



Ministère de l'Ecologie
et du Développement Durable

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

INERIS-DRC-06-74725-AIRE-n° 0706/CRa

Novembre 2006

GUIDE PRATIQUE D'UTILISATION

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

**Partie 3 : Estimation des incertitudes sur les mesurages de
benzène réalisés sur site par la méthode manuelle du tube à
diffusion suivie d'une désorption thermique en laboratoire**

Projet du 07/11/2006

Version 6

Ce document comporte 74 pages (hors couverture).

NOVEMBRE 2006

Table des matières

TABLE DES MATIERES	2
1 VERIFICATION DES PERFORMANCES TECHNIQUES	3
2 DEFINITIONS.....	3
3 DESCRIPTION DE LA METHODE DE MESURE	4
4 DEFINITION DU MESURANDE	4
5 ANALYSE DU PROCESSUS DE MESURE : METHODE DES « 5 M » - RECHERCHE DES CAUSES D'ERREURS.....	5
6 MODELE MATHEMATIQUE	7
7 DETERMINATION DES INCERTITUDES-TYPES RELATIVES	10
8 CALCUL DES INCERTITUDES-TYPES COMPOSEES.....	16
9 EXPRESSION FINALE DU RESULTAT.....	19
ANNEXE A CRITERES DE PERFORMANCE.....	20
ANNEXE B CONSERVATION DES ECHANTILLONNEURS PASSIFS RADIELLO (CODE 145) APRES PRELEVEMENT	21
ANNEXE C INFLUENCE DE LA MASSE DES BLANCS.....	22
ANNEXE D EXEMPLES DE FABRICATION DES ETALONS SUR ECHANTILLONNEURS.....	23
ANNEXE E INFLUENCE DU NIVEAU DE CONCENTRATION ET DES PARAMETRES METEOROLOGIQUES (TEMPERATURE ET HUMIDITE).....	58
ANNEXE F INCERTITUDE-TYPE RELATIVE LIEE A L'EFFICACITE DE L'ADSORBANT	60
ANNEXE G EFFICACITE DE DESORPTION ET ESTIMATION DE SON INCERTITUDE.....	62
ANNEXE H EXEMPLE D'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE.....	71
ANNEXE I BIBLIOGRAPHIE.....	74

Introduction

La partie 3 du guide, relative à l'estimation des incertitudes sur les mesurages de benzène, réalisés sur site par la méthode manuelle du tube à diffusion suivie d'une désorption thermique en laboratoire, concerne tous les échantillonneurs à diffusion passive (par exemple de type Perkin-Elmer et Radiello).

Cette estimation a été réalisée en se basant sur les principes énoncés dans la norme européenne NF EN 14662-4 : 2005.

Les mesurages de benzène par la méthode manuelle du tube à diffusion nécessitent de connaître le débit d'échantillonnage qui peut être, par exemple :

- Soit une valeur constante ;
- Soit un débit corrigé de la température comme le préconise la Fondation Maugeri ;
- Soit un débit modélisé en fonction de la température, déterminé par l'Ecole des Mines de Douai...

Dans cette première approche, il a été choisi de prendre une valeur constante pour le débit d'échantillonnage de $27,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, correspondant à celle déterminée expérimentalement par l'Ecole des Mines de Douai [1].

Une évolution de cette partie 3 du guide consistera à estimer l'incertitude sur le débit modélisé déterminé par l'Ecole des Mines de Douai.

1 Vérification des performances techniques

Certaines performances analytiques doivent être respectées, comme le stipule la norme européenne NF EN 14662-4 : 2005.

- Pour la vérification de l'étalonnage, un point de contrôle doit être réalisé tous les dix échantillons. L'écart entre la valeur mesurée et la valeur théorique doit être inférieur à $\pm 5\%$; sinon il convient de réaliser un nouvel étalonnage.
- L'efficacité de désorption doit être supérieure à 95%. Dans le cas contraire, il est nécessaire de modifier les paramètres de désorption afin d'atteindre cette spécification.
- La séparation chromatographique des composés doit être optimisée afin que la résolution entre deux pics successifs soit supérieure à 1 (Annexe informative de la norme européenne NF EN 14662-4 : 2005).

Par ailleurs, la norme européenne NF EN 14662-4 : 2005 met l'accent sur l'utilisation d'étalons lors des analyses chromatographiques pour pouvoir effectuer des mesurages qui soient traçables aux étalons de référence nationaux.

2 Définitions

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

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

2.1 Echantillonneur ou préleveur ou tube par diffusion

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

2.2 Efficacité de désorption

Rapport entre la masse de constituant mesurée par chromatographie en phase gazeuse et la masse échantillonnée.

2.3 Rapport de split

Rapport entre la quantité injectée sur la colonne d'analyse et la quantité désorbée de la cartouche.

3 Description de la méthode de mesure

Le mesurage de la concentration de benzène est réalisé par le piégeage du benzène à l'aide d'un échantillonneur passif, suivi d'une désorption thermique et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse.

Le benzène prélevé dans l'air ambiant est piégé sur un échantillonneur passif. L'échantillon est ensuite désorbé à l'aide d'un thermodésorbteur (chauffage de la cartouche d'adsorbant sous balayage de gaz vecteur par exemple l'hélium). Les différents composés de l'échantillon sont ensuite séparés par chromatographie en phase gazeuse et analysés par spectrométrie de masse (MS) ou par détecteur à ionisation de flamme (FID).

Le principe repose sur l'application de la 1^{ière} loi de Fick. Cette dernière met en relation la masse de benzène échantillonné sur la cartouche d'adsorbant avec la concentration ambiante moyenne de ce composé pendant la durée de prélèvement.

4 Définition du mesurande

Le mesurande est la **concentration massique correspondante à une quantité de benzène** piégé sur l'adsorbant d'un échantillonneur passif équipé d'une membrane de diffusion, mesurée sur n'importe quel site pour les temps de prélèvement et les gammes de mesure indiqués dans le tableau ci-après.

Mesurande	Gamme de mesure	Temps de prélèvement
Benzène	0,5 - 50 µg/m ³	7 et 14 jours

Tableau 1 : Temps de prélèvement et gammes de mesure

La gamme de mesure donnée dans le tableau est celle définie dans la norme européenne NF EN 14662-4 : 2005. La valeur haute de la gamme de mesure dépend notamment de la capacité de piégeage de l'adsorbant et de la linéarité de l'analyseur. La valeur basse de la gamme dépend du bruit de fond du détecteur et du blanc (masse détectée sur une cartouche conditionnée non exposée).

Le mesurande est exprimé en µg/m³ aux conditions standards (293 K et 101,325 kPa).

NOTE 1 La méthode d'établissement du budget d'incertitude est valable sur l'ensemble du domaine de la gamme de mesure. Cependant, l'application numérique développée dans le document est établie au niveau de la valeur limite annuelle. Pour d'autres valeurs de la gamme de mesure, il faudra le cas échéant recalculer certaines incertitudes-types qui sont précisées dans le tableau de l'annexe A.

- NOTE 2 La norme européenne NF EN 14662-4 : 2005 préconise une durée de prélèvement de 14 jours. Mais, une durée de prélèvement de 7 jours peut être également appliquée, selon la géométrie de l'échantillonneur et la nature de l'adsorbant.
- NOTE 3 Les critères de performance des échantillonneurs passifs sont présentés en annexe A.
- NOTE 4 Il est recommandé d'utiliser les échantillonneurs passifs Radiello pour une durée de prélèvement de 7 jours et une gamme de concentration inférieure à $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ liée à la stabilité du débit d'échantillonnage constaté expérimentalement [1].

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

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

5.1 Les moyens

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

- Le corps diffusif
- L'adsorbant pour lequel différents phénomènes peuvent intervenir :
 - Efficacité d'adsorption (réversibilité du piégeage pendant la période de prélèvement ...)
 - Efficacité de désorption (lors de l'analyse)
- La préparation des étalons qui sont utilisés pour réaliser la droite d'étalonnage du dispositif de séparation et de quantification (thermodésorbiteur associé à la chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse ou à un détecteur à ionisation de flamme : TD/GC-MS ou TD/GC-FID) :
 - Pureté des composés et des solvants utilisés
 - Méthode de préparation des étalons (gravimétrie ou volumétrie)

5.2 La méthode

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

- Avant prélèvement :
 - Conditionnement des échantillonneurs : blanc de l'échantillonneur
 - Stockage et transport : risque de contamination lors du stockage au laboratoire et lors du transport entre le laboratoire et le site de prélèvement
- Lors du prélèvement :
 - Débit d'échantillonnage
 - Temps de prélèvement

- Corrections de température et de pression atmosphérique : les moyennes des valeurs de température et de pression atmosphérique sur la période de prélèvement sont utilisées pour ramener la concentration aux conditions standards
- Après prélèvement :
 - Transport : risque de perte et de contamination...
 - Stockage : manque de stabilité de l'échantillonneur, risque de contamination...
- Lors de l'analyse de l'échantillon :
 - Linéarité
 - Répétabilité
 - Sélectivité (Présence d'interférents ...)
 - Justesse
 - Stabilité de l'échantillon
 - Dérive entre deux étalonnages
 - Rapports de split

5.3 Le milieu

Le terme « milieu » comprend les facteurs environnementaux et les effets de matrice qui sont susceptibles d'avoir une influence sur le débit d'échantillonnage, à savoir :

- La température
- L'hygrométrie
- La pression
- La vitesse d'air : la vitesse d'air a une influence sur le débit d'échantillonnage. L'augmentation de la vitesse d'air induit un accroissement du débit d'échantillonnage qui sera plus ou moins important selon les caractéristiques géométriques de l'échantillonneur.
- Les interférents

5.4 La matière

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

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

5.5 La main d'œuvre

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

- A la préparation des étalons
- Au traitement du signal (intégration du signal)

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

5.6 Synthèse

Un diagramme des 5M qui récapitule l'ensemble des facteurs d'influence est présenté ci-après.

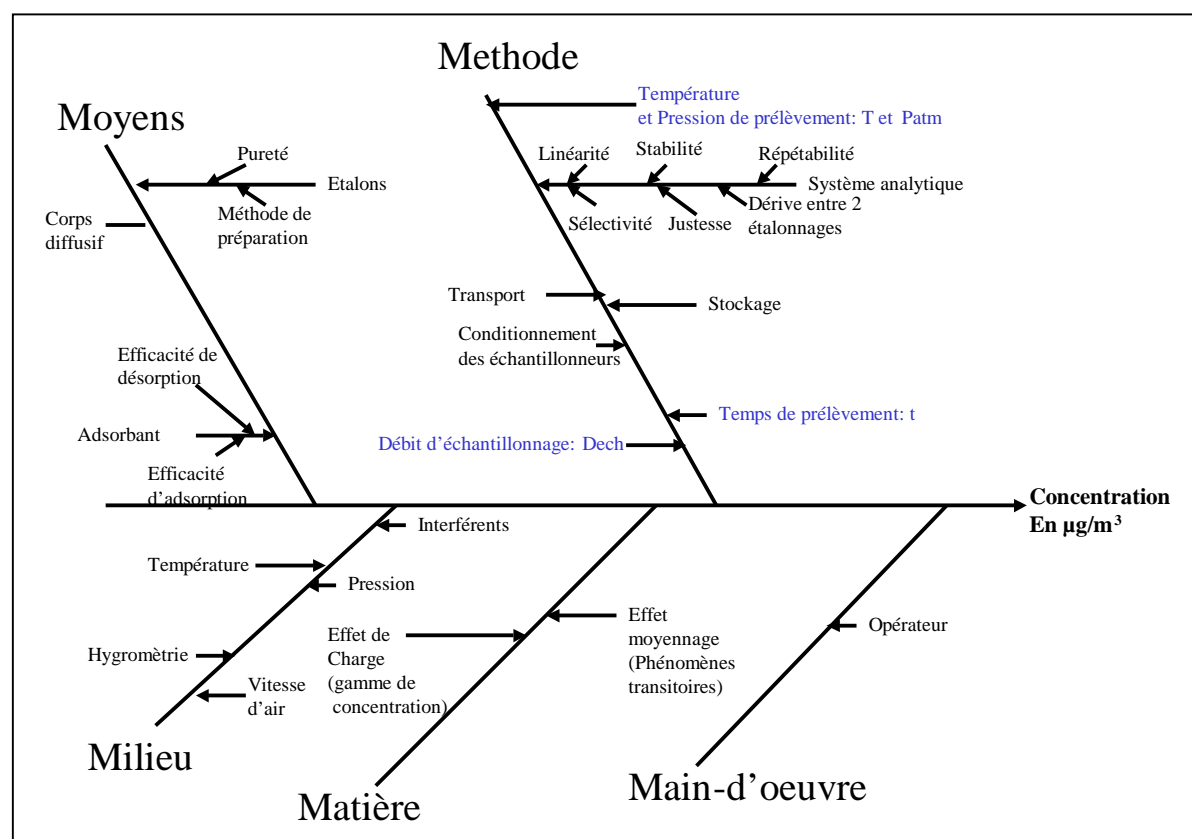


Figure 1 : Diagramme des 5M

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

NOTE L'incertitude due à la variation des rapports de split sera prise en compte dans les incertitudes de répétabilité et de dérive.

6 Modèle mathématique

6.1 Modèle mathématique utilisé pour calculer la concentration de benzène

Le modèle mathématique utilisé pour le calcul des concentrations en benzène par échantillonneurs passifs est donné par la formule suivante :

$$C = \frac{m_{mesurée} - m_{blanc}}{D_{éch} \times t \times d} \times \frac{101,3}{P_{atm}} \times \frac{\bar{T}}{293} \times 10^6 \quad (1)$$

Avec :

- C la concentration massique en benzène aux conditions standards de température et de pression ($\mu\text{g}/\text{m}^3$),
- $m_{mesurée}$ la masse de benzène adsorbée sur l'échantillonneur après prélèvement (μg),
- m_{blanc} la masse de benzène résiduelle sur un échantillonneur témoin (sans qu'il y ait eu prélèvement) (μg),
- $D_{éch}$ le débit d'échantillonnage aux conditions réelles de température et de pression du site (\bar{T} , P_{atm}) (ml/min),
- t le temps de prélèvement (min),
- d l'efficacité de désorption (%),
- P_{atm} la pression atmosphérique moyenne lors du prélèvement (kPa),
- \bar{T} la température moyenne lors du prélèvement (K).

La détermination de la valeur de la masse du blanc (m_{blanc}) a fait l'objet de remarques particulières résumées ci-après :

- La norme européenne EN 14662-4 : 2005 fixe un critère de performance sur le blanc égal à 2 ng pour les échantillonneurs de marque Perkin Elmer, soit 2% de la masse adsorbée sur une période d'exposition de 14 jours pour une concentration du niveau de la valeur limite annuelle ($5 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Pour cette valeur de blanc, la norme ne prévoit pas sa prise en compte dans le calcul de la concentration.
- D'après les essais réalisés par l'EMD sur des échantillonneurs Radiello, la valeur du blanc est inférieure à 0,5% de la masse adsorbée sur une période d'exposition de 7 jours et pour une concentration de l'ordre de la valeur limite annuelle ($5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) [1].
- Cette valeur de blanc peut donc être également négligée, ainsi que son incertitude-type associée.
- De plus, des essais ont montré que des échantillonneurs conditionnés pouvaient être conservés jusqu'à 28 jours avant exposition, à 4°C ou à température ambiante, sans évolution significative de la masse du blanc (cf. Annexe B).
- Enfin, l'annexe C montre qu'il n'existe pas de différence significative entre les résultats obtenus en prenant en compte une valeur de masse de blanc égale à zéro et une valeur de masse de blanc maximale admissible de 10 ng.

Lorsque ces spécifications sont respectées, l'équation (1) devient :

$$C = \frac{m_{mesurée}}{D_{éch} \times t \times d} \times \frac{101,3}{P_{atm}} \times \frac{\bar{T}}{293} \times 10^6 \quad (2)$$

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

En effet, le débit d'échantillonnage regroupe différents paramètres d'influence environnementaux (température, hygrométrie ...) et l'efficacité d'adsorption. De même, la masse mesurée regroupe différents paramètres analytiques tels que la linéarité, la stabilité ...

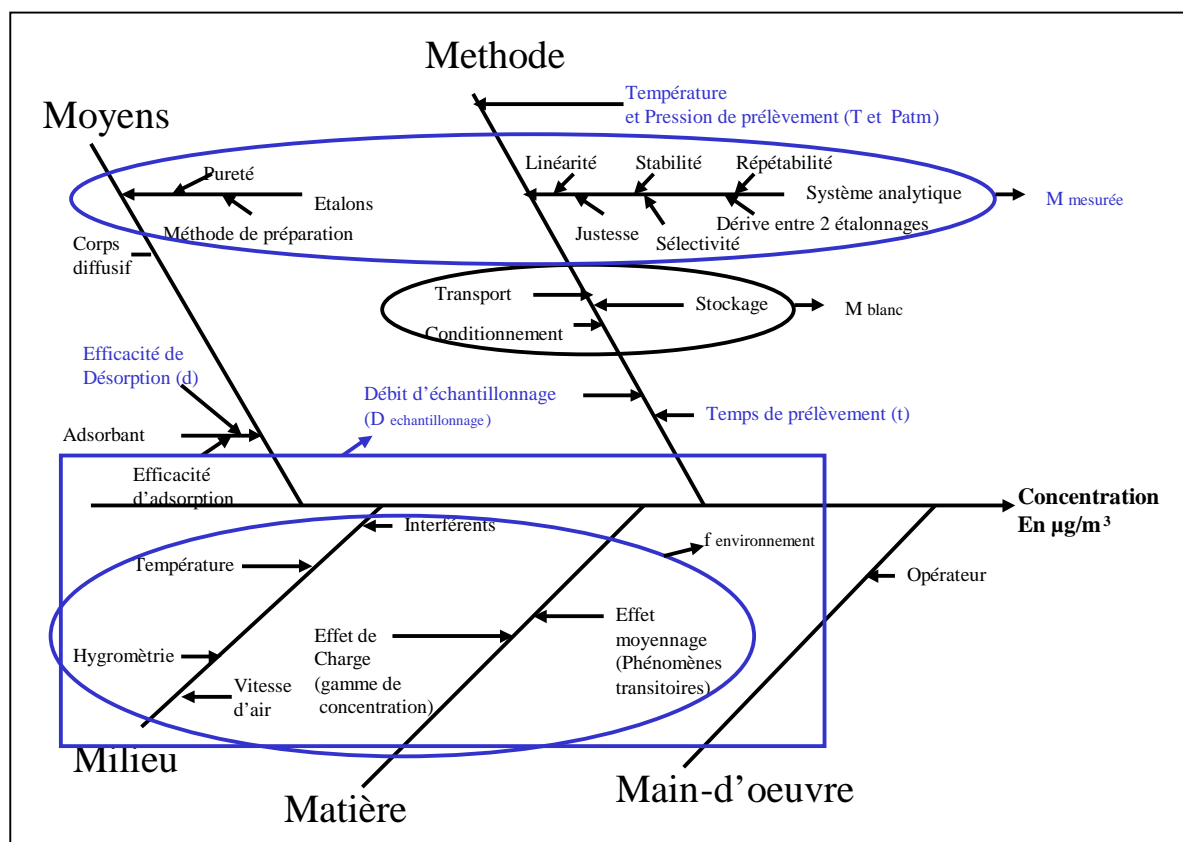


Figure 2 : Diagramme des 5M simplifié

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

6.2 Modèle mathématique utilisé pour calculer la masse mesurée

Le modèle mathématique utilisé pour calculer la **masse mesurée** ($m_{mesurée}$) est le suivant :

$$m_{mesurée} = m_{mod\ élisée} \times X_{sélectivité} \times X_{répétabilité} \times X_{étalons} \times X_{dérive} \times X_{stabilité} \quad (3)$$

Avec :

- $m_{mesurée}$ la masse mesurée (μg),
- $m_{mod\ élisée}$ la masse déduite de la courbe d'étalonnage (modèle de linéarité) (μg),
- $X_{sélectivité}$ le facteur de correction lié à la sélectivité,

- $X_{répétabilité}$ le facteur de correction lié à la répétabilité analytique,
- $X_{étalons}$ le facteur de correction lié aux étalons,
- $X_{dérive}$ le facteur de correction lié à la dérive du détecteur entre deux étalonnages,
- $X_{stabilité}$ le facteur de correction lié à la stabilité de l'échantillon.

