesure", donc pas de composante d'incertitude à prendre en compte		B	Uniforme	0.00	1	0.00	0.0	0.0
$C_{Dérive \text{ à zéro}}$	0	Ecart entre les réponses de l'analyseur à un temps $t_0$ et 3 mois plus tard à zéro	0.33 nmol/mol	Moyenne des écarts obtenus entre 2 réglages à zéro d'analyseurs en station tous les mois (2000-2003)	Essais AASQA	B	Uniforme	0.19	1	0.19	0.0	0.0
$C_{Dérive \text{ au point échelle}}$	0	Ecart entre les réponses de l'analyseur à un temps $t_0$ et 3 mois plus tard au point échelle	3.58 nmol/mol	Moyenne des écarts obtenus entre 2 réglages au point échelle d'analyseurs en station tous les mois (2000-2003)	Essais AASQA	B	Uniforme	2.07	1	2.07	0.3	0.5
$C_{Reproductibilité \text{ sur site}}$	0	Ecart entre les réponses fournies par 2 analyseurs identiques sur site	5.00 % de la conc.	Essai sur site pendant 3 mois : écart entre les valeurs mesurées par 2 analyseurs de même modèle mesurant au même point	Critère de la norme	B	Uniforme	30.50	1	30.50	5.0	98.2
$C_{Moyennage}$	0	Erreur de moyennage	-0.10 % de la conc.	Essai en laboratoire qui compare la réponse de l'analyseur selon que la concentration du gaz injecté est constante ou varie en échelons	Evaluation LCSQA de l'analyseur AC32M	B	Uniforme	-0.35	1	-0.35	-0.1	0.0

VARIANCE  $u^2(C_{Analyseur})$   
 INCERTITUDE-TYPE  $u(C_{Analyseur})$

947.09  
 30.77 nmol/mol

## Estimation de l'incertitude-type due à la ligne de prélèvement

### Pour le polluant NOx

Concentration du point de mesure  $C_{Vol,QH}$  : **610 nmol/mol**

Grandeur d'entrée $X_i$ du modèle mathématique	Valeur de $X_i$	Contributions à $u(X_i)$ : caractéristiques de performance	Evaluation de la caractéristique de performance			Caractéristique de performance extrapolée au point de mesure	Type d'incertitude-type	Loi de distribution	$u(X_i)$ nmol/mol	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$ u(X_i) \cdot C_i $	
			Valeur	Mode opératoire suivi	Source						Valeur nmol/mol	% de la concentration du point de mesure
$C_{\text{Ligne de prélèvement}}$	0	Pertes dues à la ligne de prélèvement	2 % de la conc.	Injection d'un gaz étalon dans l'analyseur avec et sans système de prélèvement	Essais AASQA	12.2 nmol/mol	B	Normale	4.07	1	4.07	0.67
		Pertes dues au filtre	3 % de la conc.	Injection d'un gaz étalon dans l'analyseur avec et sans filtre	Critère de la norme NF EN 14211	18.3 nmol/mol	B	Uniforme	10.57	1	10.57	1.73

VARIANCE  $u^2(C_{\text{Ligne de prélèvement}})$

**128.17**

INCERTITUDE-TYPE  $u(C_{\text{Ligne de prélèvement}})$

**11.32 nmol/mol**

## Estimation de l'incertitude-type due au système d'acquisition

### Pour le polluant NOx

Concentration du point de mesure  $C_{Vol,QH}$  : **610 nmol/mol**

Grandeur d'entrée $X_i$ du modèle mathématique	Valeur de $X_i$	Contributions à $u(X_i)$ : caractéristiques de performance	Evaluation de la caractéristique de performance			Caractéristique de performance extrapolée au point de mesure	Type d'incertitude-type	Loi de distribution	$u(X_i)$	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$ u(X_i).C_i $		
			Valeur	Mode opératoire suivi	Source						Valeur	% de la concentration du point de mesure	
									nmol/mol		nmol/mol		
$C_{\text{Système d'acquisition}}$	0	Etalonnage du système d'acquisition ou EMT	0.52	nmol/mol	Génération d'un signal d'un poste informatique vers l'analyseur	Essais AASQA	-	B	Uniforme	0.30	1	0.30	0.05
		Répétabilité du système d'acquisition					-						
$C_{\text{Arrondi}}$	0	Arrondi	Inclus dans $C_{\text{Système d'acquisition}}$										