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

6.3 Modèle mathématique utilisé pour calculer le débit d'échantillonnage

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

$$D_{éch} = D \times X_{Efficacité\ de\ l'adsorbant} \times X_{Environnement} \times X_{Corps\ diffusif} \quad (4)$$

Avec :

- $D_{éch}$ le débit d'échantillonnage (ml/min),
- D le débit d'échantillonnage évalué en laboratoire (ml/min),
- $X_{Efficacité\ de\ l'adsorbant}$ le facteur de correction lié à l'efficacité de l'adsorbant,
- $X_{Environnement}$ le facteur de correction lié à l'environnement comprenant l'effet température, hygrométrie, vitesse d'air, interférents et de moyennage,
- $X_{Corps\ diffusif}$ le facteur de correction lié à l'influence du corps diffusif.

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

7 Détermination des incertitudes-types relatives

Afin de rester homogène avec la norme européenne EN 14662-4 : 2005, les formules des incertitudes-types exposées ci-après sont exprimées en relatif (notée w).

7.1 Incertitude-type relative sur la masse mesurée

L'incertitude-type relative sur la masse mesurée regroupe les incertitudes types relatives aux facteurs de correction suivants : linéarité ($m_{modélisée}$), sélectivité de la méthode ($X_{sélectivité}$), répétabilité ($X_{répétabilité}$), étalons ($X_{étalons}$), dérive ($X_{dérive}$), stabilité de l'échantillon ($X_{stabilité}$) et corps diffusif ($X_{Corps\ diffusif}$).

7.1.1 Incertitude-type relative de linéarité ($m_{modélisée}$)

L'incertitude-type relative w_f due à la linéarité conduit à :

$$w_f = \frac{u(m_{\text{modélisée}})}{m_{\text{modélisée}}} \times 100 = \frac{|m_{\text{modélisée}} - m_{\text{Etalon}}|}{m_{\text{Etalon}}} \times \frac{100}{\sqrt{3}} \quad (5)$$

Avec :

- w_f l'incertitude-type relative de linéarité (%),
- $u(m_{\text{modélisée}})$ l'incertitude-type de linéarité (μg),
- $m_{\text{modélisée}}$ la masse de benzène modélisée à partir de la méthode des moindres carrés (μg),
- m_{Etalon} la masse de benzène présent dans l'étalon (μg).

7.1.2 Incertitude-type relative due à la sélectivité ($X_{\text{sélectivité}}$)

La séparation chromatographique doit être optimisée afin que la résolution entre deux pics successifs soit supérieure à 1.

La résolution (R) est donnée par la formule suivante :

$$R = \frac{\Delta t_r}{0,85 \times (h_b + h_i)} \quad (6)$$

Avec :

- R la résolution,
- Δt_r la différence entre le temps de rétention du benzène et celui de l'interfèrent (en s),
- h_b la largeur du pic à mi-hauteur pour le benzène (en s),
- h_i la largeur du pic à mi-hauteur pour l'interfèrent potentiel (en s).

Lorsque les spécifications sont atteintes, c'est à dire lorsque la résolution est supérieure à 1, l'incertitude-type relative due à la sélectivité peut être négligée.

NOTE 1 Les interférents typiques du benzène sont : le méthylcyclopentane, le 2,2,3-triméthylbutane, le 2,4-diméthylpentane, le tétrachlorométhane, le cyclohexane, le 2,3-diméthylpentane, le 2-méthylhexane, le 3-éthylpentane, le trichloroéthène et le n-heptane à une concentration de $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

NOTE 2 Un exemple d'essais à réaliser pour déterminer la sélectivité est présenté dans le rapport 2006 du Laboratoire Central de la Surveillance de la Qualité de l'Air de l'Ecole des Mines de Douai, et a démontré qu'il n'y avait aucun interfèrent potentiel sur le mesurage de benzène.

7.1.3 Incertitude-type relative de répétabilité ($X_{\text{répétabilité}}$)

L'incertitude-type relative de répétabilité w_{Anal} est donnée par la formule suivante :

$$w_{\text{Anal}} = \frac{u(X_{\text{Répétabilité}})}{X_{\text{Répétabilité}}} \times 100 = \frac{1}{X_{\text{Répétabilité}}} \times \frac{s(m_d)}{m_d} \times 100 = \frac{s(m_d)}{m_d} \times 100 \quad (7)$$

Avec :

- w_{Anal} l'incertitude-type relative de répétabilité (%),

- $u(X_{\text{Répétabilité}})$ l'incertitude-type de répétabilité (μg),
- $X_{\text{Répétabilité}}$ le facteur de correction de répétabilité qui est égal à 1 (μg),
- $s(m_d)$ l'écart-type de répétabilité (μg),
- m_d la masse moyenne de benzène (μg).

7.1.4 Incertitude-type relative due aux étalons ($X_{\text{étalons}}$)

Les étalons pouvant être préparés par gravimétrie ou par volumétrie, il est donc nécessaire de connaître le modèle mathématique de calcul de la concentration des étalons pour pouvoir évaluer l'incertitude-type due aux étalons.

De ce fait, l'incertitude-type due aux étalons est une combinaison des incertitudes-types dues à la préparation de la solution mère, aux dilutions, au volume prélevé pour le dopage de l'échantillonneur et à la pureté du benzène.

Des exemples de démarche utilisée pour estimer ces incertitudes-types sont décrits dans l'annexe D.

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

L'incertitude-type relative w_d due à la dérive entre deux étalonnages peut être évaluée :

- Soit en utilisant la démarche décrite dans la norme européenne NF EN 14662-4 : 2005 :

$$w_d = \frac{|r_n - r_{n-1}|}{\sqrt{3} \left(\frac{r_n + r_{n-1}}{2} \right)} \times 100 \quad (8)$$

Avec :

- w_d l'incertitude-type relative due à la dérive (%),
- r_n la réponse du détecteur à la valeur limite pour la réponse n,
- r_{n-1} la réponse du détecteur à la valeur limite pour la réponse n-1.
- Soit en utilisant les erreurs maximales tolérées déterminées par l'utilisateur (carte de contrôle, par exemple) :

$$w_d = \frac{u(X_{\text{Dérive}})}{X_{\text{Dérive}}} = \frac{1}{X_{\text{Dérive}}} \times \left[\frac{EMT}{\sqrt{3}} \right] = \frac{EMT}{\sqrt{3}} \quad (9)$$

Avec :

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

NOTE La norme européenne NF EN 14662-4 : 2005 fixe cette erreur maximale tolérée comme égale à 5%.

7.1.6 Incertitude-type relative due à la stabilité de l'échantillon ($X_{stabilité}$)

L'incertitude-type relative $w_{stabilité}$ due à la stabilité de l'échantillon est définie comme suit :

$$w_{Stabilité} = \frac{u(X_{stabilité})}{X_{stabilité}} \quad (10)$$

Avec :

- $w_{Stabilité}$ l'incertitude-type relative à la stabilité de l'échantillon (%),
- $u(X_{stabilité})$ l'incertitude-type de stabilité de l'échantillon,
- $X_{stabilité}$ le facteur de correction due à la stabilité de l'échantillon.

La norme européenne NF EN 14662-4 : 2005 indique que l'incertitude-type relative peut être négligée.

De plus, des essais réalisés par l'EMD (cf. Annexe B) montrent que les tubes à diffusion Radiello peuvent être conservés jusqu'à 28 jours après le prélèvement à 4°C sans qu'il n'y ait de modification des concentrations échantillonnées, ce qui confirme les préconisations de la norme européenne NF EN 14662-4 : 2005.

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

Les mesurages de benzène par la méthode manuelle du tube à diffusion nécessitent de connaître le débit d'échantillonnage qui peut être, par exemple :

- Soit une valeur constante ;
- Soit un débit corrigé de la température comme le préconise la Fondation Maugeri ;
- Soit un débit modélisé en fonction de la température, déterminé par l'Ecole des Mines de Douai...

Différentes valeurs de débits d'échantillonnage ont été répertoriées dans la littérature, pour les échantillonneurs Radiello (membrane code 120-2 et cartouche code 145) (cf. tableau ci-après).

	Débits d'échantillonnage (ml/min)	Méthode de détermination	Référence bibliographique
Fondation Salvatore Maugeri	27,8 (pour 7j d'exposition) 26,8 (pour 14j d'exposition)	Essais dans la chambre d'exposition de la FSM	CSTB (2001) [2] Fondazione Maugeri (2006) [3]
JRC-ERLAP	28 (pour 7j d'exposition)	Comparaison sur plusieurs sites entre des tubes à désorption thermique (code 145) et des tubes à désorption chimique (code 130)	Perez-Ballesta et al. (2002) [4]
EMD	27,9 (pour 7 j d'exposition)	Essais dans la chambre d'exposition de l'EMD	Plaisance et al. (2002) [1]

Tableau 2 : Différentes estimations du débit d'échantillonnage pour le tube Radiello (membrane code 120-2 et cartouche code 145)

Dans cette première approche, on choisit de prendre une valeur constante pour le débit d'échantillonnage de $27,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, correspondant à celle déterminée expérimentalement par l'Ecole des Mines de Douai [1].

7.2.1 Incertitude-type relative de répétabilité

L'estimation de l'incertitude-type de répétabilité sur le débit d'échantillonnage a été effectuée à partir des résultats des essais menés par l'Ecole des mines de Douai (cf. Annexe E) et conduit à une valeur de 1,7 ml/min.

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

Une méthode pour estimer l'incertitude-type relative due à l'effet environnement est décrite en annexe E et conduit à une incertitude-type relative de 8,4 % pour un débit constant de 27,9 ml/min.

7.2.3 Incertitude-type relative due à l'efficacité de l'adsorbant ($X_{\text{Efficacité de l'adsorbant}}$)

L'incertitude-type relative due à l'efficacité de l'adsorbant n'est pas prise en compte, car elle est non significative comme l'illustre l'annexe F.

7.2.4 Incertitude-type relative due au corps diffusif ($X_{\text{Corps diffusif}}$)

L'incertitude-type relative due au corps diffusif peut être considérée comme étant négligeable.

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

Compte-tenu de l'incertitude sur le temps de ramassage et de pose par rapport au temps de prélèvement, la norme européenne NF EN 14662-4 : 2005 indique que l'incertitude-type relative sur le temps de prélèvement peut être négligée.

7.4 Incertitude-type relative sur l'efficacité de désorption (d)

La norme européenne NF EN 14662-4 : 2005 précise que si l'efficacité de désorption est inférieure à 95%, les paramètres de thermodésorption doivent être modifiés et optimisés.

Dans la norme européenne NF EN 14662-4 : 2005, l'incertitude-type relative w_d due à l'efficacité de désorption est évaluée de la façon suivante :

$$w_d = \frac{u(d) \times 100}{d} = \sqrt{\frac{u^2(m_{crm}) + s^2(m_d)}{m_{crm}^2}} \times 100 \quad (11)$$

Avec :

- w_d l'incertitude-type relative sur l'efficacité de désorption (%),
- $u(d)$ l'incertitude-type sur l'efficacité de désorption (μg),
- d l'efficacité de désorption (μg),
- $u(m_{crm})$ l'incertitude-type du matériau de référence (μg),
- $s(m_d)$ l'écart type des masses déterminées pour le matériau de référence certifié (μg),
- m_{crm} la masse du matériau de référence certifié (μg).

NOTE 1 Les valeurs n'étant pas indépendantes, l'écart-type de répétabilité ne peut pas être divisé par n.

NOTE 2 Ces essais permettent également d'évaluer la justesse de la méthode d'analyse, selon la norme européenne NF EN 14662-4 : 2005.

Cependant, il est à noter que, pour les échantillonneurs passifs de type Radiello, il n'existe pas à l'heure actuelle de matériau de référence.

Toutefois, pour vérifier que la désorption est correcte, il est possible de comparer un étalonnage obtenu par des bouteilles étalons ou par des solutions liquides avec des tubes passifs dopés. Ces tubes passifs peuvent être dopés par vaporisation de solutions étalons liquides ou avec un mélange gazeux de référence. Ceci est exposé dans l'annexe G.

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

L'incertitude-type relative $w_{\overline{P}}$ due à la pression de prélèvement est évaluée en utilisant la formule suivante :

$$w_{\overline{P}} = \frac{u(\overline{P_{atm}})}{\overline{P_{atm}}} \times 100 = \frac{100}{\overline{P_{atm}}} \sqrt{u_{\text{Étalonnage}}^2 + \frac{(P_{\max} - P_{\min})^2}{12} + u_{\text{représentativité}}^2} \quad (12)$$

Avec :

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

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

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

L'incertitude-type relative $w_{\overline{T}}$ due à la température de prélèvement est évaluée en utilisant la formule suivante :

$$w_{\overline{T}} = \frac{u(\overline{T})}{\overline{T}} \times 100 = \frac{100}{\overline{T}} \sqrt{u_{\text{Étalonnage}}^2 + \frac{(T_{\max} - T_{\min})^2}{12} + u_{\text{représentativité}}^2} \quad (13)$$

Avec :

- $w_{\overline{T}}$ l'incertitude-type relative sur la température moyenne (%),

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

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

8 Calcul des incertitudes-types composées

8.1 Incertitude-type composée sur la concentration de benzène (C)

Comme vu au chapitre 6.1, le modèle mathématique utilisé pour calculer la concentration de benzène est le suivant :

$$C = \frac{m_{\text{mesurée}}}{D_{\text{échantillon}} \times t \times d} \times \frac{101,3}{P_{\text{atm}}} \times \frac{\bar{T}}{293} \times 10^6$$

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

$$\begin{aligned} \frac{u^2(C)}{C^2} &= \frac{u^2(m_{\text{mesurée}})}{m_{\text{mesurée}}^2} + \frac{u^2(D_{\text{éch}})}{D_{\text{éch}}^2} + \frac{u^2(t)}{t^2} + \frac{u^2(d)}{d^2} + \frac{u^2(P_{\text{atm}})}{(P_{\text{atm}})^2} + \frac{u^2(\bar{T})}{\bar{T}^2} \\ &= \frac{u^2(m_{\text{mesurée}})}{m_{\text{mesurée}}^2} + \frac{u^2(D_{\text{éch}})}{D_{\text{éch}}^2} + \frac{u^2(t)}{t^2} + \frac{u^2(d)}{d^2} + w_p^2 + w_{\bar{T}}^2 \end{aligned} \quad (14)$$

Avec :

- $u(C)$ l'incertitude-type composée sur la concentration de benzène,
- C la concentration de benzène,
- $u(m_{\text{mesurée}})$ l'incertitude-type sur la masse de benzène adsorbée sur l'échantillonneur après prélèvement,
- $m_{\text{mesurée}}$ la masse de benzène adsorbée sur l'échantillonneur après prélèvement (notée m_{meas} dans la norme européenne NF EN 14662-4 : 2005),
- $u(D_{\text{éch}})$ l'incertitude-type sur le débit d'échantillonnage aux conditions réelles de température et pression du site ($\bar{T}, \bar{P}_{\text{atm}}$),

- $D_{éch}$ le débit d'échantillonnage aux conditions réelles de température et pression du site (T, P_{atm}) (noté U dans la norme européenne NF EN 14662-4 : 2005),
- $u(t)$ l'incertitude-type sur le temps de prélèvement,
- t le temps de prélèvement,
- $u(d)$ l'incertitude-type sur l'efficacité de désorption,
- d l'efficacité de désorption (notée D dans la norme européenne NF EN 14662-4 : 2005),
- w_P l'incertitude-type relative due à la pression de prélèvement,
- w_T l'incertitude-type relative due à la température de prélèvement.

Cette relation est similaire à celle formulée dans la norme européenne NF EN 14662-4 : 2005.

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

8.2 Incertitude-type composée sur la masse mesurée ($m_{mesurée}$)

Le modèle mathématique utilisé pour calculer la masse mesurée ($m_{mesurée}$) est le suivant (cf. paragraphe 6.2) :

$$m_{mesurée} = m_{mod\ élisée} \times X_{sélectivité} \times X_{répétabilité} \times X_{étalons} \times X_{dérive} \times X_{stabilité}$$

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

$$\frac{u^2(m_{mesurée})}{m_{mesurée}^2} = \frac{u^2(m_{mod\ élisée})}{m_{mod\ élisée}^2} + \frac{u^2(X_{sélectivité})}{X_{sélectivité}^2} + \frac{u^2(X_{répétabilité})}{X_{répétabilité}^2} + \frac{u^2(X_{étalons})}{X_{étalons}^2} + \frac{u^2(X_{dérive})}{X_{dérive}^2} + \frac{u^2(X_{stabilité})}{X_{stabilité}^2} \quad (15)$$

En reprenant les notations utilisées dans la norme européenne NF EN 14662-4 : 2005, l'équation (15) conduit à l'expression finale de la variance relative $\frac{u^2(m_{mesurée})}{m_{mesurée}^2}$ sur la masse mesurée, à savoir :

$$\frac{u^2(m_{mesurée})}{m_{mesurée}^2} = \frac{u^2(m_{mod\ élisée})}{m_{mod\ élisée}^2} + w_{Sélectivité}^2 + w_{Anal}^2 + w_{Étalons}^2 + w_d^2 + w_{Stabilité}^2 \quad (16)$$

Avec :

- $u(m_{mesurée})$ l'incertitude-type composée sur la masse mesurée,
- $m_{mesurée}$ la masse mesurée,

- $u(m_{mod\ élisée})$ l'incertitude-type sur la masse déduite de la courbe d'étalonnage,
- $m_{mod\ élisée}$ la masse déduite de la courbe d'étalonnage (modèle de linéarité),
- $w_{Sélectivité}$ l'incertitude-type relative due à la sélectivité,
- w_{Anal} l'incertitude-type relative de répétabilité analytique,
- w_{Etalon} l'incertitude-type relative due aux étalons,
- w_d l'incertitude-type relative due à la dérive du détecteur entre deux étalonnages,
- $w_{Stabilité}$ l'incertitude-type relative due à la stabilité de l'échantillon,

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

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

$$D_{éch} = D \times X_{Efficacité\ deadsorbant} \times X_{Environnement} \times X_{Corps\ diffusif}$$

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

$$\frac{u^2(D_{éch})}{D_{éch}^2} = \frac{u^2(D)}{D^2} + \frac{u^2(X_{Efficacité\ deadsorbant})}{X_{Efficacité\ deadsorbant}^2} + \frac{u^2(X_{Environnement})}{X_{Environnement}^2} + \frac{u^2(X_{Corps\ diffusif})}{X_{Corps\ diffusif}^2} \quad (17)$$

En reprenant les notations utilisées dans la norme européenne NF EN 14662-4 : 2005, l'équation (17) conduit à l'expression finale de la variance relative $\frac{u^2(D_{éch})}{D_{éch}^2}$ sur le débit d'échantillonnage :

$$\frac{u^2(D_{éch})}{D_{éch}^2} = \frac{u^2(D)}{D^2} + w_{Adsorption}^2 + w_c^2 + w_{Corps\ diffusif}^2 \quad (18)$$

Avec :

- $u(D_{éch})$ l'incertitude-type composée sur le débit d'échantillonnage,
- $D_{éch}$ le débit d'échantillonnage,
- $u(D)$ l'incertitude-type sur le débit d'échantillonnage évalué en laboratoire,
- D le débit d'échantillonnage évalué en laboratoire,
- $w_{Adsorption}$ l'incertitude-type relative due à l'efficacité de l'adsorbant,
- w_c l'incertitude-type relative due à l'environnement comprenant l'effet température, hygrométrie, vitesse d'air, interférents et de moyennage,
- $w_{Corps\ diffusif}$ l'incertitude-type relative due à l'influence du corps diffusif.

9 Expression finale du résultat

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

L'incertitude élargie absolue (exprimée en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) et l'incertitude élargie relative (exprimée en % de la concentration) associée à la concentration de benzène C sont calculées comme suit :

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

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

Avec :

- $U(C)$ l'incertitude élargie sur la concentration de benzène (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$),
- k le facteur d'élargissement,
- $u(C)$ l'incertitude-type combinée de la concentration de benzène (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$),
- $U_{rel}(C)$ l'incertitude élargie relative associée à la concentration de benzène (en %).

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

Annexe A Critères de performance

Contribution à l'incertitude	Critère de performance (NF EN 14662-4 : 2005)	Incertitude à recalculer pour une valeur différente de 5 µg/m ³	Organisme évaluateur AASQA/ Laboratoire
<u>Echantillonnage</u>			
Débit d'échantillonnage	≤ 5%	OUI	Laboratoire évaluateur
Temps de prélèvement	≤ 0,1%	NON	AASQA prélèvement
Température et pression moyenne lors du prélèvement	≤ 4%	NON	AASQA prélèvement
Efficacité de désorption	≤ 3%	OUI	AASQA Analyse
<u>Masse de benzène dans l'échantillon</u>			
Stabilité	Négligeable	OUI	Laboratoire évaluateur
<u>Mesurage de la masse de benzène</u>			
Etalons	≤ 2%	OUI	AASQA Analyse
Linéarité	≤ 2%	OUI	AASQA Analyse
Dérive	≤ 5%	OUI	AASQA Analyse
Répétabilité	≤ 3%	OUI	AASQA Analyse
Sélectivité	Négligeable	OUI	AASQA Analyse
Blanc	≤ 2ng (Perkin Elmer)	OUI	AASQA Analyse

Annexe B

Conservation des échantillonneurs passifs Radiello (Code 145) après prélèvement

Des séries de 7 tubes passifs Radiello (code 145), préalablement conditionnées, ont été dopées par voie gazeuse à l'aide d'un mélange gazeux issu de la dilution d'une bouteille étalon en benzène (en $\mu\text{mol/mol}$). Dans le cas de ce dopage par voie gazeuse, un volume d'air de ce mélange gazeux contenant du benzène à une teneur connue est aspiré à travers la cartouche Radiello, placée dans un échantillonneur Perkin-Elmer. La masse de benzène échantillonnée sur les tubes passifs correspond à une concentration en benzène de $3 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour une durée de prélèvement de 1 jour.

Ces tubes passifs ont ensuite été conservés, par série de 7 (+ un blanc de contrôle) à 4°C et à température ambiante et analysées au bout de différents temps de stockage, de 1, 14 et 28 jours. 7 tubes passifs Radiello, servant de série de référence dans le test de conservation après prélèvement, sont dopées, puis analysées le jour même. Le tableau 3 regroupe les résultats des essais de conservation pour deux températures de stockage (4°C et température ambiante).

Composé	Masse moyenne sur la cartouche Radiello \pm écart-type (en ng)			
	J	J + 1	J + 14	J + 28
Benzène Conservation à température ambiante	124 \pm 7	123 \pm 7	123 \pm 6	119 \pm 4
Benzène Conservation à 4°C	124 \pm 7	117 \pm 5	119 \pm 6	123 \pm 3

Tableau 3 : Résultats de la conservation à température ambiante des tubes passifs Radiello (code 145) après prélèvement

Le test ANOVA effectué sur ces 2 séries de valeurs montre qu'il n'y a pas de différence significative entre les masses mesurées à J, à J+1, à J+14 et à J+28, et ceci pour les deux modes de conservation (4°C et température ambiante).

Les tubes passifs Radiello (code 145) peuvent donc être conservés jusqu'à 28 jours après le prélèvement, indifféremment à température ambiante ou à 4°C , sans qu'il y ait de modification notable de la masse de benzène échantillonnée.

Annexe C

Influence de la masse des blancs

Selon la norme européenne NF EN 14662-4 : 2005, les masses des blancs peuvent être négligées lorsqu'elles sont inférieures à 2ng. Ceci peut être vérifié avec des échantillonneurs de type Perkin-Elmer. Par contre, pour des échantillonneurs de type Radiello, des valeurs de masse de blanc supérieures peuvent être acceptées du fait du débit d'échantillonnage environ 60 fois plus élevé que celui du Perkin-Elmer.

Modèle utilisé dans la norme européenne NF EN 14662-4 : 2005 :

$$C(\mu\text{g} / \text{m}^3) = \frac{m - m_{\text{blanc}}}{D \times t \times d} \times \left(\frac{101,3}{P} \right) \times \left(\frac{T}{293} \right) \times 10^6$$

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

- Valeurs de la masse du blanc et de son incertitude égales à zéro.
- Valeur de la masse du blanc égale à 10ng et incertitude égale à 50% de la valeur du blanc (préconisations du GT « Benzène »).

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

Points	m_{Blanc} (ng)	$u(m_{\text{Blanc}})$ (ng)	C ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	U(C) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	0	0	5,85	0,75
2	10	5	5,81	0,75

Tableau n°4 : Valeurs des concentrations de benzène après avoir fait varier la valeur de la masse du blanc et celle de l'incertitude associée

Les résultats montrent qu'il n'existe pas de différence significative entre les différentes concentrations et que les incertitudes sont du même ordre de grandeur.

Par conséquent, la masse du blanc et son incertitude associée peuvent être négligées, si les critères du blanc sont respectés.

Annexe D

Exemples de fabrication des étalons sur échantillonneurs

D.1 Différentes méthodes de fabrication des étalons sur échantillonneurs

Il existe différentes méthodes de fabrication des étalons. En effet, ils peuvent être fabriqués soit à partir de mélanges gazeux (comme présenté dans le chapitre 2), soit à partir de solutions liquides. Lorsque l'étalon est fabriqué à partir de solutions liquides, 3 méthodes coexistent : soit toutes les solutions sont fabriquées par gravimétrie (comme présenté dans le chapitre 3), soit la solution mère est réalisée par gravimétrie puis diluée par volumétrie (comme présenté dans le chapitre 4), soit des dilutions d'une solution commerciale sont réalisées (comme présenté dans le chapitre 5).

NOTE Il est important de pouvoir démontrer que les étalons utilisés sont raccordés au système SI.

	Etalons Gazeux	Etalons liquides		
		Produits purs		Solution commerciale
		Préparation des solutions étalons par gravimétrie	Préparation de la solution mère par gravimétrie puis des solutions de travail par volumétrie	Dilution de la solution commerciale par volumétrie
Chapitre	D.2	D.3	D.4	D.5
Principe	<ul style="list-style-type: none"> ∅ Fabrication des échantillonneurs étalons à partir d'un mélange gazeux 	<ul style="list-style-type: none"> ∅ Fabrication des solutions à partir de benzène pur et de méthanol, par pesées ∅ Vaporisation de la solution 	<ul style="list-style-type: none"> ∅ Fabrication de la solution mère à partir de produits purs par pesées ∅ Dilutions de la solution mère par volumétrie ∅ Vaporisation de la solution 	<ul style="list-style-type: none"> ∅ Dilution volumétrique d'une solution commerciale ∅ Vaporisation de la solution
Matériel nécessaire	<ul style="list-style-type: none"> ∅ Bouteilles de gaz ∅ Système de régulation de débit de gaz ∅ Thermodésorbeur équipé d'un système analytique capable d'analyser des bouteilles de gaz 	<ul style="list-style-type: none"> ∅ Produits purs ∅ Balance ∅ Masses étalons ∅ Système de vaporisation de la solution liquide 	<ul style="list-style-type: none"> ∅ Produits purs ∅ Balance ∅ Masses étalons ∅ Pipettes et fioles raccordées ∅ Système de vaporisation de la solution liquide 	<ul style="list-style-type: none"> ∅ Solution liquide du commerce ∅ Pipette et fioles raccordées ∅ Système de vaporisation de la solution liquide
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> ∅ Peu ou pas d'influence de l'utilisateur 	<ul style="list-style-type: none"> ∅ Raccordement à l'unité de masse 	<ul style="list-style-type: none"> ∅ Beaucoup plus rapide que la préparation gravimétrique 	<ul style="list-style-type: none"> ∅ Pas besoin de balance et masse étalon (à condition que le raccordement soit assuré) ∅ Rapide de réalisation
Contraintes	<ul style="list-style-type: none"> ∅ Coût 	<ul style="list-style-type: none"> ∅ Temps passé pour fabriquer la solution étalon (coût) 	<ul style="list-style-type: none"> ∅ Raccordement du matériel volumétrique 	<ul style="list-style-type: none"> ∅ Vérification de la qualité de la solution commerciale ∅ Raccordement du matériel volumétrique
Traçabilité	OUI si les systèmes de régulation de débit et les bouteilles étalons sont raccordées.	OUI si les masses sont raccordées	OUI si les masses sont raccordées ainsi que l'ensemble du matériel volumétrique.	OUI si l'ensemble du matériel volumétrique est raccordé et que la solution mère est certifiée.
Paragraphe de la NF EN 14662-4 : 2005, correspondant à ce mode de préparation	4.2.5 et 4.2.6	4.2.7 et 4.2.10	4.2.8 et 4.2.10	Non cité dans la norme

Tableau n°5 : Différentes méthodes de fabrication des étalons sur échantillonneurs

D.2 Etalons gazeux

D.2.1 Mode opératoire

Une concentration de benzène est générée dans une chambre de mélange où les échantillonneurs prélèvent un volume connu du mélange gazeux. Cette concentration de benzène est obtenue par dilution d'une bouteille de gaz étalon (C) ayant un débit (D_e) avec un gaz exempt de benzène qui possède un débit (D_z). L'échantillonneur prélève l'atmosphère étalon à un débit (D_{actif}) durant un temps de prélèvement défini (t).

D.2.2 Modèle mathématique

La masse de benzène recueillie sur l'échantillonneur peut donc être calculée de la manière suivante :

$$m = \left[\frac{C \times 3,24 \times D_e}{D_z + D_e} \right] \times D_{actif} \times t \times 10^{-6} \quad (21)$$

Avec :

- m la masse de benzène (μg),
- C la concentration en benzène du mélange gazeux étalon (nmol/mol),
- D_e le débit de dilution du mélange gazeux étalon (ml/min),
- D_z le débit de dilution du gaz exempt de benzène (ml/min),
- D_{actif} le débit de prélèvement de l'échantillonneur (ml/min),
- t le temps de prélèvement de l'échantillonneur (min),
- 3,24 Conversion de la concentration molaire en concentration massique ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$).

L'application de la loi de propagation des incertitudes à l'équation (21) conduit à :

$$\begin{aligned} u^2(m) = & \left(\left[\frac{3,24 \times D_e}{D_z + D_e} \right] \times D_{actif} \times t \times 10^{-6} \right)^2 \times u^2(C) + \left(\frac{C \times 3,24 \times D_{actif} \times t \times 10^{-6} \times D_z}{(D_e + D_z)^2} \right)^2 \times u^2(D_e) \\ & + \left(\frac{-C \times D_e \times 3,24 \times D_{actif} \times t \times 10^{-6}}{(D_e + D_z)^2} \right)^2 \times u^2(D_z) + \left(\left[\frac{C \times 3,24 \times D_e}{D_z + D_e} \right] \times t \times 10^{-6} \right)^2 \times u^2(D_{actif}) \\ & + \left(\left[\frac{C \times 3,24 \times D_e}{D_z + D_e} \right] \times D_{actif} \times 10^{-6} \right)^2 \times u^2(t) \end{aligned} \quad (22)$$

Avec :

- $u(m)$ l'incertitude-type sur la masse de benzène recueillie sur l'échantillonneur (μg),
- y la masse de benzène recueillie sur l'échantillonneur (μg),
- D_e le débit de dilution du mélange gazeux étalon (ml/min),
- D_z le débit de dilution du gaz exempt de benzène (ml/min),

- D_{actif} le débit de prélèvement de l'échantillonneur (ml/min),
- t le temps de prélèvement de l'échantillonneur (min),
- $u(C)$ l'incertitude-type sur la concentration en benzène du mélange gazeux étalon (nmol/mol),
- C la concentration en benzène du mélange gazeux étalon (nmol/mol),
- $u(D_e)$ l'incertitude-type sur le débit de dilution du mélange gazeux étalon (ml/min),
- $u(D_z)$ l'incertitude-type sur le débit de dilution du gaz exempt de benzène (ml/min),
- $u(D_{actif})$ l'incertitude-type sur le débit de prélèvement de l'échantillonneur (ml/min),
- $u(t)$ l'incertitude-type sur le temps de prélèvement (min).

D.2.3 Détermination des variances

D.2.3.1 Variance sur la concentration en benzène du mélange gazeux

La variance sur la concentration en benzène du mélange gazeux étalon conduit à :

$$u^2(C) = \frac{U^2}{4} \quad (23)$$

Avec :

- $u^2(C)$ la variance sur la concentration en benzène du mélange gazeux étalon,
- U l'incertitude-type élargie donnée par le certificat d'étalonnage du fabricant avec le coefficient d'élargissement $k = 2$.

D.2.3.2 Variance sur les débits

La variance sur les débits peut être calculée comme décrit ci après :

$$u^2(D) = u_{cal}^2 + \frac{s_{mes}^2}{n} \quad (24)$$



Avec :

- $u(D)$ l'incertitude-type sur le débit,
- u_{cal} l'incertitude-type d'étalonnage du débitmètre, issue du certificat d'étalonnage,
- s_{mes} l'écart-type de répétabilité sur le mesurage du débit,
- n le nombre de mesurages de débit réalisées de manière indépendante.