VARIANCE  $u^2(C_{Système d'acquisition})$  **0.09 nmol/mol**

INCERTITUDE-TYPE  $u(C_{Système d'acquisition})$  **0.30 nmol/mol**

## Estimation de l'incertitude-type due au milieu

### Pour le polluant NOx

Concentration du point de mesure  $C_{Vol,QH}$  : 610 nmol/mol

Grandeur d'entrée $X_i$ du modèle mathématique	Valeur de $X_i$	Contributions à $u(X_i)$ : caractéristiques de performance	Evaluation de la caractéristique de performance			Caractéristique de performance extrapolée au point de mesure	Plage de variation du paramètre d'influence			Type d'incertitude-type	Loi de distribution	$u(X_i)$ nmol/mol	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$ u(X_i).C_i $		Contribution à l'incertitude-type sur $C_{Milieu}$ (en %)
			Valeur	Concentration de test en mesurande nmol/mol	Source		Valeur min	Valeur max	Unité					Valeur nmol/mol	% de la concentration du point de mesure	
$C_{Température\ environnementale}$	0	Influence de la température environnementale	-1.90 nmol/mol/K	770	Evaluation LCSQA de l'analyseur AC32M	-1.505 nmol/mol/K	15	25	°C	B	Uniforme	-8.69	1	-8.69	-1.42	99.96
$C_{Tension\ d'alimentation}$	0	Influence de la tension d'alimentation	-0.03 nmol/mol/V	770	Evaluation LCSQA de l'analyseur AC32M	-0.021 nmol/mol/V	215	245	V	B	Uniforme	-0.18	1	-0.18	-0.03	0.04

VARIANCE  $u^2(C_{Milieu})$  75.55  
 INCERTITUDE-TYPE  $u(C_{Milieu})$  8.69 nmol/mol

## Estimation de l'incertitude-type due à la matière

### Pour le polluant NOx

Concentration du point de mesure C<sub>Vol,QH</sub> : 610 nmol/mol

Grandeur d'entrée X <sub>i</sub> du modèle mathématique	Valeur de X <sub>i</sub>	Contributions à u(X <sub>i</sub> ) : caractéristiques de performance	Evaluation de la caractéristique de performance				Caractéristique de performance extrapolée au point de mesure		Plage de variation du paramètre d'influence			Type d'incertitude-type	Loi de distribution	u(X <sub>i</sub> ) nmol/mol	Coefficient de sensibilité  C <sub>i</sub>	u(X <sub>i</sub> ).C <sub>i</sub>		Contribution à l'incertitude-type sur C <sub>Matière</sub> (en %)
			Valeur	Concentration de test en mesurande nmol/mol	Concentration de test en interférent	Source			Valeur min	Valeur max	Unité					Valeur nmol/mol	% de la concentration du point de mesure	
C <sub>Pression du gaz</sub>	0	Influence de la pression du gaz	3.80 nmol/mol/kPa <sub>a</sub>	770	-	Evaluation LCSQA de l'analyseur AC 32M	3.010	nmol/mol/kPa	30		kPa	B	Uniforme	52.14	1	52.14	8.5	87.7
C <sub>Température du gaz</sub>	0	Influence de la température du gaz	-1.90 nmol/mol/K	770	-	Evaluation LCSQA de l'analyseur AC 32M (valeur de sens Tenv)	-1.505	nmol/mol/K	15	25	°C	B	Uniforme	-8.69	1	-8.69	-1.4	2.4
C <sub>Vapeur d'eau</sub>	0	Influence de la H <sub>2</sub> O <sub>vapeur</sub> à zéro	0.00 nmol/mol	0	78.7 %	Evaluation LCSQA de l'analyseur AC 32M	-24.566	nmol/mol	30	90	%	B	Uniforme	-17.05	1	-17.05	-2.8	9.4
		Influence de la H <sub>2</sub> O <sub>vapeur</sub> au point d'échelle	-5.50 nmol/mol	155	79.3 %													
C <sub>CO2</sub>	0	Influence du CO2 à zéro	0.00 nmol/mol	0	500 µmol/mol	Evaluation LCSQA de l'analyseur AC 32M	0.039	µmol/mol	300	500	µmol/mol	B	Uniforme	0.03	1	0.03	0.0	-
		Influence du CO2 au point d'échelle	0.01 nmol/mol	155														
C <sub>O3</sub>	0	Influence de O3 à zéro	0.00 nmol/mol	0	200 nmol/mol	Evaluation LCSQA de l'analyseur AC 32M	-5.903	nmol/mol	50	200	µmol/mol	B	Uniforme	-3.90	1	-3.90	-0.6	-
		Influence de O3 au point d'échelle	-1.50 nmol/mol	155														
C <sub>NH3</sub>	0	Influence de NH3 à zéro	0.12 nmol/mol	0	200 nmol/mol	Evaluation LCSQA de l'analyseur AC 32M	0.277	nmol/mol	50	200	µmol/mol	B	Uniforme	0.18	1	0.18	0.0	-
		Influence de NH3 au point d'échelle	0.16 nmol/mol	155														
Somme des u(C <sub>interférents</sub> ) positifs														0.22	1	0.22	0.0	-
Somme des u(C <sub>interférents</sub> ) négatifs														-3.90	1	-3.90	-0.6	0.5