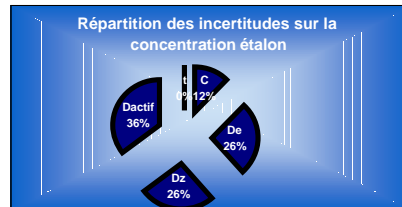
D.2.4 Application numérique

Fabrication des étalons par dopage gazeux

$$y[\mu g] = \frac{C[nmol / mol] \times 3,24 \times D_e[ml / min]}{D_z[ml / min] + D_e[ml / min]} \times D_{actif}[ml / min] \times t[min] \times 10^{-6}$$

Grandeur d'entrée X _i du modèle mathématique	Valeur de X _i	Unité de X _i	Contributions à u(X _i)	Données sources ayant servi à calculer u(X _i)	Source	Type d'incertitude-type	Loi de distribution	u(X _i)	Coefficient de sensibilité C _i	u(X _i).C _i	(u(X _i).C _i) ²	Contribution à l'incertitude-type (en %)
C	1023	nmol/mol	Concentration du mélange gazeux étalon	2 %	Etalon BTEX de la société Air liquide (± 2% - Certificat LNE) - Données AASQA	B	 k=2	10.23	0.00166	0.017022	0.000290	12.1
D _e	148.07	ml/min	Débit de dilution du mélange gazeux étalon	2.507 ml/min	Données AASQA	A	-	2.507	0.01001	0.025101	0.000630	26.4
D _z	1000.46	ml/min	Débit de dilution du gaz exempt de benzène	16.928 ml/min	Données AASQA	A	-	16.928	-0.00148	-0.025089	0.000629	26.3
D _{actif}	66.39	ml/min	Débit de prélèvement sur le tube actif	1.131 ml/min	Données AASQA	A	-	1.131	0.02564	0.028988	0.000840	35.2
t	60	min	Temps de prélèvement du tube actif	0.5 s	Données AASQA	B		0.0048	0.02837	0.000136	1.863E-08	0.0

y(μg) 1.7022



Valeurs en μg

Variance (μg²) 0.002390

Incertitude-type (μg) 0.048884

Valeur en relatif

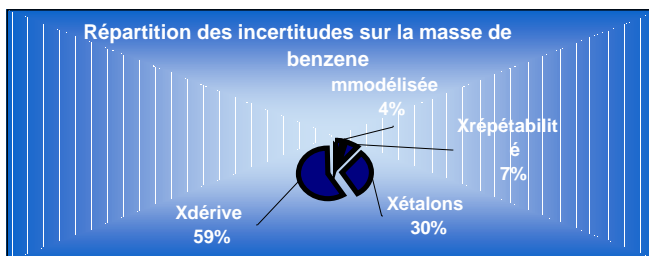
u(étalon) 0.028718

Calcul de l'incertitude-type sur la masse mesurée

$$m_{\text{mesurée}} [\mu\text{g}] = m_{\text{modélisée}} \times X_{\text{Répétabilité}} \times X_{\text{Étalons}} \times X_{\text{Dérive}} \times X_{\text{Sélectivité}}$$

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Valeur de X_i	Unité de X_i	Contributions à $u(X_i)$	Données sources ayant servi à calculer $u(X_i)$	Source	$u(X_i)$	$u(X_i)/X_i$	$(u(X_i)/X_i)^2$	Contribution à l'incertitude-type (en %)
$m_{\text{modélisée}}$	1.4	μg	Influence de la linéarité sur la masse analysée	0.01487 μg	Ecart maximal de linéarité - Données AASQA	0.01487	0.01062	0.000113	4.1
$X_{\text{répétabilité}}$	1	-	Répétabilité de la méthode d'analyse	0.01421 -	Test de reproductibilité en utilisant 10 tubes dopés par voie gazeuse - Données AASQA	0.01421	0.01421	0.000202	7.3
$X_{\text{étalons}}$	1	-	Influence des étalons gazeux	0.02872 -	Valeurs issues des données de la fabrication d'étalons par dopage gazeux - Données AASQA	0.02872	0.02872	0.000825	29.7
$X_{\text{dérive}}$	1	-	Dérive entre deux étalonnages	5 %	Dérive inférieure à 5% - Norme 14662-4 p13/70ng	0.0404	0.04041	0.001633	58.9
$X_{\text{sélectivité}}$	1	-	Influence de la sélectivité de la méthode (interféréments)	-	La résolution ayant été vérifiée, cette incertitude n'est pas prise en compte	-	-	-	-
$X_{\text{stabilité}}$	1	-	Influence de la stabilité des étalons	-	Comprise dans les valeurs de la dérive	-	-	-	-

$m_{\text{mesurée}} = 1.4 \mu\text{g}$

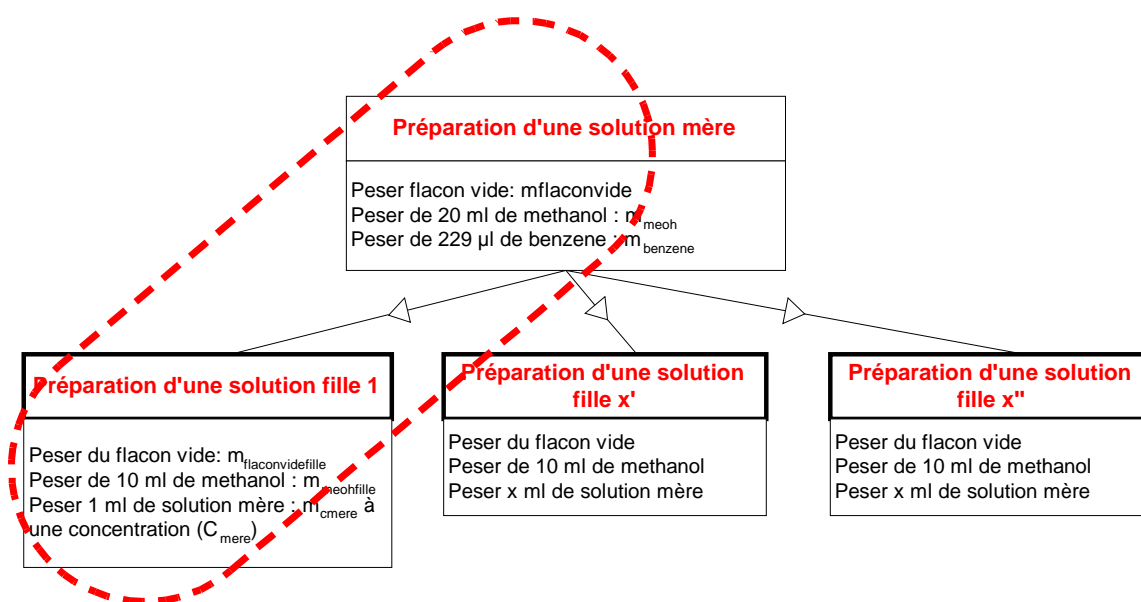


Somme	0.002773
Variance	0.005435
Incertitude-type	0.073721
U (k=2)	0.147
U%	10.5

D.3 Etalons liquides gravimétriques

D.3.1 Mode opératoire

Les solutions sont fabriquées comme décrit dans la norme européenne EN 14662-4 : 2005 (Paragraphe 4.2.7).



La solution étalon est ensuite injectée sur l'échantillonneur, comme décrit dans la norme européenne EN 14662-4 :2005 (Paragraphe 4.2.10). Pour cette étape, une seringue liquide étalonnée par gravimétrie est utilisée.

Le calcul présenté ci-dessous, correspond seulement à la préparation d'une des solutions filles (solution fille 1).

D.3.2 Préparation de la solution mère

D.3.2.1 Modèle mathématique

La concentration massique de la solution mère peut être définie comme suit :

$$C_{\text{mere}} [g / g] = \frac{P \times (m_{\text{benzene}} - m_{\text{meoh}})}{(m_{\text{benzene}} - m_{\text{flaconvide}})} \quad (25)$$

Avec :

- C_{mere} la concentration de la solution mère (g/g),
- P la pureté du benzène (g/g),
- m_{benzene} la masse de benzène, de méthanol et du flacon vide (g),

— m_{meoh} la masse de méthanol et du flacon vide (g),

— $m_{flacon\ vide}$ la masse du flacon vide (g).

L'application de la loi de propagation des incertitudes à l'équation (25) conduit à :

$$u^2(C_{mere}) = \left(\frac{(m_{benzene} - m_{meoh})}{(m_{benzene} - m_{flaconvide})} \right)^2 \times u^2(P) + \left(\frac{P \times (m_{meoh} - m_{flaconvide})}{(m_{benzene} - m_{flaconvide})^2} \right)^2 \times u^2(m_{benzene}) \\ + \left(\frac{-P}{(m_{benzene} - m_{flaconvide})} \right)^2 \times u^2(m_{meoh}) + \left(\frac{P(m_{benzene} - m_{meoh})}{(m_{benzene} - m_{flaconvide})^2} \right)^2 \times u^2(m_{flaconvide}) \quad (26)$$

Avec :

— $u(C_{mère})$ l'incertitude-type sur la concentration en benzène de la solution mère (g/g),

— $m_{benzene}$ la masse de benzène, de méthanol et du flacon vide (g),

— m_{meoh} la masse de méthanol et du flacon vide (g),

— $m_{flacon\ vide}$ la masse du flacon vide (g),

— $u(P)$ l'incertitude-type sur la pureté de benzène (g/g),

— $u(m_{benzene})$ l'incertitude-type sur la masse de benzène, de méthanol et du flacon vide (g),

— $u(m_{meoh})$ l'incertitude-type sur la masse de méthanol et du flacon vide (g),

— $u(m_{flaconvide})$ l'incertitude-type sur la masse du flacon vide (g).

D.3.2.2 Détermination des variances

D.3.2.2.1 Variance sur la pureté du benzène

La pureté du benzène est donnée comme égale à $0,9996 \pm 0,0002$ g/g. Le fournisseur ne donne pas d'informations supplémentaires concernant l'incertitude. Par conséquent, si on considère que cette incertitude a une distribution uniforme, la variance est égale à :

$$u^2(P) = \left(\frac{0,0002}{\sqrt{3}} \right)^2$$

D.3.2.2.2 Variance sur les pesées

La variance sur les pesées est égale à la variance déterminée lors de l'étalonnage des balances et tient compte de paramètres tels que l'excentration de la charge, la répétabilité...

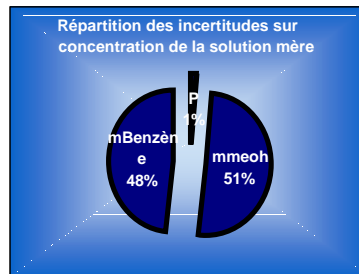
D.3.2.3 Application numérique

Fabrication de la solution mère

$$C_{\text{mère}} [\text{g/g}] = \frac{P \times (m_{\text{Benzène}} + m_{\text{meoh}})}{(m_{\text{Benzène}} + m_{\text{flacon vide}})}$$

Grandeur d'entrée X du modèle mathématique	Valeur de X	Unité de X	Contributions à u(X)	Données sources ayant servi à calculer u(X)		Source	Type d'incertitude-type	Loi de distribution	u(X)	Coefficient de sensibilité Q	u(X).C _i	(u(X).C _i) ²	Contribution à l'incertitude-type (en %)
P	0.9996	g/g	Pureté du benzène utilisé	0.0002	g/g	Certificat du fabricant	B	$\sqrt{\quad}$	1.15E-04	0.012322	0.000001	2.025E-12	1.4
m _{flacon vide}	28.7480	g	Masse du flacon vide	1.30E-04	g	Pesée avec BAL025 ET vérification de la balance BAL025	A	-	1.30E-04	0.000792	0.000000	1.059E-14	0.0
m _{meoh}	44.1170	g	Masse du méthanol et du flacon vide	1.30E-04	g	Pesée avec BAL025 ET vérification de la balance BAL025	A	-	1.30E-04	-6.50E-02	-0.000008	7.149E-11	50.5
m _{Benzène}	44.3087	g	Masse de benzène, du méthanol et du flacon vide	1.30E-04	g	Pesée avec BAL025 ET vérification de la balance BAL025	A	-	1.30E-04	6.34E-02	0.000008	6.803E-11	48.1

C_{mère} (g/g) 0.0123



Variance 1.416E-10
 Incertitude-type 1.190E-05 g/g

D.3.3 Préparation de la solution fille

D.3.3.1 Modèle mathématique

La concentration massique de la solution fille peut être définie comme suit :

$$C_{fille} [g / g] = \frac{C_{mere} \times (m_{mere} - m_{meoh})}{(m_{mere} - m_{flaconvide})} \quad (27)$$

Avec :

- C_{fille} la concentration en benzène de la solution fille (g/g),
- C_{mere} la concentration en benzène de la solution mère (g/g),
- m_{mere} la masse de solution mère, de méthanol et du flacon vide (g),
- m_{meoh} la masse de méthanol et du flacon vide (g),
- $m_{flaconvide}$ la masse du flacon vide (g).

L'application de la loi de propagation des incertitudes à l'équation (27) conduit à :

$$u^2(C_{fille}) = \left(\frac{(m_{mere} - m_{meoh})}{(m_{mere} - m_{flaconvide})} \right)^2 \times u^2(C_{mere}) + \left(\frac{C_{mere}(m_{meoh} - m_{flaconvide})}{(m_{mere} - m_{flaconvide})^2} \right)^2 \times u^2(m_{mere}) \\ + \left(\frac{-m_{mere}}{(m_{mere} - m_{flaconvide})} \right)^2 \times u^2(m_{meoh}) + \left(\frac{C_{mere}(m_{mere} - m_{meoh})}{(m_{mere} - m_{flaconvide})^2} \right)^2 \times u^2(m_{flaconvide}) \quad (28)$$

Avec

- $u(C_{fille})$ l'incertitude-type sur la concentration de la solution fille (g/g),
- m_{mere} la masse de solution mère, de méthanol et du flacon vide (g),
- m_{meoh} la masse de méthanol et du flacon vide (g),
- $m_{flaconvide}$ la masse du flacon vide (g),
- C_{mere} la concentration en benzène de la solution mère (g/g),
- $u(C_{mere})$ l'incertitude-type sur la concentration de la solution mère (g/g),
- $u(m_{meoh})$ l'incertitude-type sur la masse de méthanol et du flacon vide (g),
- $u(m_{flaconvide})$ l'incertitude-type sur la masse du flacon vide (g).

D.3.3.2 Détermination des variances

D.3.3.2.1 Variance sur la concentration de la solution mère

La variance sur la concentration en benzène de la solution mère est évaluée précédemment (cf. chapitre D.3.2).

D.3.3.2.2 Variance sur les pesées

La variance sur les pesées est égale à l'incertitude déterminée lors de l'étalonnage des balances.

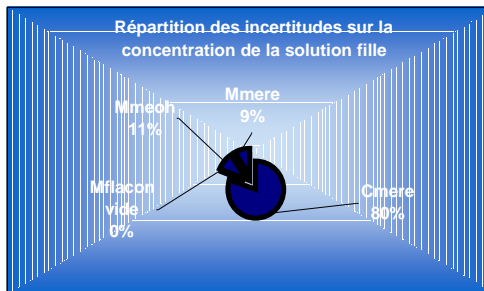
D.3.3.3 Application numérique

Fabrication de la solution fille 1

$$C_{\text{fille1}} [g / g] = \frac{C_{\text{mère}} \times (M_{\text{mère}} - M_{\text{meoh}})}{(M_{\text{mère}} - M_{\text{flaconvide}})}$$

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Valeur de X_i	Unité de X_i	Contributions à $u(X)$	Données sources ayant servi à calculer $u(X)$	Source	Type d'incertitude-type	Loi de distribution	$u(X_i)$	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$u(X_i) \cdot C_i$	$(u(X_i) \cdot C_i)^2$	Contribution à l'incertitude-type (en %)
$C_{\text{mère}}$	0.0123	g/g	Concentration de la solution mère	1.190E-05 g/g	Tableau $C_{\text{mère}}$	B	-	1.190E-05	0.092301	1.098E-06	1.206E-12	80.4
$M_{\text{flacon vide}}$	140.2195	g	Masse du flacon vide	2.800E-04 g	3 pesées indépendantes avec BAL 025 et vérification de la balance	A	-	2.800E-04	1.32E-04	3.692E-08	1.363E-15	0.1
M_{meoh}	148.0461	g	Masse de méthanol	2.800E-04 g	3 pesées indépendantes avec BAL 025 et vérification de la balance	A	-	2.800E-04	-1.43E-03	-4.000E-07	1.600E-13	10.7
$M_{\text{mère}}$	148.8420	g	Masse de solution mère	2.800E-04 g	3 pesées indépendantes avec BAL 025 et vérification de la balance	A	-	2.800E-04	1.30E-03	3.631E-07	1.318E-13	8.8

C_{fille1} (g/g) 1.137E-03



Variance 1.499E-12

Incertitude-type 1.224E-06 g/g

D.3.4 Vaporisation de la solution fille

D.3.4.1 Modèle mathématique

1µl de la solution fille de benzène est prélevé à l'aide d'une seringue raccordée par pesée à l'étalon massique et est vaporisée sur un échantillonneur.

La masse de benzène, recueillie sur l'échantillonneur, peut être exprimée comme suit :

$$m = C_{fille} \times m_{fille} \quad (29)$$

Avec :

- C_{fille} la concentration en benzène de la solution fille (g/g),
- m_{fille} la masse prélevée et injectée sur l'échantillonneur (g).

L'application de la loi de propagation des incertitudes à l'équation (29) conduit à :

$$u^2(m) = m_{fille}^2 \times u^2(C_{fille}) + C_{fille}^2 \times u^2(m_{fille}) \quad (30)$$

Avec

- $u(m)$ l'incertitude-type sur la masse en benzène (g),
- m_{fille} la masse prélevée et injectée sur l'échantillonneur (g),
- $u(C_{fille})$ l'incertitude-type sur la concentration en benzène de la solution fille calculée au chapitre D.3.3 (g/g),
- C_{fille} la concentration en benzène de la solution fille (g/g),
- $u(m_{fille})$ l'incertitude-type sur la masse de 1µl déterminée par pesée (g).

D.3.4.2 Détermination des variances

D.3.4.2.1 Variance sur la concentration de la solution fille

La variance sur la concentration en benzène de la solution fille a été évaluée au chapitre D.3.3.

D.3.4.2.2 Variance sur la masse de la solution fille

La variance sur la masse de la solution fille est déterminée à partir des pesées du volume de 1 µl (nécessitant du matériel adapté) ou à partir du raccordement gravimétrique réalisé par des fabricants de pipettes ou de balances (Raccordement des pipettes et seringues par gravimétrie).

D.3.4.3 Application numérique

Vaporisation de la solution fille 1

$$m[\mu\text{g}] = C_{\text{fille1}} \times m_{\text{fille1}} \times 10^6$$

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Valeur de X_i	Unité de X_i	Contributions à $u(X_i)$	Données sources ayant servi à calculer $u(X_i)$	Source	Type d'incertitude-type	Loi de distribution	$u(X_i)$	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$u(X_i) \cdot C_i$	$(u(X_i) \cdot C_i)^2$	Contribution à l'incertitude-type (en %)
C_{fille1}	1.137E-03	g/g	Concentration de la solution fille 1	1.224E-06 g/g	Tableau C_{fille1}	B	-	1.224E-06	0.001024	1.254E-09	1.571E-18	0.0
m_{fille1}	1.E-03	g	Masse injectée	5.259E-05 g	Pesée BAL026 - Résultats feuille pesée	A	-	5.259E-05	1.137E-03	5.978E-08	3.574E-15	100.0

m (μg) 1.164

Variance 3.576E-15

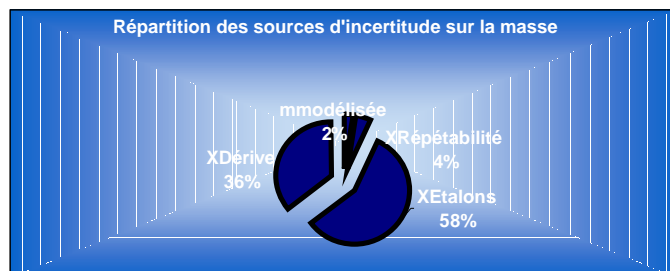
Incetitude-type 5.980E-08 g

Incetitude-type relative 5.137E-02

Calcul de l'incertitude-type sur la masse mesurée

$$m_{\text{mesurée}} [\mu\text{g}] = m_{\text{modélisée}} \times X_{\text{Répétabilité}} \times X_{\text{Étalons}} \times X_{\text{Dérive}} \times X_{\text{Sélectivité}}$$

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Valeur de X_i	Unité de X_i	Contributions à $u(X_i)$	Données sources ayant servi à calculer $u(X_i)$	Source	$u(X_i)$	$u(X_i)/X_i$	$(u(X_i)/X_i)^2$	Contribution à l'incertitude-type (en %)
$m_{\text{modélisée}}$	1.4	μg	Influence de la linéarité sur la masse analysée	0.0149 μg	Ecart maximal de linéarité - Réunion avec l'ASPA du 14/03/06	0.0149	0.0106	0.000113	2.5
$X_{\text{Répétabilité}}$	1	-	Répétabilité de la méthode d'analyse	0.0142 -	Test de reproductibilité sur 10 tubes - Réunion avec l'ASPA du 14/03/06	0.0142	0.0142	0.000202	4.4
$X_{\text{Étalons}}$	1	-	Influence des étalons liquides préparés par gravimétrie	0.0514 -	Valeurs issues des données de la fabrication d'étalons par gravimétrie	0.0514	0.0514	0.002639	57.5
$X_{\text{Dérive}}$	1	-	Dérive entre deux étalonnages	5 %	Dérive inférieure à 5% - Norme 14662-4 p13/70ng	0.0404	0.0404	0.001633	35.6
$X_{\text{Sélectivité}}$	1	-	Influence de la sélectivité de la méthode (interférents)	-	Données de la norme 14662-7: 2005	-	-	-	-
$X_{\text{Stabilité}}$	1	-	Effet de stabilité des étalons	-	Comprise dans les valeurs de la dérive qui avait été réalisée sur 7 mois	-	-	-	-

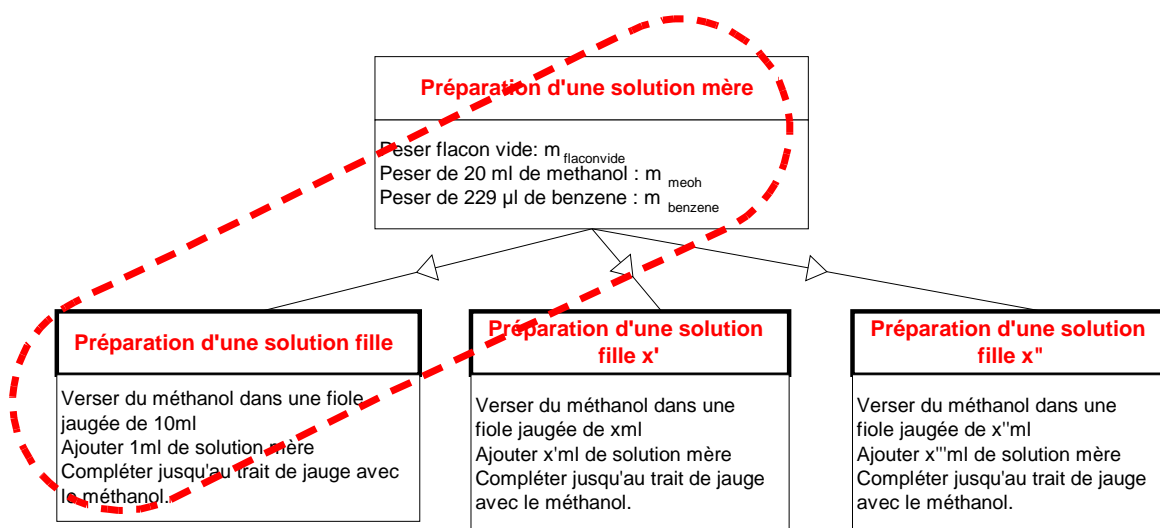


Somme	0.0046
Incertitude-type relative	0.0677
Incertitude-type (μg)	0.0948
U (k=2) (μg)	0.190

D.4 Etalon liquide volumétrique

D.4.1 Mode opératoire

Les solutions sont fabriquées comme décrit dans la norme européenne EN 14662-4 : 2005 (Paragraphe 4.2.8).



La solution étalon est ensuite injectée sur l'échantillonneur, comme décrit dans la norme européenne EN 14662-4 :2005 (Paragraphe 4.2.10). Pour cette étape, une seringue liquide étalonnée par gravimétrie est utilisée.

D.4.2 Préparation de la solution mère

D.4.2.1 Modèle mathématique

La concentration massique de la solution mère peut être définie comme suit :

$$C_{\text{mere}} [\text{g} / \text{ml}] = \frac{P \times (m_{\text{benzene}} - m_{\text{meoh}})}{V_{\text{total}}} \quad (31)$$

Avec :

- C_{mere} la concentration de la solution mère (g/ml),
- P la pureté du benzène (g/g),
- m_{benzene} la masse de benzène, de méthanol et du flacon vide (g),
- m_{meoh} la masse de méthanol et du flacon vide (g),
- V_{total} le volume total de solution mère (ml).

L'application de la loi de propagation des incertitudes à l'équation (31) conduit à :

$$u^2(C_{mere}) = \left(\frac{m_{benzene} - m_{meoh}}{V_{total}} \right)^2 \times u^2(P) + \left(\frac{P}{V_{total}} \right)^2 \times u^2(m_{benzene}) + \left(\frac{-P}{V_{total}} \right)^2 \times u^2(m_{meoh}) + \left(\frac{-P(m_{benzene} - m_{meoh})}{V_{total}^2} \right)^2 \times u^2(V_{total}) \quad (32)$$

Avec :

- $u(C_{mere})$ l'incertitude-type sur la concentration de la solution mère (g/ml),
- $m_{benzene}$ la masse de benzène, de méthanol et du flacon vide (g),
- m_{meoh} la masse de méthanol et du flacon vide (g),
- V_{total} le volume total de solution mère (ml),
- $u(P)$ l'incertitude-type sur la pureté (g/g),
- P la pureté du benzène (g/g),
- $u(m_{benzene})$ l'incertitude-type sur la masse de benzène, de méthanol et du flacon vide (g),
- $u(m_{meoh})$ l'incertitude-type sur la masse de méthanol et du flacon vide (g),
- $u(V_{total})$ l'incertitude-type sur le volume total de solution mère (ml).

D.4.2.2 Détermination des variances

D.4.2.2.1 Variance sur la pureté du benzène

La pureté du benzène est donnée comme égale à $0,9996 \pm 0,0002$ g/g. Le fournisseur ne donne pas d'informations supplémentaires concernant l'incertitude. Par conséquent, si on considère que cette incertitude a une distribution rectangulaire, alors la variance est égale à :

$$u^2(P) = \frac{0,0002^2}{3}$$

D.4.2.2.2 Variance sur les pesées

La variance sur les pesées est égale à la variance déterminée lors de l'étalonnage des balances.

D.4.2.2.3 Variance sur le volume de fiole jaugée

La variance sur le volume est composée de l'incertitude sur le volume certifié de la fiole, de l'incertitude due à la variation du remplissage de la fiole jusqu'à la marque et de l'incertitude sur les mesurages de températures de la fiole et de la solution qui sont différentes de la température à laquelle la fiole a été étalonnée. La norme utilisée pour la vérification de la capacité est « Verrerie de laboratoire- Verrerie volumétrique- Méthodes d'utilisation et de vérification de la capacité » ISO 4787 de 1984 et la norme NF EN ISO 1042 : « Fioles jaugées à un trait » Septembre 2000.

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

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

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

$$u^2_{\text{température}} = \left(\frac{V \times \gamma \times a}{\sqrt{3}} \right)^2 = \left(\frac{20 \times 2 \times 2,1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} \right)^2 \quad (33)$$

Avec :

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

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

$$\begin{aligned} u^2(V) &= (u_{\text{Etalonnage}})^2 + (u_{\text{remplissage}})^2 + (u_{\text{température}})^2 \\ &= \left(\frac{0,04}{\sqrt{3}} \right)^2 + (0,04)^2 + \left(\frac{20 \times 2 \times 2,1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} \right)^2 = 1,89 \cdot 10^{-3} \text{ ml}^2 \end{aligned} \quad (34)$$

D.4.2.3 Application numérique

Calcul de l'incertitude-type sur le volume de 20 ml

$$V = V_{20} + X_{\text{remplissage fiole}} + X_{\text{température}}$$

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Valeur de X_i	Unité de X_i	Contributions à $u(X_i)$	Données sources ayant servi à calculer $u(X_i)$	Source	Type d'incertitude-type	Loi de distribution	$u(X_i)$	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$u(X_i) \cdot C_i$	$(u(X_i) \cdot C_i)^2$	Contribution à l'incertitude-type (en %)
V_{20}	20	ml	Etalonnage du fournisseur	0.04 ml	Le fabricant indique une incertitude de 0,04ml (loi triangulaire) pour une fiole de 20ml	B	Triangle	0.02	1	0.01633	0.00027	14.1
$X_{\text{remplissage fiole}}$	0.00	ml	Effet dû au remplissage de la fiole	0.04 ml	Incertitude due à la variation du remplissage de la fiole déterminée par 10 pesées	A	-	0.04	1	0.04000	0.00160	84.6
$X_{\text{température}}$	0.00	ml	Effet de la température (pour 2°C correspondant à la régulation en température du laboratoire d'analyse)	2.10E-04 °C	Incertitude due à la dilatation du liquide de remplissage (coefficient de dilatation de l'eau est de $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ °C}^{-1}$)	B	Rectangle	0.00485	1	0.00485	0.00002	1.2


V 20.00 ml

$u^2(V)$ 0.00189

$u(V)$ 0.04348

Fabrication de la solution mère

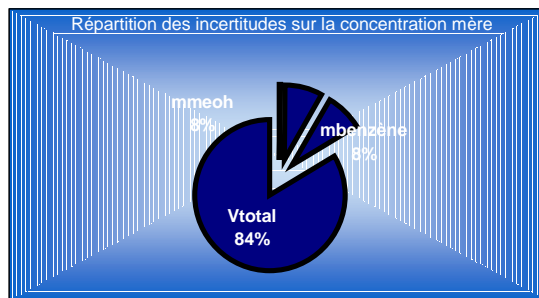
$$C_{\text{mere}} [g / g] = \frac{P \times (m_{\text{Benzène}} - m_{\text{meoh}})}{V_{\text{total}}}$$

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Valeur de X_i	Unité de X_i	Contributions à $u(X_i)$	Données sources ayant servi à calculer $u(X_i)$	Source	Type d'incertitude-type	Loi de distribution	$u(X_i)$	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$u(X_i) \cdot C_i$	$(u(X_i) \cdot C_i)^2$	Contribution à l'incertitude-type (en %)
P	0.9996	g/g	Pureté du benzène utilisé	0.0002 g/g	Certificat du fabricant	B		1.15E-04	0.009586	1.1069E-06	1.2252E-12	0.2
m_{meoh}	44.1169567	g	Masse du méthanol et du flacon vide	1.30E-04 g	Pesée avec BAL025 ET vérification de la balance BAL025	A	-	1.30E-04	-0.049980	-6.4974E-06	4.2216E-11	8.1
$m_{\text{benzène}}$	44.308673	g	Masse du benzène, du méthanol et du flacon vide	1.30E-04 g	Pesée avec BAL025 ET vérification de la balance BAL025	A	-	1.30E-04	0.049980	6.4974E-06	4.2216E-11	8.1
V_{total}	20	ml	Volume total de solution étalon	4.35E-02 ml	Volume d'une fiole de 20ml classe A	A	-	4.35E-02	-0.000479	-2.0829E-05	4.3387E-10	83.5

C_{mere} (g/ml) 0.0096

Variance 5.1952E-10

Incertitude-type 2.2793E-05 g/ml



D.4.3 Préparation de la solution fille

D.4.3.1 Modèle mathématique

La concentration massique de la solution fille peut être définie comme suit :

$$C_{fille} [g / ml] = \frac{C_{mere} \times V_{mere}}{V_{total}} \quad (35)$$

Avec :

- C_{fille} la concentration de la solution fille (g/ml),
- C_{mere} la concentration de la solution mère (g/ml),
- V_{mere} le volume prélevé de solution mère (ml),
- V_{total} le volume total de la solution fille (ml).

L'application de la loi de propagation des incertitudes à l'équation (35) conduit à :

$$u^2 (C_{fille}) = \left(\frac{V_{mere}}{V_{total}} \right)^2 \times u^2 (C_{mere}) + \left(\frac{C_{mere}}{V_{total}} \right)^2 \times u^2 (V_{mere}) + \left(\frac{-C_{mere} \times V_{mere}}{(V_{total})^2} \right)^2 \times u^2 (V_{total}) \quad (36)$$

Avec :

- $u(C_{fille})$ l'incertitude-type sur la concentration de la solution fille (g/ml),
- V_{mere} le volume prélevé de solution mère (ml),
- V_{total} le volume total de solution fille (ml),
- $u(C_{mere})$ l'incertitude-type sur la concentration de la solution mère (g/ml),
- C_{mere} la concentration de la solution mère (g/ml),
- $u(V_{mere})$ l'incertitude-type sur le volume de la solution mère (ml),
- $u(V_{total})$ l'incertitude-type sur le volume total de la solution fille (ml).

D.4.3.2 Détermination des variances

D.4.3.2.1 Variance sur la concentration de la solution mère

La variance de la solution mère est évaluée au chapitre D.4.2.

D.4.3.2.2 Variance sur le volume de la fiole

Les variances sur les volumes sont évaluées comme indiqué au chapitre D.4.2.2.3.

D.4.3.2.3 Variance sur le volume d'un appareil volumétrique à piston

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

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

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

D.4.3.3 Application numérique

Calcul de l'incertitude-type sur le volume de 1 ml
Pipette à déplacement positif

$$V = X_{justesse} + 2 V_1$$

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Valeur de X_i	Unité de X_i	Contributions à $u(X_i)$	Données sources ayant servi à calculer $u(X_i)$	Source	Type d'incertitude-type	Loi de distribution	$u(X_i)$	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$u(X_i) \cdot C_i$
V_1	1	ml	Incertitude sur le volume délivré déterminé par 10 pesées et coefficient z	0.00067 ml	Détermination de l'écart type de pesée	A	-	0.00067	2	0.00134
$X_{justesse}$	0.00	ml	Justesse du volume prélevé	0.00300 ml	Erreur de justesse entre la valeur indiquée par le fournisseur et la pesée (coefficient Z)	A	-	0.00300	1	0.00300

v (ml)

1.00

u(V)

4.340E-03

Calcul de l'incertitude-type sur le volume de 10 ml

$$V = V_{10} + X_{\text{remplissage fiole}} + X_{\text{température}}$$

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Valeur de X_i	Unité de X_i	Contributions à $u(X_i)$	Données sources ayant servi à calculer $u(X_i)$	Source	Type d'incertitude-type	Loi de distribution	$u(X_i)$	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$u(X_i) \cdot C_i$	$(u(X_i) \cdot C_i)^2$	Contribution à l'incertitude-type (en %)
V_{10}	10	ml	Etalonnage du fournisseur	0.02 ml	Le fabricant indique une incertitude de 0,02ml (loi triangulaire) pour une fiole de 10ml	B	Triangle	0.01	1	0.00816	0.000067	23.9
$X_{\text{remplissage fiole}}$	0.00	ml	Effet dû au remplissage de la fiole	0.01 ml	Incertitude due à la variation du remplissage de la fiole déterminée par 10 pesées	A	-	0.01	1	0.01438	0.000207	74.0
$X_{\text{température}}$	0.00	ml	Effet de la température (pour 2°C correspondant à la régulation en température du laboratoire d'analyse)	2.10E-04 °C	Incertitude due à la dilatation du liquide de remplissage (coefficient de dilatation de l'eau est de $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ °C}^{-1}$)	B	Rectangle	2.42E-03	1	0.00242	0.000006	2.1

V 10.00 ml

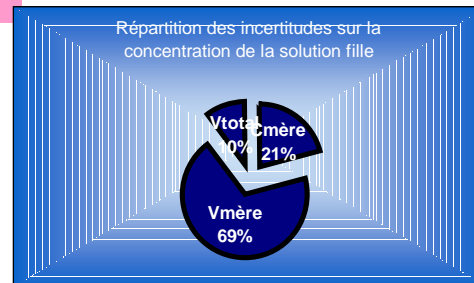
$u^2(V)$ 0.00028
 $u(V)$ 0.01671

Fabrication de la solution fille 1

$$C_{\text{fille1}} [g / ml] = \frac{C_{\text{mère}} \times V_{\text{mère}}}{V_{\text{total}}}$$

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Valeur de X_i	Unité de X_i	Contributions à $u(X_i)$	Données sources ayant servi à calculer $u(X_i)$	Source	Type d'incertitude-type	Loi de distribution	$u(X_i)$	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$u(X_i) \cdot C_i$	$(u(X_i) \cdot C_i)^2$	Contribution à l'incertitude-type (en %)
$C_{\text{mère}}$	0.0096	g/ml	Concentration de la solution mère	2.28E-05 g/ml	Tableau $C_{\text{mère}}$	B	-	2.28E-05	0.100000	2.279E-06	5.195E-12	20.7
$V_{\text{mère}}$	1	ml	Volume de solution mère	4.34E-03 ml	Tableau Vol 1ml	A	-	4.34E-03	9.58E-04	4.159E-06	1.729E-11	69.0
V_{total}	10	ml	Volume total de solution	1.67E-02 ml	Tableau Vol 10ml	A	-	1.67E-02	-9.58E-05	-1.601E-06	2.565E-12	10.2

C_{fille1} (g/ml) **9.5820E-04**



Variance 2.505E-11
 Incertitude-type 5.005E-06 g/ml

D.4.4 Vaporisation de la solution fille

D.4.4.1 Modèle mathématique

1µl de la solution fille de benzène est prélevé à l'aide d'une seringue raccordée par pesée à l'étalon massique et est vaporisée sur un échantillonneur.