VARIANCE u<sup>2</sup>(C<sub>Matière</sub>)

3100.1

VARIANCE u<sup>2</sup>(C<sub>Matière</sub>)

3100.1

INCERTITUDE-TYPE u(C<sub>Matière</sub>)

55.68 nmol/mol

## Estimation de l'incertitude élargie sur la concentration C<sub>Vol,QH</sub>

### Pour le polluant NOx

Concentration du point de mesure C<sub>Vol,QH</sub> : **610 nmol/mol**

Grandeur d'entrée Xi du modèle mathématique	Contributions à u(Xi)	u(Xi) nmol/mol	Ci	u(Xi).Ci  nmol/mol	Contribution à l'incertitude-type sur C <sub>Vol,QH</sub> (en %)
C <sub>QH Brute</sub>	Concentration volumique quart- horaire moyennée non corrigée	23.34	1	23.34	11.4
C <sub>Analyseur</sub>	Correction due à l'effet analyseur	30.77	1	30.77	19.7
C <sub>Ligne de prélèvement</sub>	Correction due à la ligne de prélèvement	11.32	1	11.32	2.7
C <sub>Système d'acquisition</sub>	Correction due au système d'acquisition	0.30	1	0.30	0.0
C <sub>Milieu</sub>	Correction due au milieu	8.69	1	8.69	1.6
C <sub>Matière</sub>	Correction due à la matière	55.68	1	55.68	64.6

C <sub>Vol,QH</sub> en NOx nmol/mol				U (en %)
Valeur	Variance	Incetitude-type composée	U (k=2)	
610	4795.9	69.3	138.5	22.7

## Estimation de l'incertitude élargie sur la concentration $C_{\text{Mass,QH}}$

### Pour le polluant NOx

Concentration du point de mesure  $C_{\text{Vol,QH}}$  : **610 nmol/mol**

Grandeur d'entrée $X_i$ du modèle mathématique	Contributions à $u(X_i)$	Valeur de $X_i$		Evaluation de la contribution à $u(X_i)$		$u(X_i)$ nmol/mol	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$ u(X_i) \cdot C_i $ nmol/mol	Contribution à l'incertitude-type sur $C_{\text{mass,QH}}$ (en %)
				Valeur	Source				
$C_{\text{Vol,QH}}$	Concentration volumique quart-horaire	610	nmol/mol	69.25	nmol/mol Cf. Feuille "U(Cvol,QH)"	69.25	1.91	132.41	100.0
$F_{\text{conversion}}$	Facteur de conversion	1.912	-	0.01	% Incertitude relative NF X 02-012 (Avril 1987)	1.91E-04	610.00	0.12	0.0

$C_{\text{Mass,QH}}$ en NOx				
$\mu\text{g}/\text{m}^3$				U (en %)
Valeur	Variance	Incertitude-type composée	Incertitude élargie (k=2)	
1166	17532.74	132.41	264.82	22.7

### Estimation de l'incertitude élargie sur la concentration $C_{vol,QH}$

#### Pour le polluant $NO_2$

Concentration du point de mesure  $C_{vol,QH}$  (NO) : 505 nmol/mol

Concentration du point de mesure  $C_{vol,QH}$  (NOx) : 610 nmol/mol

Concentration du point de mesure  $C_{vol,QH}$  (NO<sub>2</sub>) : 105 nmol/mol

Grandeur d'entrée Xi du modèle mathématique	Contributions à u(Xi)	Valeur de u(Xi) <sub>NO</sub>	Coefficient de sensibilité (C <sub>xi</sub> ) <sub>NO</sub>	$u(Xi)_{NO} \cdot (C_{xi})_{NO}$	$[u(Xi)_{NO} \cdot (C_{xi})_{NO}]^2$	Valeur de u(Xi) <sub>NOx</sub>	Coefficient de sensibilité (C <sub>xi</sub> ) <sub>NOx</sub>	$u(Xi)_{NOx} \cdot (C_{xi})_{NOx}$	$[u(Xi)_{NOx} \cdot (C_{xi})_{NOx}]^2$
$C_0$	Gaz de zéro	1.63 nmol/mol	-1.525	-2.49	6.20	1.63 nmol/mol	-2.05	-3.35	11.21
C	Gaz de point échelle	6.64 nmol/mol	-2.525	-16.77	281.27	7.55 nmol/mol	-3.05	-23.03	530.47
$C_{Linéarité}$	Ecart de linéarité	2.92 nmol/mol	1	2.92	8.50	3.52 nmol/mol	1	3.52	12.40
$C_{Entrées \text{ « Mesure » / « Gaz pour étalonnage »}$	Ecart entre les entrées « Mesure » et « Gaz pour étalonnage »	0.00 nmol/mol	1	0.00	0.00	0.00 nmol/mol	1	0.00	0.00
$C_{Dérive \text{ à zéro}}$	Ecart entre les réponses de l'analyseur à un temps $t_0$ et 3 mois plus tard à zéro	0.12 nmol/mol	1	0.12	0.01	0.19 nmol/mol	1	0.19	0.04
$C_{Dérive \text{ au point échelle}}$	Ecart entre les réponses de l'analyseur à un temps $t_0$ et 3 mois plus tard au point échelle	1.91 nmol/mol	1	1.91	3.65	2.07 nmol/mol	1	2.07	4.27
$C_{Reproductibilité \text{ sur site}}$	Ecart entre les réponses fournies par 2 analyseurs identiques sur site	25.25 nmol/mol	1	25.25	637.56	30.50 nmol/mol	1	30.50	930.25
$C_{Moyennage}$	Erreur de moyennage	-0.29 nmol/mol	1	-0.29	0.09	-0.35 nmol/mol	1	-0.35	0.12
$C_{Température \text{ environnante}}$	Température environnante	-7.19 nmol/mol	1	-7.19	51.76	-8.69 nmol/mol	1	-8.69	75.52
$C_{Tension \text{ d'alimentation}}$	Tension d'alimentation	-0.15 nmol/mol	1	-0.15	0.02	-0.18 nmol/mol	1	-0.18	0.03
$C_{Pression \text{ du gaz}}$	Pression du gaz	43.17 nmol/mol	1	43.17	1863.33	52.14 nmol/mol	1	52.14	2718.73
$C_{Température \text{ du gaz}}$	Température du gaz	-7.19 nmol/mol	1	-7.19	51.76	-8.69 nmol/mol	1	-8.69	75.52
$C_{Vapeur \text{ d'eau}}$	Vapeur d'eau	-4.29 nmol/mol	1	-4.29	18.43	-17.05 nmol/mol	1	-17.05	290.56
$C_{Interférents}$	Interférents	-0.99 nmol/mol	1	-0.99	0.98	-3.90 nmol/mol	1	-3.90	15.25

$u^2(NO)$	2923.57
$u(NO)$	54.07

$u^2(NOx)$	4664.37
$u(NOx)$	68.30

## Estimation de l'incertitude élargie sur la concentration $C_{\text{Mass,QH}}$

### Pour le polluant $\text{NO}_2$

Concentration du point de mesure  $C_{\text{Vol,QH}}(\text{NO})$  : 505 nmol/mol  
 Concentration du point de mesure  $C_{\text{Vol,QH}}(\text{NOx})$  : 610 nmol/mol  
 Concentration du point de mesure  $C_{\text{Vol,QH}}(\text{NO}_2)$  : 105 nmol/mol