La masse de benzène, recueillie sur l'échantillonneur, peut être exprimée comme suit :

$$m = C_{fille} \times V_{fille} \quad (37)$$

Avec :

- C_{fille} la concentration en benzène de la solution fille (g/ml),
- V_{fille} le volume prélevé et injecté sur l'échantillonneur (ml).

L'application de la loi de propagation des incertitudes à l'équation (37) conduit à :

$$u^2(m) = (V_{fille})^2 \times u^2(C_{fille}) + (C_{fille})^2 \times u^2(V_{fille}) \quad (38)$$

Avec :

- $u(m)$ l'incertitude-type sur la masse de benzène (g),
- V_{fille} le volume prélevé et injecté sur l'échantillonneur (ml),
- $u(C_{fille})$ l'incertitude-type sur la concentration en benzène de la solution fille calculée au chapitre D.4.3 (g/ml),
- C_{fille} la concentration en benzène de la solution fille (g/ml),
- $u(V_{fille})$ l'incertitude-type sur le volume de 1µl (ml).

D.4.4.2 Détermination des variances

D.4.4.2.1 Variance sur la concentration de la solution fille

La variance sur la concentration de la solution fille est déterminée au chapitre D.4.3.

D.4.4.2.2 Variance sur le volume prélevé de solution fille

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

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

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

D.4.4.3 Application numérique

Vaporisation de la solution fille 1

$$m[\mu\text{g}] = C_{\text{fille1}} \times V_{\text{fille1}} \times 10^6$$

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Valeur de X_i	Unité de X_i	Contributions à $u(X_i)$	Données sources ayant servi à calculer $u(X_i)$	Source	Type d'incertitude-type	Loi de distribution	$u(X_i)$	Coefficient de sensibilité $ C_{\cdot i} $	$u(X_i) \cdot C_i$	$(u(X_i) \cdot C_i)^2$	Contribution à l'incertitude-type (en %)
C_{fille1}	9.5820E-04	g/ml	Concentration de la solution fille 1	5.01E-06 g/ml	Tableau c_fille1	B	-	5.01E-06	0.001027	5.14E-09	2.642E-17	1.0
V_{fille1}	0.00103	ml	Volume injecté	5.27E-05 ml	Valeur rattachée par pesée	A	-	5.27E-05	9.58E-04	5.05E-08	2.554E-15	99.0

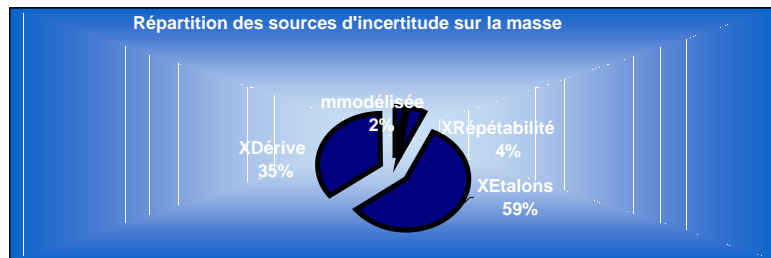
m (μg) 0.984

Variance 2.581E-15
 Incertitude-type 5.080E-08 g
 Incertitude-type relative 5.163E-02

Calcul de l'incertitude-type sur la masse mesurée

$$m_{\text{mesurée}} [\mu\text{g}] = m_{\text{modélisée}} \times X_{\text{Répétabilité}} \times X_{\text{Étalons}} \times X_{\text{Dérive}} \times X_{\text{Sélectivité}} \times X_{\text{Stabilité}}$$

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Valeur de X_i	Unité de X_i	Contributions à $u(X_i)$	Données sources ayant servi à calculer $u(X_i)$	Source	$u(X_i)$	$u(X_i)/X_i$	$(u(X_i)/X_i)^2$	Contribution à l'incertitude-type (en %)
$m_{\text{modélisée}}$	1.4	μg	Influence de la linéarité sur la masse analysée	0.0149 μg	Ecart maximal de linéarité - Réunion avec l'ASPA du 14/03/06	0.0149	0.0106	0.000113	2.4
$X_{\text{Répétabilité}}$	1	-	Répétabilité de la méthode d'analyse	0.0142 -	Test de reproductibilité sur 10 tubes - Réunion avec l'ASPA du 14/03/06	0.0142	0.0142	0.000202	4.4
$X_{\text{Étalons}}$	1	-	Influence des étalons liquides préparés par volumétrie	0.0516 -	Fabrication des étalons par volumétrie suivant la norme 14662-4	0.0516	0.0516	0.002665	57.8
$X_{\text{Dérive}}$	1	-	Dérive entre deux étalonnages	5 %	Dérive inférieure à 5% - Norme 14662-4 p13/70ng	0.0404	0.0404	0.001633	35.4
$X_{\text{Sélectivité}}$	1	-	Influence de la sélectivité de la méthode (interférents)	-	Données de la norme 14662-7: 2005	-	-	-	-
$X_{\text{Stabilité}}$	1	-	Influence de la stabilité des étalons	-	Comprise dans les valeurs de la dérive qui avait été réalisée sur 7 mois	-	-	-	-



Somme	0.0046
Incrtitude-type relative	0.0679
Incrtitude-type (μg)	0.0951
U (k=2) (μg)	0.190

D.5 Etalons liquides : solution commerciale

D.5.1 Mode opératoire

Une solution certifiée en benzène du commerce est utilisée. Cette solution est diluée pour obtenir une solution étalon de 1400 ng de benzène.

Il est conseillé de réaliser le minimum de dilutions et de faire en sorte qu'elles soient les plus indépendantes possibles.

D.5.2 Préparation de la solution fille

D.5.2.1 Modèle mathématique

La concentration de la solution fille est calculée à partir de la formule suivante :

$$C_{\text{fille}} = \frac{C_{\text{mere}} \times V_{\text{mere}}}{V_{\text{mere}} + V_{\text{meoh}}} \quad (39)$$

Avec :

- C_{fille} la concentration de la solution fille (g/ml),
- C_{mere} la concentration de la solution mère certifiée du commerce (g/ml),
- V_{mere} le volume prélevé de solution mère (ml),
- V_{meoh} le volume prélevé de méthanol (ml).

L'application de la loi de propagation des incertitudes à l'équation (39) conduit à :

$$u^2(C_{\text{fille}}) = \left(\frac{V_{\text{mere}}}{V_{\text{mere}} + V_{\text{meoh}}} \right)^2 \times u^2(C_{\text{mere}}) + \left(\frac{C_{\text{mere}}}{V_{\text{mere}} + V_{\text{meoh}}} \right)^2 \times u^2(V_{\text{mere}}) + \left(\frac{-(C_{\text{mere}} \times V_{\text{mere}})}{(V_{\text{mere}} + V_{\text{meoh}})^2} \right)^2 \times u^2(V_{\text{meoh}}) \quad (40)$$

Avec :

- $u(C_{\text{fille}})$ l'incertitude-type sur la concentration de la solution fille (g/ml),
- V_{mere} le volume prélevé de solution mère (g/ml),
- V_{meoh} le volume prélevé de méthanol (ml),
- $u(C_{\text{mere}})$ l'incertitude-type sur la concentration de la solution mère (g/ml),
- C_{mere} la concentration de la solution mère (g/ml),
- $u(V_{\text{mere}})$ l'incertitude-type sur le volume de solution mère (ml),
- $u(V_{\text{meoh}})$ l'incertitude-type sur le volume de méthanol (ml).

D.5.2.2 Détermination des variances

D.5.2.2.1 Variance sur la solution mère

La variance sur la solution mère est donnée par le certificat d'étalonnage du fabricant.

D.5.2.2.2 Variance sur le volume délivré

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


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

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

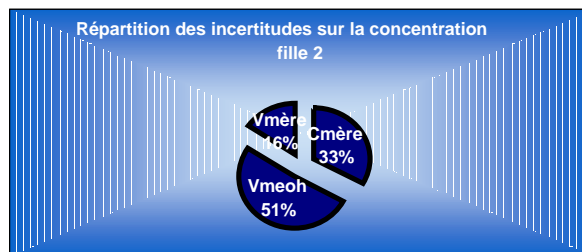
D.5.2.3 Application numérique

Fabrication de la solution fille 2

$$C_{\text{fille2}} [\mu\text{g} / \text{ml}] = \frac{C \times V_{\text{mère}}}{V_{\text{mère}} + V_{\text{Meoh}}}$$

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Valeur de X_i	Unité de X_i	Contributions à $u(X_i)$	Données sources ayant servi à calculer $u(X_i)$	Source	Type d'incertitude-type	Loi de distribution	$u(X_i)$	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$u(X_i) \cdot C_i$	$(u(X_i) \cdot C_i)^2$	Contribution à l'incertitude-type (en %)
$C_{\text{mère}}$	5998	$\mu\text{g/ml}$	Concentration de la solution mère	30 $\mu\text{g/ml}$	Certificat de la solution mère	B		17.32	0.750	12.9904	168.75	33.1
V_{meoh}	0.75	ml	Volume prélevé avec une pipette à déplacement positif	$E_s=0,3\%$ et $s=0,67 \mu\text{l}$	Données AASQA - Vérification des pipettes	A	-	0.00359	4.50E+03	16.1496	260.81	51.2
$V_{\text{mère}}$	0.25	ml	Volume prélevé avec une pipette à déplacement positif	$E_s=1,3\%$ et $s=1,35 \mu\text{l}$	Données AASQA - Vérification des pipettes	A	-	0.00595	-1.50E+03	-8.9220	79.60	15.6

C_{fille2} ($\mu\text{g/ml}$) 1499.50



Variance	509.1626
Incrtitude-type	22.5646
Incrtitude-type relative	0.0150

D.5.3 Vaporisation de la solution fille

D.5.3.1 Modèle mathématique de la vaporisation de la solution fille

1µl de la solution fille de benzène est prélevé à l'aide d'une seringue raccordée par pesée à l'étalon massique et est vaporisée sur un échantillonneur.

La masse de benzène, recueillie sur l'échantillonneur, peut être exprimée comme suit :

$$m = C_{fille} \times V_{fille} \quad (41)$$

Avec :

- C_{fille} la concentration en benzène de la solution fille (g/ml),
- V_{fille} le volume prélevé et injecté sur l'échantillonneur (ml).

L'application de la loi de propagation des incertitudes à l'équation (41) conduit à :

$$u^2(m) = (V_{fille})^2 \times u^2(C_{fille}) + (C_{fille})^2 \times u^2(V_{fille}) \quad (42)$$

Avec :

- $u(m)$ l'incertitude-type sur la masse de benzène (g),
- V_{fille} le volume prélevé et injecté sur l'échantillonneur (ml),
- $u(C_{fille})$ l'incertitude-type sur la concentration en benzène de la solution fille calculée au chapitre D.5.2 (g/ml),
- C_{fille} la concentration en benzène de la solution fille (g/ml),
- $u(V_{fille})$ l'incertitude-type sur le volume de 1µl (ml).

D.5.3.2 Détermination des variances

D.5.3.2.1 Variance sur la concentration de la solution fille

La variance sur la concentration de la solution fille est déterminée au chapitre D.5.2.

D.5.3.2.2 Variance sur le volume prélevé de solution fille

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

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

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

D.5.3.3 Application numérique

Vaporisation de la solution fille 2

$$m[g] = C_{\text{fille2}} \times V_{\text{fille2}}$$

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Valeur de X_i	Unité de X_i	Contributions à $u(X_i)$	Données sources ayant servi à calculer $u(X_i)$	Source	Type d'incertitude-type	Loi de distribution	$u(X_i)$	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$u(X_i) \cdot C_i$	$(u(X_i) \cdot C_i)^2$	Contribution à l'incertitude-type (en %)
C_{fille2}	0.0015	g/ml	Concentration de la solution fille 2	22.56 g/ml	Tableau c_{fille2}	B	-	2.26E-05	1.00E-03	2.2565E-08	5.092E-16	7.5
V_{fille2}	0.001	ml	Volume injecté	5.27E-05 ml	Valeur raccordée par pesée	A	-	5.27E-05	1.50E-03	7.9088E-08	6.255E-15	92.5

m (g) 1.4995E-06

Variance 6.764E-15

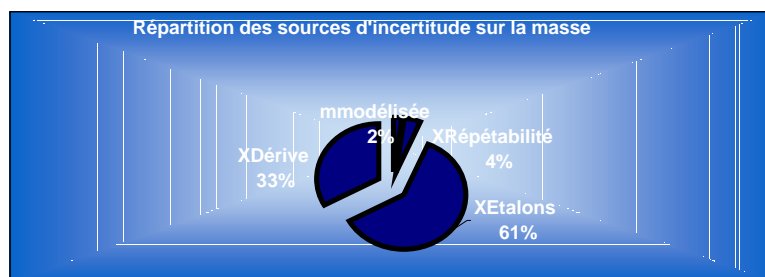
Incertitude-type 8.224E-08

Incertitude-type relative 0.0548

Calcul de l'incertitude-type sur la masse mesurée

$$m_{\text{mesurée}} [\mu\text{g}] = m_{\text{modélisée}} \times X_{\text{Répétabilité}} \times X_{\text{Étalons}} \times X_{\text{Dérive}} \times X_{\text{Sélectivité}}$$

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Valeur de X_i	Unité de X_i	Contributions à $u(X_i)$	Données sources ayant servi à calculer $u(X_i)$	Source	$u(X_i)$	$u(X_i)/X_i$	$(u(X_i)/X_i)^2$	Contribution à l'incertitude-type (en %)
$m_{\text{modélisée}}$	1.4	μg	Influence de la linéarité sur la masse analysée	0.0149 μg	Ecart maximal de linéarité - Données AASQA	0.0149	0.0106	0.000113	2.3
$X_{\text{Répétabilité}}$	1	-	Répétabilité de la méthode d'analyse	0.0142 -	Test de reproductibilité sur 10 tubes - Données AASQA	0.0142	0.0142	0.000202	4.1
$X_{\text{Étalons}}$	1	-	Influence des étalons liquides préparés par volumétrie	0.0548 -	Fabrication des étalons par volumétrie suivant la norme 14662-4	0.0548	0.0548	0.003008	60.7
$X_{\text{Dérive}}$	1	-	Influence de la dérive entre deux étalonnages	5 %	Dérive inférieure à 5% - Norme 14662-4 p13/70ng	0.0404	0.0404	0.001633	33.0
$X_{\text{Sélectivité}}$	1	-	Influence de la sélectivité de la méthode (interférents)	-	Données de la norme 14662-7: 2005	-	-	-	-
$X_{\text{Stabilité}}$	1	-	Effet de la stabilité des étalons	-	Comprise dans les valeurs de la dérive qui avait été réalisée sur 7 mois	-	-	-	-



Somme	0.0050
Incertitude-type relative	0.0704
Incertitude-type (μg)	0.0986
U ($k=2$) (μg)	0.197

D.6 Comparaison des sources d'incertitudes des différentes méthodes

Pour une masse de benzène de 1,4 µg, les valeurs d'incertitude obtenues selon la méthode de fabrication des étalons sont résumées dans le tableau ci-après.

	Contribution à l'incertitude-type (%)			
	Etalon gazeux	Etalon gravimétrique	Etalon volumétrique	Etalon issu d'une solution commerciale
$m_{\text{modélisée}}$	4,1	2,5	2,5	2,3
$X_{\text{répétabilité}}$	7,3	4,4	4,4	4,1
$X_{\text{dérive}}$	58,9	35,6	35,5	33,0
$X_{\text{étalon}}$	29,7	57,5	57,6	60,7

$U(m_{\text{mesurée}})$	0,15 µg	10,5 %	0,19 µg	13,5 %	0,19 µg	13,6 %	0,20 µg	14,1 %
-------------------------	---------	--------	---------	--------	---------	--------	---------	--------

Tableau n°6 : Récapitulatif des résultats

Les différentes méthodes de fabrication des solutions étalons conduisent à des incertitudes non significativement différentes.

Néanmoins, les résultats montrent que la principale source d'incertitude au niveau de la préparation des étalons à partir des solutions liquides est la vaporisation du volume de 1µl de la solution étalon.

Pour travailler à partir d'étalons fabriqués par gravimétrie ou par volumétrie, il est nécessaire de disposer de matériels raccordés.

Pour travailler à partir d'étalons gazeux, les systèmes de régulation de débit doivent être eux-aussi raccordés.

En ce qui concerne la solution commerciale, il est nécessaire de vérifier qu'elle est traçable au système SI.

Annexe E Influence du niveau de concentration et des paramètres météorologiques (température et humidité)

Des séries de 7 échantillonneurs Radiello ont été exposées pendant 7 et 14 jours à deux conditions "extrêmes" choisies pour estimer les valeurs maximale et minimale du débit d'échantillonnage du benzène (étendue de variation du débit d'échantillonnage). Ces essais ont été réalisés dans la chambre d'exposition annulaire de l'Ecole des Mines de Douai.

Le suivi des concentrations en BTEX est réalisé à l'aide de prélèvements actifs sur tubes de 24h ou 48h conformément à la norme EN 16662-1 et couvrant l'ensemble de la période d'exposition. Ces conditions d'exposition couvrent des situations allant de 10 à 30 °C en température, de 20 à 80 % en humidité relative et une large étendue des teneurs en BTEX (benzène : de 1 à 10 $\mu\text{g.m}^{-3}$; toluène : de 3 à 33 $\mu\text{g.m}^{-3}$; éthylbenzène: de 0,6 à 5,4 $\mu\text{g.m}^{-3}$; m+p xylène: de 1,2 à 12 $\mu\text{g.m}^{-3}$; o-xylène: de 0,7 à 6,5 $\mu\text{g.m}^{-3}$). Le choix des deux conditions "extrêmes" se base sur les effets individuels de l'humidité, de la température et du niveau de concentration trouvés lors de précédents essais en chambre d'exposition sur le tube Radiello. La faible valeur du débit d'échantillonnage est recherchée sous des conditions combinées de forte température (30°C), d'humidité relative élevée (80%) et de niveau de concentration élevé (condition A). A l'inverse, la seconde condition de faible température (10°C), de bas niveau de concentration et de faible humidité relative (condition B) est choisie pour estimer la valeur la plus élevée du débit d'échantillonnage.