Grandeur d'entrée $X_i$ du modèle mathématique	Contributions à $u(X_i)$	Valeur de $X_i$	Evaluation de la contribution à $u(X_i)$		$u(X_i)$ nmol/mol	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$ u(X_i) \cdot C_i $ nmol/mol
			Valeur	Source			
$(C_{\text{Vol,QH}})_{\text{NO}}$	Concentration volumique quart-horaire en NO	505 nmol/mol	54.07 nmol/mol	Fichier "Incertitude_NO_0506.xls"	54.070	1.92	103.90
$(C_{\text{Vol,QH}})_{\text{NOx}}$	Concentration volumique quart-horaire en NOx	610 nmol/mol	68.30 nmol/mol	Fichier "Incertitude_NOx_0506.xls"	68.296	1.92	131.24
$C_{\text{Ligne de prélèvement}}$	Ligne de prélèvement	0.00 nmol/mol	2.42 nmol/mol	Essais AASQA	2.425	1.92	4.66
$C_{\text{Système d'acquisition}}$	Système d'acquisition	0.00 nmol/mol	0.30 nmol/mol	Essais AASQA	0.302	1.92	0.58
$F_{\text{conversion}}$	Facteur de conversion	1.912 -	0.01 %	Incertitude relative NF X 02-012 (Avril 1987)	0.000	105.53	0.02
$\eta$	Rendement du four de conversion	0.995 -	0.02 -	Essais AASQA	0.010	202.78	2.03
$u((C_{\text{Vol,QH}})_{\text{NO}}) \times u((C_{\text{Vol,QH}})_{\text{NOx}})$	Covariance entre $(C_{\text{Vol,QH}})_{\text{NO}}$ et $(C_{\text{Vol,QH}})_{\text{NOx}}$	- -	0.00 -	Fichier "Incertitude_NO2_0506.xls"	3692.782	1.92	13635.88

$C_{\text{Mass,QH}}$ en NO2				U (en %)
$\mu\text{g}/\text{m}^3$				
Valeur	Variance	Incertitude-type composée	Incertitude élargie (k=2)	
202	773.48	27.81	55.62	27.6

## Estimation de l'incertitude-type due au réglage de l'analyseur sur la concentration C<sub>QH, brute</sub>

### Pour le polluant O<sub>3</sub>

Concentration du point de mesure C<sub>Vol, QH</sub> :

120 nmol/mol

Grandeur d'entrée X <sub>i</sub> du modèle mathématique	Valeur de X <sub>i</sub>	Contributions à u(X <sub>i</sub> ) : caractéristiques de performance	Valeur ayant servi à calculer u(X <sub>i</sub> )	Mode opératoire suivi	Source	Type d'incertitude-type	Loi de distribution	u(X <sub>i</sub> ) nmol/mol	Coefficient de sensibilité  C <sub>i</sub>	u(X <sub>i</sub> ).C <sub>i</sub>		Contribution à l'incertitude-type sur C <sub>QH, brute</sub> (en %)
										Valeur nmol/mol	% de la concentration du point de mesure	
L <sub>0</sub>	0	Répétabilité à zéro	0.53 nmol/mol	10 injections successives d'un gaz de zéro d'ET 2-3 sur l'analyseur de réf du niveau 2	Essais AASQA	A	-	0.53	-0.19	-0.10	-0.08	0.10
L	101	Répétabilité au point d'échelle	0.94 nmol/mol	10 injections successives d'un gaz de pt d'échelle d'ET 2-3 sur l'analyseur de réf du niveau 2	Essais AASQA	A	-	0.94	1.19	1.12	0.93	12.54
C <sub>0</sub>	0	Incertitude sur le gaz de zéro	2.00 nmol/mol	EMT sur l'air zéro	Essais AASQA	B	Uniforme	1.63	-0.19	-0.31	-0.26	0.95
		Dérive du gaz de zéro	2.00 nmol/mol		Estimation LCSQA	B	Uniforme					
C	101	Incertitude sur le gaz de point d'échelle	2.10 nmol/mol	Incertitude élargie d'étalonnage des ET 2-3	Certificat d'étalonnage	B	k=2	2.37	1.19	2.82	2.35	79.98
		Dérive du gaz de point d'échelle	6.00 % de la conc.	Ecarts observés lors des raccordements d'ET 2-3 (SX3001)	Essais AASQA	B	Normale					
L <sub>Vol, QH</sub>	120	Répétabilité au point de mesure	0.80 nmol/mol	Détermination de la répétabilité de 40 analyseurs / Moyenne des 40 répétabilités	Essais AASQA	A	-	0.80	1.00	0.80	0.67	6.43

VARIANCE SUR C<sub>QH, brute</sub> 9.95

INCERTITUDE-TYPE SUR C<sub>QH, brute</sub> 3.15 nmol/mol

## Estimation de l'incertitude-type due aux performances de l'analyseur

### Pour le polluant O3

Concentration du point de mesure  $C_{Vol,QH}$  :

120 nmol/mol

Grandeur d'entrée $X_i$ du modèle mathématique	Valeur de $X_i$	Contributions à $u(X_i)$ : caractéristiques de performance	Valeur ayant servi à calculer $u(X_i)$	Mode opératoire suivi	Source	Type d'incertitude-type	Loi de distribution	$u(X_i)$ nmol/mol	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$ u(X_i).C_i $		Contribution à l'incertitude-type sur $C_{Analyseur}$ (en %)
										Valeur nmol/mol	% de la concentration du point de mesure	
$C_{Linéarité}$	0	Ecart de linéarité	1.40 % de la conc.	Moyenne des écarts maximaux entre les teneurs mesurée et de référence (40 analyseurs)	Essais AASQA	B	Uniforme	0.97	1	0.97	0.8	3.3
$C_{Entrées}$ « Mesure »/« Gaz pour étalonnage »	0	Ecart entre les entrées « Mesure » et « Gaz pour étalonnage »	0.00 nmol/mol	Réglage par l'entrée "mesure", donc pas de composante d'incertitude à prendre en compte		B	Uniforme	0.00	1	0.00	0.0	0.0
$C_{Dérive\ à\ zéro}$	0	Ecart entre les réponses de l'analyseur à un temps $t_0$ et 3 mois plus tard à zéro	0.29 nmol/mol	Moyenne des écarts obtenus entre 2 réglages à zéro d'analyseurs en station tous les mois (2000-2003)	Essais AASQA	B	Uniforme	0.17	1	0.17	0.1	0.1
$C_{Dérive\ au\ point\ échelle}$	0	Ecart entre les réponses de l'analyseur à un temps $t_0$ et 3 mois plus tard au point échelle	2.36 nmol/mol	Moyenne des écarts obtenus entre 2 réglages au point échelle d'analyseurs en station tous les mois (2000-2003)	Essais AASQA	B	Uniforme	1.36	1	1.36	1.1	6.6
$C_{Reproductibilité\ sur\ site}$	0	Ecart entre les réponses fournies par 2 analyseurs identiques sur site	4.09 % de la conc.	Essai sur site pendant 3 mois : écart entre les valeurs mesurées par 2 analyseurs de même modèle mesurant au même point	Evaluation LCSQA du modèle O3 42M	B	Uniforme	4.91	1	4.91	4.1	85.3
$C_{Moyennage}$	0	Erreur de moyennage	-1.66 % de la conc.	Essai en laboratoire qui compare la réponse de l'analyseur selon que la concentration du gaz injecté est constante ou varie en échelons	Evaluation LCSQA du modèle O3 42M	B	Uniforme	-1.15	1	-1.15	-1.0	4.7

VARIANCE  $u^2(C_{Analyseur})$

28.24

INCERTITUDE-TYPE  $u(C_{Analyseur})$

5.31 nmol/mol

## Estimation de l'incertitude-type due à la ligne de prélèvement

### Pour le polluant O<sub>3</sub>

Concentration du point de mesure  $C_{Vol,QH}$  : 120 nmol/mol

Grandeur d'entrée $X_i$ du modèle mathématique	Valeur de $X_i$	Contributions à $u(X_i)$ : caractéristiques de performance	Evaluation de la caractéristique de performance			Caractéristique de performance extrapolée au point de mesure	Type d'incertitude-type	Loi de distribution	$u(X_i)$ nmol/mol	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$ u(X_i) \cdot C_i $	
			Valeur	Mode opératoire suivi	Source						Valeur nmol/mol	% de la concentration du point de mesure
$C_{\text{Ligne de prélèvement}}$	0	Pertes dues à la ligne de prélèvement	4 % de la conc.	Injection d'un gaz étalon dans l'analyseur avec et sans système de prélèvement	Essais AASQA	4.8 nmol/mol	B	Normale	1.60	1	1.60	1.33

VARIANCE  $u^2(C_{\text{Ligne de prélèvement}})$

2.56

INCERTITUDE-TYPE  $u(C_{\text{Ligne de prélèvement}})$

1.60 nmol/mol

## Estimation de l'incertitude-type due au système d'acquisition

### Pour le polluant O3

Concentration du point de mesure  $C_{\text{Vol,QH}}$  : 120 nmol/mol

Grandeur d'entrée $X_i$ du modèle mathématique	Valeur de $X_i$	Contributions à $u(X_i)$ : caractéristiques de performance	Evaluation de la caractéristique de performance			Caractéristique de performance extrapolée au point de mesure	Type d'incertitude-type	Loi de distribution	$u(X_i)$ nmol/mol	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$ u(X_i) \cdot C_i $	
			Valeur	Mode opératoire suivi	Source						Valeur nmol/mol	% de la concentration du point de mesure
$C_{\text{Système d'acquisition}}$	0	Etalonnage du système d'acquisition ou EMT	0.50 nmol/mol	Génération d'un signal d'un poste informatique vers l'analyseur	Essais AASQA	-	B	Uniforme	0.29	1	0.29	0.24
		Répétabilité du système d'acquisition				-						
$C_{\text{Arrondi}}$	0	Arrondi	Inclus dans $C_{\text{Système d'acquisition}}$									