Les résultats de ces essais en chambre d'exposition sont présentés dans le tableau 7.

Condition et dates de l'essai	Durée d'exposition (jour)	Vitesse d'air (m.s^{-1})	Température ($^{\circ}\text{C}$)	Humidité relative (%)	Concentrations en BTEX ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Débts d'échantillonnage du benzène ($\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$)	Débts moyens d'échantillonnage du benzène et écarts-types associés ($\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$)
A Du 16/01/06 à 23/01/06	6,81	0,5	29,9	81,9	Benzène : 9,9 Toluène : 32,9 Ethylbenzène : 5,4 m+p-Xylène : 12,7 o-Xylène : 6,5	26,1 23,3 23,9 23,9 28,3 27,2 12,7 26,8	25,6 ± 1,8
A Du 31/01/2006 à 07/02/2006	7,18	0,5	29,9	82,4	Benzène : 9,7 Toluène : 32,0 Ethylbenzène : 5,2 m+p-Xylène : 12,2 o-Xylène : 6,3	26,1 23,5 25,0 24,5 25,1 12,2 26,0 23,8	24,9 ± 0,9
B Du 07/02/2006 à 15/02/2006	7,04	0,5	10,1	20,1	Benzène : 1,1 Toluène : 3,3 Ethylbenzène : 0,6 m+p-Xylène : 1,2 o-Xylène : 0,7	34,9 33,1 35,3 35,0 33,8 35,2 35,0	34,6 ± 0,8
B Du 06/07/2006 à 13/07/2006	7,7	0,5	10,4	21,0	Benzène : 1,5 Toluène : 4,3 Ethylbenzène : 0,7 m+p-Xylène : 1,6 o-Xylène : 0,8	33,8 32,4 33,2 31,1 32,4 31,2 30,2	32,0 ± 1,2

Tableau 7 : Influence du niveau de concentration et des paramètres météorologiques sur les débits d'échantillonnage du benzène pour le tube Radiello

L'incertitude-type relative w_c due aux facteurs environnementaux (température, humidité et niveau de concentration) est calculée par la formule suivante :

$$w_c = \frac{u(X_{\text{Environnement}})}{X_{\text{Environnement}}} = \frac{\sqrt{\frac{(x_{ij} - y_{ij})^2}{12}}}{D} \times \frac{100}{D} \quad (43)$$

Avec :

- w_c l'incertitude-type relative sur le facteur de correction lié à l'environnement,
- $u(X_{\text{Environnement}})$ l'incertitude-type sur le facteur de correction lié à l'environnement,
- $X_{\text{Environnement}}$ le facteur de correction lié à l'environnement comprenant l'effet température, hygrométrie, vitesse d'air, interférents et de moyennage,
- x_{ij} le débit d'échantillonnage moyen maximal obtenu pour l'ensemble des essais (ml/min),
- y_{ij} le débit d'échantillonnage moyen minimal obtenu pour l'ensemble des essais (ml/min),
- D la valeur de référence du débit d'échantillonnage (ml/min).

Le tableau 8 présente la valeur de l'incertitude-type relative sur le facteur de correction lié à l'environnement en considérant un débit d'échantillonnage constant de 27,9 ml/min.

Durée d'exposition (jour)	Débit d'échantillonnage moyen maximal x_{ij} (ml/min)	Débit d'échantillonnage moyen minimal y_{ij} (ml/min)	Incertitude-type relative sur le débit d'échantillonnage due aux facteurs environnementaux w_c (%)
7	33,33	25,25	8,4

Tableau 8 : Incertitude-type sur le débit d'échantillonnage due aux facteurs environnementaux

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

- celui de l'ensemble des résultats obtenus (14 mesures) dans les conditions 30°C et 80 % d'humidité, soit 1,54 ;
- celui de l'ensemble des résultats obtenus (14 mesures) dans les conditions 10°C et 20 % d'humidité, soit 1,69.

Les écarts-types calculés étant homogènes, on a attribué à l'incertitude-type de répétabilité sur le débit d'échantillonnage, la plus forte des 2 valeurs, soit 1,7 après arrondissement.

Annexe F

Incertitude-type relative liée à l'efficacité de l'adsorbant

Des essais ont été réalisés par l'Ecole des Mines de Douai pour déterminer l'erreur systématique liée à l'efficacité de l'adsorbant, ainsi que l'incertitude de mesure associée.

F.1 Effet de la rétrodiffusion

La rétrodiffusion est un transfert de masse qui se produit de la surface de l'adsorbant vers l'extérieur, liée à une inversion du gradient de concentration. Ce phénomène peut apparaître lorsqu'il y a de fortes variations de concentration dans l'air ambiant.

Afin d'évaluer l'effet de rétrodiffusion sur le tube Radiello, deux séries de 6 échantillonneurs ont été exposées pendant 7 jours à des cycles successifs de 12 heures à une atmosphère contenant $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en benzène suivi de 12 heures sous air zéro, afin de reproduire grossièrement les variations de concentrations journalières. Les résultats obtenus ont été comparés à la valeur du débit d'échantillonnage obtenue pour des essais à $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en continu sur 7 jours. Les autres conditions expérimentales restent inchangées ($T=20 \pm 1,5 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{HR}= 49 \pm 3 \%$, $V_{\text{vent}} = 0,5 \pm 0,1 \text{ m/s}$). Ces essais ont été réalisés dans la chambre d'exposition cylindrique de l'Ecole des Mines de Douai. Le suivi en continu des concentrations en BTEX au cours des essais a été réalisé par un analyseur VOC 71 M de la société Environnement SA. Les résultats sont présentés dans le tableau 9.

	Débit d'échantillonnage		Test Anova
	Moyenne \pm Ecart-type (cm^3/min)		
	Exposition de 7j à un mélange contenant $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en benzène	Exposition de 7j avec variations cycliques : 2 LV – air zéro	
Benzène	$27,9 \pm 2,4$	$28,6 \pm 1,1$	-

Tableau 9 : Effet de la rétrodiffusion sur le débit d'échantillonnage du benzène pour le tube Radiello

D'après les résultats du test Anova, aucune différence significative n'est observée entre les valeurs des débits obtenues dans les deux conditions d'exposition.

Ces résultats montrent donc que l'effet dû à la rétrodiffusion n'influence pas significativement le débit d'échantillonnage du tube Radiello pour le mesurage du benzène et donc que les variations journalières des concentrations en benzène sur site auront un effet limité sur les mesurages effectués à l'aide de l'échantillonneur Radiello.

F.2 Effet des interférents chimiques

Pour compléter le programme d'évaluation du tube Radiello, l'effet de quelques interférents chimiques a été estimé. Certains composés peuvent affecter l'échantillonnage de benzène par un phénomène d'adsorption compétitive. En effet, les interférents peuvent occuper un nombre de sites d'adsorption en surface du matériau limitant ainsi la capacité de l'adsorbant à échantillonner le benzène. Ces essais ont été également réalisés dans la chambre d'exposition cylindrique de l'Ecole des Mines de Douai avec un suivi en continu des concentrations en BTEX à l'aide d'un analyseur VOC 71 M de la société Environnement SA.

Deux séries de six échantillonneurs ont été exposés pendant 7 jours à un mélange gazeux de 37 COV (éthane, éthylène, butylène, isoprène, iso-octane, ... triméthylbenzène), correspondant à la liste des 31 précurseurs de l'ozone citée dans la directive européenne 2002-213 du 15 février 2002, incriminée de six COV d'intérêt (2-méthylpentane, 3-méthylpentane, nonane, décane, undécane et dodécane) avec des concentrations en BTEX proches de 1 LV (benzène : 5 µg/m³, toluène : 15 µg/m³, éthylbenzène : 3,5 µg/m³, m+p-xylène : 7 µg/m³ et o-xylène : 4 µg/m³).

Ce mélange gazeux de 37 COV est obtenu en diluant un mélange gazeux comprimé fourni par Air Liquide et contenant des concentrations comprises entre 1 et 5 µmol/mol.

Les débits d'échantillonnage obtenus pour le benzène sont comparés à ceux obtenus lors des expositions de 7 jours au mélange gazeux à 1LV.

L'effet des interférents est évalué à l'aide du test Anova.

Le tableau 10 présente les résultats.

	Débit d'échantillonnage Moyenne ± Ecart type (cm ³ /min)		Test Anova
	BTEX seuls	Mélange des 37 COV	
Benzène	27,9 ± 2,3	26,7 ± 1,0	-

Tableau 10 : Effet des interférents chimiques sur les débits d'échantillonnage du benzène pour le tube Radiello

Les résultats montrent qu'aucune différence significative n'est observée entre les valeurs des débits d'échantillonnage obtenues pour les deux types d'exposition (avec et sans interférent chimique) et que le tube Radiello peut donc être utilisé dans des atmosphères complexes en COV, sans modification notable du débit d'échantillonnage pour le benzène.

Annexe G

Efficacité de désorption et estimation de son incertitude

L'approche la plus adaptée pour estimer l'efficacité de désorption est d'effectuer, dans les conditions opératoires retenues pour l'analyse des tubes passifs, des mesurages répétés sur un matériau de référence (cartouche de carbographe 4 contenant une masse en benzène certifiée).

Cependant, à l'heure actuelle, il n'existe pas de matériau de référence certifié disponible.

A défaut, il est proposé ici deux méthodes alternatives qui ont été mises en œuvre pour l'évaluation de ce paramètre et de son incertitude-type :

- Estimation à partir de l'analyse d'une série de tubes passifs dopés par voie gazeuse à l'aide d'un mélange gazeux certifié en bouteille, par le NMI (Laboratoire de référence néerlandais).
- Estimation déduite de la comparaison de l'étalonnage obtenue à l'aide de tubes passifs dopés par vaporisation (étalonnage de travail) avec celui obtenu en injectant les solutions liquides directement dans le chromatographe à partir d'un injecteur liquide (configuration analytique simplifiée dont l'étalonnage est choisi comme référence). Cette méthode plus traditionnelle est mentionnée dans la norme européenne NF EN 14662-4 : 2005.

G.1 Estimation de l'efficacité de désorption et de son incertitude-type par la méthode 1

L'efficacité de désorption et son incertitude sont estimées à partir de l'analyse d'une série de 7 tubes d'adsorbant préparés par le NMI.

Ces tubes contiennent une masse de référence en benzène de 1300 ng avec une incertitude estimée par le NMI de 30 ng. Cette quantité est proche de celle échantillonnée par un tube Radiello exposé pendant 7 jours à $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en benzène. L'efficacité de désorption est calculée comme le rapport entre la moyenne des masses de benzène mesurées dans les tubes dopés et la masse de référence. L'incertitude-type est estimée par l'application de la relation (11) donnée dans le paragraphe 7.2.

Le tableau 11 présente les résultats obtenus avec cette méthode.

Masse de référence en benzène fournie par le NMI : 1300 ± 30 ng	Masse mesurée (ng)
Cartouche 1 (A82831)	1289
Cartouche 2 (A82859)	1281
Cartouche 3 (A83107)	1289
Cartouche 4 (C09380)	1292
Cartouche 5 (C010283)	1292
Cartouche 6 (C011952)	1289
Cartouche 7 (C012031)	1281
Moyenne (m_D)	1288 ng
Ecart-type ($s(m_D)$)	4,3 ng
Incetitude-type ($u(d)/d$)	2,33 %

Tableau 11 : Calcul de l'efficacité de désorption et de son incertitude-type selon la méthode 1.

L'efficacité de désorption trouvée est estimée à 0,99 avec une incertitude de 2,33 %, ce qui respecte les valeurs minimales acceptables fixées dans la norme européenne NF EN 14662-4 : 2005 (soit une efficacité de désorption supérieure ou égale à 0,98 avec une incertitude inférieure à 3%).

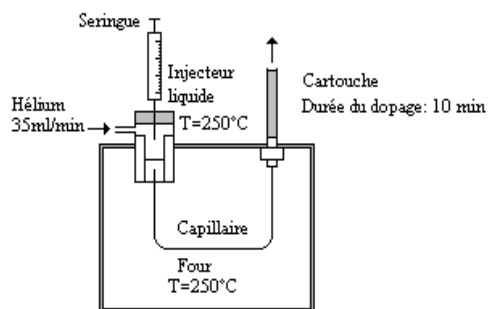
G.2 Estimation de l'efficacité de désorption et de son incertitude-type par la méthode 2

La figure 3 présente schématiquement les étapes des deux méthodes d'étalonnage (analyse des tubes étalons dopés par vaporisation et analyse de solutions liquides standard par GC-FID) mises en oeuvre pour déterminer l'efficacité de désorption et son incertitude.

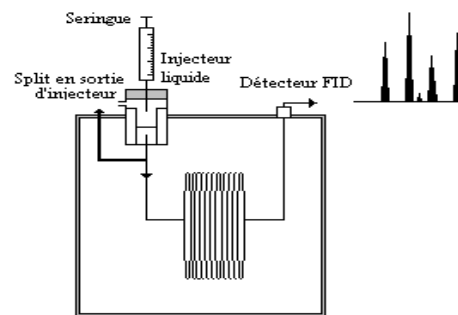
Méthode par vaporisation

Méthode par injection liquide directe

Préparation de cartouches étalons: dopage par vaporisation



Analyse de solutions liquides étalons par GC-FID

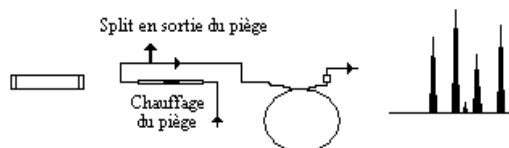


Analyse des cartouches par ATD-GC-FID

Etape 1: la désorption primaire



Etape 2: la désorption du piège de préconcentration et l'analyse en GC-FID



Comparaison des étalonnages Aire de pic = f (masse détectée)

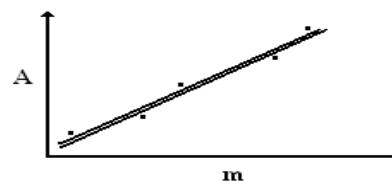


Figure 3 : Représentation schématique des deux méthodes d'étalonnage (par vaporisation et par injection liquide directe)

Des essais ont été réalisés en mettant en oeuvre les 2 méthodes.

Les résultats des essais sont résumés ci-après et seront utilisés pour estimer l'incertitude-type due à l'efficacité de désorption.

Le rapport de split imposé pour l'étalonnage par injection liquide directe ($R_{Split} = 30,2$) a été choisi de manière à limiter l'interférence du pic du solvant (le méthanol). Il est plus élevé que celui utilisé pour l'analyse des tubes passifs Radiello (R_{Split} compris entre 5 et 15).

Etalonnage du 02/12/2002- Méthode par injection liquide directe		Rapport de split : 30,2	
Masse de benzène détectée (ng)		Aire de pic	
34,2		16090902	
854		360481927	
715		323791545	
533		214404335	
182		80101810	
48,3		22697749	

Etalonnages du 13/12/2002 et du 08/01/2003 Méthode par vaporisation		Rapport de split : 13,1	
Masse de benzène détectée (ng)		Aire de pic	
39,0		17413355	
81,3		35734995	
325		143028447	
421		180070985	
611		263852003	
852		370219892	
993		429324570	
499		219280462	
378		166753494	
258		114368136	
119		50894571	

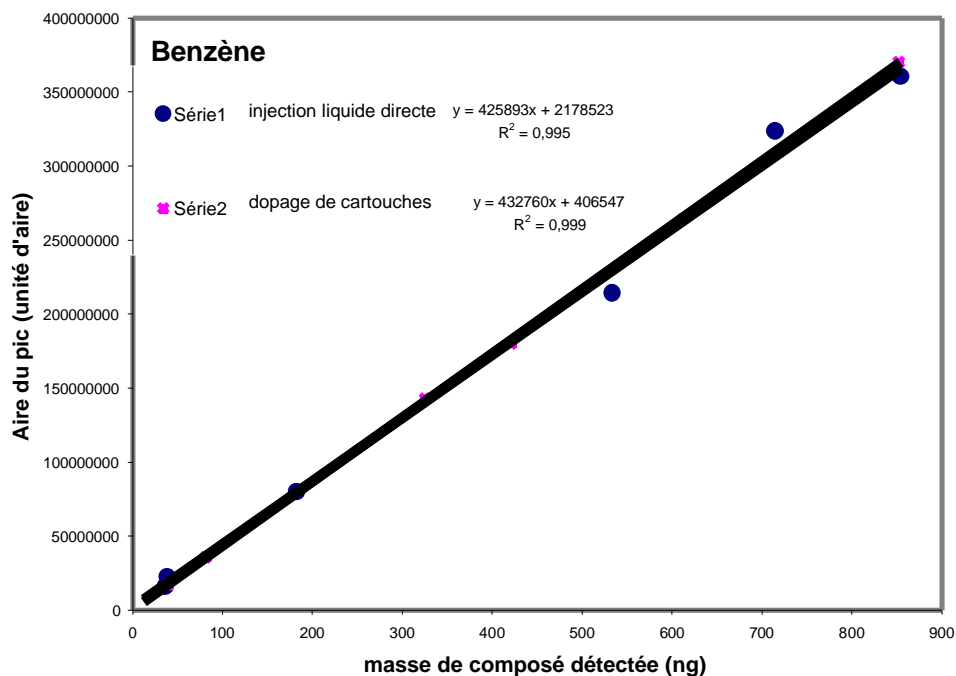


Figure 4 : Résultats obtenus avec les deux méthodes d'étalonnage

G.2.1 Expression de l'efficacité de désorption

A partir des résultats de ces deux méthodes d'étalonnage, l'efficacité de désorption (d) peut être calculée en appliquant la relation suivante :

$$d = \frac{m_i \text{ dét vap}}{m_i \text{ dét étal liq}} = \frac{m_i \text{ vap} \times R_{liq}}{m_i \text{ liq} \times R_{vap}} \quad (44)$$

Avec :

- $m_i \text{ dét vap}$ la masse de benzène détectée correspondant à la $i^{\text{ème}}$ cartouche étalon,
- $m_i \text{ vap}$ la masse de benzène mesurée sur la $i^{\text{ème}}$ cartouche étalon,
- $m_i \text{ dét étal liq}$ la valeur de la masse de benzène déduite de l'étalonnage établi par la méthode par injection liquide directe,
- $m_i \text{ liq}$ la valeur de la masse de benzène mesurée déduite de l'étalonnage établi par la méthode par injection liquide directe et de l'application du rapport de split R_{liq} ,
- R_{liq} le rapport de split imposé pour l'étalonnage par injection liquide directe,
- R_{vap} le rapport de split pour l'étalonnage réalisé à l'aide de tubes passifs dopés par vaporisation.

Le tableau 12 donne une estimation de l'efficacité de désorption pour le benzène obtenue à partir des données présentées sur la figure 4.

Cartouche dopée par vaporisation		Etalonnage par injection liquide directe	
Masse détectée (ng)	Aire de pic	Masse détectée (ng)	Efficacité de désorption
81,3	35734995	81,5	1,00
325	143028447	332,3	0,98
421	180070985	418,9	1,01
611	263852003	614,7	0,99
852	370219892	863,4	0,99
993	429324570	1001,5	0,99
499	219280462	510,6	0,98
378	166753494	387,8	0,97
258	114368136	265,3	0,97
119	50894571	117,0	1,02

Moyenne (d)	0,99
Ecart-type (s(d))	0,015

Tableau 12 : Calcul de l'efficacité de désorption

La valeur moyenne trouvée n'est pas significativement différente de 1 et est supérieure à 0,98, valeur minimale acceptable fixée dans la norme européenne NF EN 14662-4 : 2005.

G.2.2 Evaluation de l'incertitude-type sur l'efficacité de désorption

L'incertitude-type relative due à l'efficacité de désorption (noté u_d) est estimée en appliquant la loi de propagation des incertitudes à l'équation (44), soit :

$$\left(\frac{u_d}{d}\right)^2 = \left(\frac{u_{R_{liq}}}{R_{liq}}\right)^2 + \left(\frac{u_{R_{vap}}}{R_{vap}}\right)^2 + \left(\frac{u_{m_{vap}}}{m_{i\ vap}}\right)^2 + \left(\frac{u_{m_{liq}}}{m_{i\ liq}}\right)^2 + \frac{s^2(d)}{d^2} \quad (45)$$

Le dernier terme de l'équation (45) représente l'incertitude relative liée à la répétabilité de d . $s(d)$ est l'écart-type de d et n le nombre de réplicats.

G.2.3 Estimation de l'incertitude-type sur les rapports de split

La formule générale pour calculer les rapports de split R_{Split} est donnée par l'équation suivante :

$$R_{Split} = \frac{D_{Colonne} + D_{Split}}{D_{Colonne}} \quad (46)$$

Avec :

- $D_{Colonne}$ le débit d'hélium imposé à la colonne du chromatographe (en mL.min⁻¹),
- D_{Split} le débit de fuite (ou de split) imposé (en mL.min⁻¹).

L'application de la loi de propagation des incertitudes à l'équation (46) conduit à :

$$\left(\frac{u_R}{R}\right)^2 = \left(\frac{1}{R \times D_{Colonne}}\right)^2 \times u_{D_{Split}}^2 + \left(\frac{D_{Split}}{R \times D_{Colonne}^2}\right)^2 \times u_{D_{Colonne}}^2 \quad (47)$$

Avec :

- D_{Split} le débit de split,
- R le rapport de split,
- $D_{Colonne}$ le débit de colonne,
- u_R l'incertitude-type sur le rapport de split,
- $u_{D_{Split}}$ l'incertitude-type sur le débit de split,
- $u_{D_{Colonne}}$ l'incertitude-type sur le débit de colonne.

Les incertitudes-types sur les débits dépendent à la fois de la résolution du débitmètre utilisé pour mesurer les débits ($u_{résolution}$) et de la répétabilité de ces mesurages ($u_{répétabilité}$).

- Le constructeur affiche une résolution d'appareil de 1,5 % pour les débits, ce qui conduit à :

$$u_{résolution} = \frac{1,5}{100} \times D_{Colonne} \quad (\text{ou } D_{Split}) \quad (48)$$

— L'incertitude-type de répétabilité sur les débits est déterminée à partir de 20 mesurages répétées pour chaque débit :

$$u_{\text{répétabilité}} = \frac{CV}{100} \times D_{\text{Colonne}} \quad (\text{ou } D_{\text{Split}}) \quad (49)$$

où CV est le coefficient de variation (%) des 20 mesurages de débit effectués. Un CV moyen de 0,67 % a été trouvé pour le débit de split et de 0,50 % pour le débit colonne.

L'incertitude-type sur le débit D (u_D), valable pour le débit de colonne et pour le débit de split, sera obtenue à partir de :

$$u_D = \sqrt{u_{\text{résolution}}^2 + u_{\text{répétabilité}}^2} \quad (50)$$

Les termes $\left(\frac{u_{R_{\text{liq}}}}{R_{\text{liq}}}\right)^2$ et $\left(\frac{u_{R_{\text{vap}}}}{R_{\text{vap}}}\right)^2$ relatifs respectivement aux rapports de split R_{liq} et R_{vap} ont été calculés pour les résultats présentés en figure 4.

		Etalonnage par vaporisation			Etalonnage par injection liquide directe
Débit Colonne (mL/min)	D_{Colonne}	1,8	Débit Colonne (mL/min)	D_{Colonne}	1,8
	$u_{D \text{ Colonne}}$	$2,85 \cdot 10^{-2}$		$u_{D \text{ Colonne}}$	$2,85 \cdot 10^{-2}$
Débit Split (mL/min)	D_{Split}	21,8	Débit Split (mL/min)	D_{Split}	52,6
	$u_{D \text{ Split}}$	0,36		$u_{D \text{ Split}}$	0,86
Rapport de Split (sans unité)	R_{Vap}	13,1	Rapport de Split (sans unité)	R_{Liq}	30,2
	$u_{R \text{ Vap}}$	0,276		$u_{R \text{ Liq}}$	0,67
Terme d'incertitude relatif à R_{Vap}	$\left(\frac{u_{R_{\text{vap}}}}{R_{\text{vap}}}\right)^2$	$4,44 \cdot 10^{-4}$	Terme d'incertitude relatif à R_{Vap}	$\left(\frac{u_{R_{\text{liq}}}}{R_{\text{liq}}}\right)^2$	$4,9 \cdot 10^{-4}$

Tableau 13 : Valeurs et incertitudes des différents paramètres contribuant à l'incertitude sur les rapports de split R_{vap} et R_{liq} .

G.2.4 Estimation de l'incertitude-type sur la masse de benzène mesurée dans une cartouche étalon préparée par vaporisation

Le terme $\left(\frac{u_{m_{\text{vap}}}}{m_{i \text{ vap}}}\right)^2$ relatif à la masse de benzène mesurée dans une cartouche étalon préparée par

vaporisation n'intervient pas dans le budget global d'incertitude, puisqu'il est déjà intégré dans le terme d'incertitude correspondant à la masse mesurée dans une cartouche exposée, noté

$$\left(\frac{u_{m_{\text{mesurée}}}}{m_{\text{mesurée}}}\right)^2.$$

G.2.5 Estimation de l'incertitude-type sur la masse de benzène déduite de l'étalonnage obtenu par injection liquide directe

Le terme $\left(\frac{u_{m_{liq}}}{m_{i liq}}\right)^2$ relatif à la masse de benzène déduite de l'étalonnage obtenu par injection liquide directe peut se décomposer en deux parties :

$$\left(\frac{u_{m_{liq}}}{m_{i liq}}\right)^2 = \left(\frac{u_{m_{B\acute{e}tal\acute{o}n}}}{m_{\acute{e}tal\acute{o}n}}\right)^2 + w_F^2 \quad (51)$$

— Le premier terme $\left(\frac{u_{m_{B\acute{e}tal\acute{o}n}}}{m_{\acute{e}tal\acute{o}n}}\right)^2$ correspond à l'incertitude sur la masse de benzène ($m_{B\acute{e}tal\acute{o}n}$) présente dans le volume injecté ($V_{inj}= 1 \mu\text{L}$) d'une solution étalon.

Pour une masse $m_{B\acute{e}tal\acute{o}n}$ égale à 1410 ng, l'incertitude-type $u_{m_{B\acute{e}tal\acute{o}n}}$ est estimée à 20,1 ng.

L'incertitude-type relative sur la masse de benzène dans le volume injecté d'une solution étalon est donc :

$$\left(\frac{u_{m_{B\acute{e}tal\acute{o}n}}}{m_{\acute{e}tal\acute{o}n}}\right)^2 = 2,03 \cdot 10^{-4} \quad \text{pour } m_{B\acute{e}tal\acute{o}n} = 1410 \text{ ng} \quad (52)$$

— Le deuxième terme w_F^2 représente l'incertitude-type due au défaut de linéarité de la droite d'étalonnage obtenue par injection liquide directe. La droite d'étalonnage est établie en appliquant la méthode des moindres carrés. L'incertitude-type w_F^2 correspond à l'écart relatif maximal obtenu entre les valeurs expérimentales des étalons et celles modélisées par la droite de régression, soit :

$$w_f^2 = \frac{(u_{\text{inéarité}})^2}{(m_{i \text{ dét liq}})^2} = \left(\frac{|m_{i \text{ dét étal liq}} - m_{i \text{ dét liq}}|_{\text{max}}}{\beta} \right)^2 \times \frac{1}{(m_{i \text{ dét liq}})} \quad (53)$$

Avec :

- $m_{i \text{ dét étal liq}}$ la masse de benzène modélisée à partir de la droite d'étalonnage Aire de pic = f (masse de benzène détectée) obtenue par injection liquide directe pour l'étalon i (ng),
- $m_{i \text{ dét liq}}$ la masse de benzène détectée correspondant à l'analyse de l'étalon i par injection liquide directe (ng)

L'estimation de w_F^2 est réalisée à partir des résultats d'étalonnage pour la méthode par injection liquide directe présentés sur la figure 4. Les détails du calcul sont présentés dans le tableau 14.

Etalonnage du 02/12/2002- Méthode par injection liquide directe	Rapport de split : 30,2
	Equation de la droite d'étalonnage : $y = 427813 x + 856598$

Masse de benzène détectée $m_{idétliq}$ (ng)	Aire de pic	Masse de benzène modélisée déduite de la droite d'étalonnage $m_{idétalliq}$	Ecart relatif $m_{idétliq} / m_{idétalliq}$
34,2	16090902	35,6	0,041
854	360481927	841	0,016
715	323791545	755	0,056
533	214404335	499	0,063
182	80101810	185	0,015
48,3	22697749	51,1	0,057

$w_f =$	0,037
$w_f^2 =$	0,00135

Tableau 14 : Détails du calcul de l'incertitude-type due au défaut de linéarité de la droite d'étalonnage obtenue par injection liquide directe.

Le terme $\left(\frac{u_{m_{liq}}}{m_{i liq}}\right)^2$ relatif à la masse de benzène déduite de l'étalonnage obtenu par injection liquide directe est donc égal à :

$$\left(\frac{u_{m_{liq}}}{m_{i liq}}\right)^2 = \left(\frac{u_{m_{étalon}}}{m_{étalon}}\right)^2 + w_F^2 = 1,553 \cdot 10^{-3} \quad (54)$$

G.2.6 Estimation de l'incertitude-type de répétabilité sur l'efficacité de désorption

Le dernier terme d'incertitude $\left(\frac{s^2(d)}{d^2}\right)$ est lié à la répétabilité de d est donné par l'équation suivante :

$$\left(\frac{s^2(d)}{d^2}\right) = 2,2 \times 10^{-5} \quad (55)$$

G.2.7 Estimation de l'incertitude-type sur l'efficacité de désorption

En additionnant l'ensemble des termes d'incertitude qui composent $\left(\frac{u_d}{d}\right)^2$, on obtient :

$$\left(\frac{u_d}{d}\right)^2 = 2,5 \times 10^{-3}.$$

L'incertitude-type relative sur l'efficacité de désorption est alors estimée à $\frac{u(d)}{d} \times 100 = 5 \%$.

Si l'on considère la méthode d'étalonnage par injection liquide directe comme une méthode de référence, on peut alors considérer que l'incertitude calculée intègre également la part liée à la justesse de la méthode d'estimation de la masse de benzène.

L'approche présentée ici pour estimer l'efficacité de désorption à partir de la comparaison des deux méthodes d'étalonnage (vaporisation / injection liquide directe) a tendance à majorer l'incertitude de d , car elle englobe les incertitudes des deux rapports de split. On peut penser que l'estimation de d à partir de mesurages répétés sur un matériau de référence permettra d'abaisser cette incertitude.

Annexe H

Exemple d'estimation de l'incertitude

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

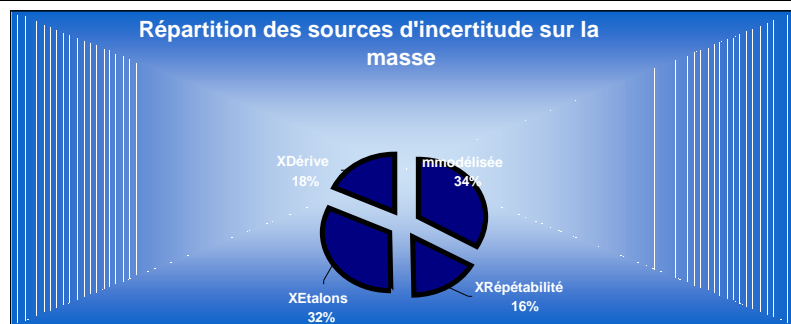
Les calculs sont basés :

- sur des données issues d'essais réalisés par l'Ecole des Mines de Douai,
- sur des données issues de Météo France,
- pour certains paramètres d'influence, sur les valeurs des critères de performance spécifiés dans la norme européenne NF EN 14662-4 : 2005.

Calcul de l'incertitude-type sur la masse mesurée

$$m_{\text{mesurée}} [\mu\text{g}] = m_{\text{mod élisée}} \times X_{\text{Répétabilité}} \times X_{\text{Étalons}} \times X_{\text{Dérive}} \times X_{\text{Sélectivité}}$$

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Valeur de X_i	Unité de X_i	Contributions à $u(X_i)$	Données sources ayant servi à calculer $u(X_i)$	Source	$u(X_i)/X_i$	$(u(X_i)/X_i)^2$	Contribution à l'incertitude-type (en %)
$m_{\text{modélisée}}$	1.4	μg	Influence de la linéarité sur la masse analysée	1.45 %	Données EMD	1.450E-02	2.103E-04	33.2
$X_{\text{Répétabilité}}$	1	-	Répétabilité de la méthode d'analyse	1.02 %	Données EMD	1.020E-02	1.040E-04	16.4
$X_{\text{Étalons}}$	1	-	Influence des étalons liquides préparés par gravimétrie	1.43 %	Données EMD	1.430E-02	2.045E-04	32.3
$X_{\text{Dérive}}$	1	-	Dérive entre deux étalonnages	1.07 %	Données EMD	1.070E-02	1.145E-04	18.1
$X_{\text{Sélectivité}}$	1	-	Influence de la sélectivité de la méthode (interférences)	Négligeable	Données EMD	-	-	-
$X_{\text{Stabilité}}$	1	-	Influence de la stabilité des étalons	Négligeable	Données EMD	-	-	-



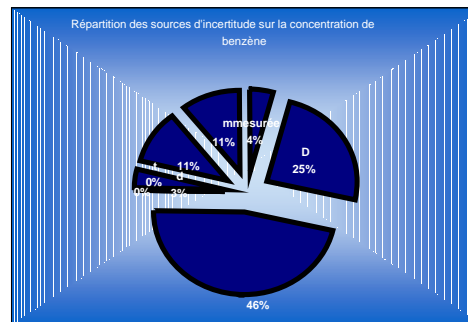
Somme	6.333E-04
Incertitude-type (%)	2.5
Incertitude-type (g)	0.035
U (k=2) (g)	0.070

Calcul d'incertitude sur la concentration de benzène

$$C [\mu\text{g} / \text{m}^3] = \frac{m_{\text{mesurée}} [\mu\text{g}]}{D [\text{ml} / \text{min}] \times t [\text{min}] \times d [\%]} \times \frac{101,3}{P_{\text{atm}}} \times \frac{\bar{T}}{293} \times 10^6$$

Grandeur d'entrée Xi du modèle mathématique	Valeur de Xi	Unité de Xi	Contributions à u(Xi)	Données sources ayant servi à calculer u(Xi)	Source	u(Xi)/Xi	(u(Xi)/Xi) ²	Contribution à l'incertitude-type (en %)
$m_{\text{mesurée}}$	1.4	μg	Masse	0.0352 μg	Tableau masse	0.0252	6.33E-04	4.2
D	27.9	ml/min	Répétabilité	1.7 ml/min	Données EMD	0.06	3.71E-03	24.5
			Conditions environnementales	8.4 %	Données EMD	0.08	7.06E-03	46.6
			Efficacité de l'adsorbant	Négligeable	Données EMD	-	-	-
			Corps diffusif	Négligeable	-	-	-	-
t	10080	min	Temps de prélèvement	0.1 %	Données EMD	1.00E-03	1.00E-06	0.0
d	1	%	Efficacité de désorption	2.3 %	Données EMD	2.30E-02	5.29E-04	3.5
P_{atm}	101.79	kPa	Pression moyenne de prélèvement	4 %	Données météo + Incertitude de la norme	4.00E-02	1.60E-03	10.6
T	285.21	K	Température moyenne de prélèvement	4 %	Données météo + Incertitude de la norme	4.00E-02	1.60E-03	10.6

C(μg/m³) 4.8



Somme	0.0151
U(k=2) (%)	24.60
U(k=2) (μg/m ³)	1.2

Annexe I Bibliographie

- [1] Plaisance H., A. Pennequin, T. Léonardis et N. Locoge, Etude des performances en chambre d'exposition du tube Radiello pour la mesure des BTEX. *Rapport d'activités LCSQA n°3* (2002).
- [2] Rapport du CSTB DD/SB-2001-07, Phase préparatoire à la mise en place d'un observatoire de la qualité de l'air intérieur (2001)
- [3] Documents de la fondazione Salvatore Mugerì sur les incertitudes (2006).
- [4] Pérez Ballesta, P., Connolly, R. et Cao, N., QAQC of BTEX analysis with thermal desorption diffusive samplers. Note technique, JRC-ERLAP, ISPRA (2002).