VARIANCE  $u^2(C_{\text{Système d'acquisition}})$  0.08 nmol/mol  
 INCERTITUDE-TYPE  $u(C_{\text{Système d'acquisition}})$  0.29 nmol/mol

## Estimation de l'incertitude-type due au milieu

### Pour le polluant O<sub>3</sub>

Concentration du point de mesure  $C_{Vol,QH}$  : 120 nmol/mol

Grandeur d'entrée $X_i$ du modèle mathématique	Valeur de $X_i$	Contributions à $u(X_i)$ : caractéristiques de performance	Evaluation de la caractéristique de performance			Caractéristique de performance extrapolée au point de mesure	Plage de variation du paramètre d'influence			Type d'incertitude-type	Loi de distribution	$u(X_i)$ nmol/mol	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$ u(X_i).C_i $		Contribution à l'incertitude-type sur $C_{Milieu}$ (en %)
			Valeur	Concentration de test en mesurande nmol/mol	Source		Valeur min	Valeur max	Unité					Valeur nmol/mol	% de la concentration du point de mesure	
$C_{Température\ environnementale}$	0	Influence de la température environnementale	0.48 nmol/mol/K	206	Evaluation LCSQA de l'analyseur O3 42M	0.280 nmol/mol/K	15	25	°C	B	Uniforme	1.61	1	1.61	1.35	99.996
$C_{Tension\ d'alimentation}$	0	Influence de la tension d'alimentation	0.002 nmol/mol/V	202	Evaluation LCSQA de l'analyseur O3 42M	0.001 nmol/mol/V	215	245	V	B	Uniforme	0.01	1	0.01	0.01	0.004

VARIANCE  $u^2(C_{Milieu})$  2.61  
 INCERTITUDE-TYPE  $u(C_{Milieu})$  1.61 nmol/mol

Estimation de l'incertitude-type due à la matière

Pour le polluant O3

Concentration du point de mesure C<sub>Vol,QH</sub> : 120 nmol/mol

Grandeur d'entrée $X_i$ du modèle mathématique	Valeur de $X_i$	Contributions à $u(X_i)$ : caractéristiques de performance	Evaluation de la caractéristique de performance				Caractéristique de performance extrapolée au point de mesure		Plage de variation du paramètre d'influence			Type d'incertitude-type	Loi de distribution	$u(X_i)$ nmol/mol	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$ u(X_i) \cdot C_i $		Contribution à l'incertitude-type sur $C_{\text{Matière}}$ (en %)
			Valeur	Concentration de test en mesurande nmol/mol	Concentration de test en interférent	Source			Valeur min	Valeur max	Unité					Valeur nmol/mol	% de la concentration du point de mesure	
$C_{\text{Pression du gaz}}$	0	Influence de la pression du gaz	2.00 nmol/mol/kPa	200	-	Critère de la norme NF EN 14625	1.200 nmol/mol/kPa	90	100	kPa	B	Uniforme	6.93	1	6.93	5.8	79.8	
$C_{\text{Température du gaz}}$	0	Influence de la température du gaz	-0.05 nmol/mol/K	206	-	Evaluation LCSQA du modèle O3 42M	-0.029 nmol/mol/K	15	25	°C	B	Uniforme	-0.17	1	-0.17	-0.1	0.0	
$C_{\text{Vapeur d'eau}}$	0	Influence de la $\text{H}_2\text{O}_{\text{vapeur}}$ à zéro	-3.20 nmol/mol	0	78.7 %	Evaluation LCSQA du modèle O3 42M	-5.016 nmol/mol	30	90	%	B	Uniforme	-3.48	1	-3.48	-2.9	20.1	
		Influence de la $\text{H}_2\text{O}_{\text{vapeur}}$ au point d'échelle	-4.40 nmol/mol	118	79.3 %													
$C_{\text{benzène}}$	0	Influence du benzène à zéro	0.34 nmol/mol	0	10 $\mu\text{mol/mol}$	Evaluation LCSQA du modèle O3 42M	1.126 $\mu\text{mol/mol}$	0	10	$\mu\text{mol/mol}$	B	Uniforme	0.65	1	0.65	0.5	-	
		Influence du benzène au point d'échelle	1.10 nmol/mol	116														
$C_{XX}$	0	Influence de XX à zéro	0.00 nmol/mol	0	0 nmol/mol	#DIV/0!	nmol/mol			$\mu\text{mol/mol}$	B	Uniforme	#DIV/0!	1	#DIV/0!	#DIV/0!	-	
		Influence de XX au point d'échelle	0.00 nmol/mol	0														
$C_{XX}$	0	Influence de XX à zéro	0.00 nmol/mol	0	0 nmol/mol	#DIV/0!	nmol/mol			$\mu\text{mol/mol}$	B	Uniforme	#DIV/0!	1	#DIV/0!	#DIV/0!	-	
		Influence de XX au point d'échelle	0.00 nmol/mol	0														
VARIANCE $u^2(C_{\text{Matière}})$								Somme des $u(C_{\text{interférents}})$ positifs					0.65	1	0.65	0.5	-	
60.14								Somme des $u(C_{\text{interférents}})$ négatifs						1	0.00	0.0	0.0	

VARIANCE u<sup>2</sup>(C<sub>Matière</sub>)

60.14

INCERTITUDE-TYPE u(C<sub>Matière</sub>)

7.76 nmol/mol

## Estimation de l'incertitude élargie sur la concentration $C_{Vol,QH}$

### Pour le polluant $O_3$

Concentration du point de mesure  $C_{Vol,QH}$  : **120 nmol/mol**

Grandeur d'entrée Xi du modèle mathématique	Contributions à u(Xi)	u(Xi) nmol/mol	Ci	u(Xi).Ci  nmol/mol	Contribution à l'incertitude-type sur $C_{Vol,QH}$ (en %)
$C_{QH\ Brute}$	Concentration volumique quart- horaire moyennée non corrigée	3.15	1	3.15	9.6
$C_{Analyseur}$	Correction due à l'effet analyseur	5.31	1	5.31	27.3
$C_{Ligne\ de\ prélèvement}$	Correction due à la ligne de prélèvement	1.60	1	1.60	2.5
$C_{Système\ d'acquisition}$	Correction due au système d'acquisition	0.29	1	0.29	0.1
$C_{Milieu}$	Correction due au milieu	1.61	1	1.61	2.5
$C_{Matière}$	Correction due à la matière	7.76	1	7.76	58.1

$C_{Vol,QH}$ en $O_3$ nmol/mol				U (en %)
Valeur	Variance	Incertitude-type composée	U (k=2)	
120	103.6	10.2	20.4	17.0

## Estimation de l'incertitude élargie sur la concentration $C_{\text{Mass,QH}}$

### Pour le polluant O3

Concentration du point de mesure  $C_{\text{Vol,QH}}$  : 120 nmol/mol

Grandeur d'entrée $X_i$ du modèle mathématique	Contributions à $u(X_i)$	Valeur de $X_i$		Evaluation de la contribution à $u(X_i)$		$u(X_i)$ nmol/mol	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$ u(X_i) \cdot C_i $ nmol/mol	Contribution à l'incertitude-type sur $C_{\text{mass,QH}}$ (en %)
				Valeur	Source				
$C_{\text{Vol,QH}}$	Concentration volumique quart-horaire	120	nmol/mol	10.18	nmol/mol Cf. Feuille "U(Cvol,QH)"	10.18	2.00	20.35	100.0
$F_{\text{conversion}}$	Facteur de conversion	2.00	-	0.01	% Incertitude relative NF X 02-012 (Avril 1987)	2.00E-04	120.00	0.02	0.0

$C_{\text{Mass,QH}}$ en O3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$				U (en %)
Valeur	Variance	Incertitude-type composée	Incertitude élargie (k=2)	
240	414.31	20.35	40.71	17.0

## Bibliographie

- [1] Guide « Surveillance de la qualité de l'air – Règles et recommandations en matière de validation des données, critères d'agrégation, paramètres statistiques », version du 10/03/2002 élaboré par le GT Validation (Ministère chargé de l'Environnement, ADEME, AASQA et Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air).
  
- [2] Rapport LCSQA « Intercomparaison de moyens de mesures mobiles (Exercice 2005) » - Référence : INERIS - DRC - 05 - 64988 - AIRE - n° 651 YGo/FMr