





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 4 : Estimation des incertitudes sur les mesurages de dioxyde d'azote réalisés sur site par la méthode manuelle du tube à diffusion suivie d'une analyse spectrophotométrique en laboratoire.**

Projet du 07/11/2006

Version 4

Ce document comporte 36 pages (hors couverture).

**NOVEMBRE 2006**

# Table des matières

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

## Introduction

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

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

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

## 1 Vérification des performances techniques

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

- Pour chaque série de tubes analysés dans la même journée, il est indispensable de vérifier la réponse du spectrophotomètre en mesurant l'absorbance d'une des solutions étalons et en la comparant à l'absorbance obtenue initialement lors de l'étalonnage, ou de refaire complètement la courbe d'étalonnage (Cf. paragraphe 21.9 du "Guide échantillonneurs passifs NO<sub>2</sub>").
- La traçabilité des mesurages au système international doit être assurée. (ex : raccordement des mesurages physiques avec une solution spectrométrique de référence ; raccordement des masses étalons pour la vérification des balances ou raccordement des volumes ....).
- L'efficacité de désorption doit être supérieure à 95%. Dans le cas contraire, il est nécessaire de modifier la méthode de désorption afin d'atteindre cette spécification.

## 2 Définitions

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

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

### 2.1 Echantillonneur ou préleveur ou tube par diffusion

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

## 2.2 Efficacité de désorption

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

## 3 Description de la méthode de mesure

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

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

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

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

## 4 Définition du mesurande

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

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

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

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

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

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

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

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

## 5.1 Les moyens

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

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

## 5.2 La méthode

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

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

### **5.3 Le milieu**

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

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

### **5.4 La matière**

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

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

### **5.5 Main d'œuvre**

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

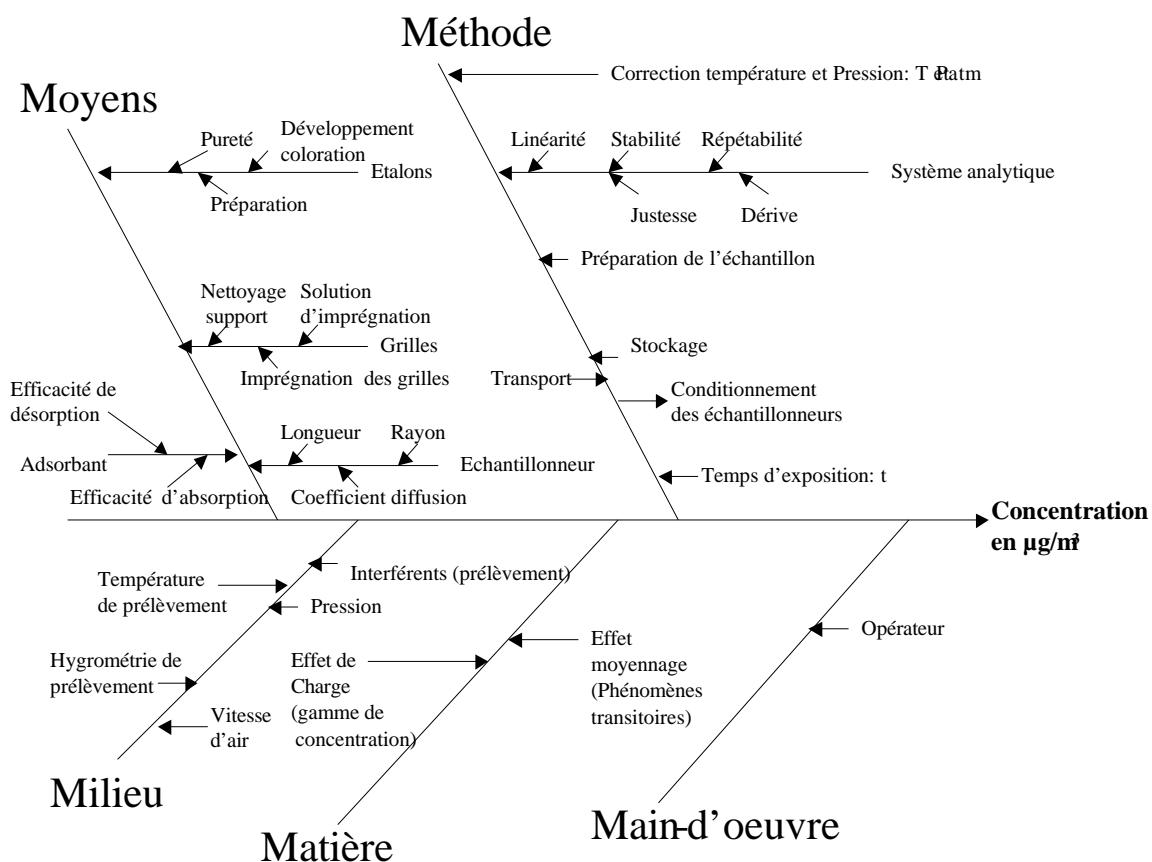
- A la préparation des échantillonneurs
- A la préparation des étalons

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

### **5.6 Synthèse**

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





**Figure 1 : Diagramme des 5M**

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

## 6 Modèle mathématique

### 6.1 Modèle mathématique utilisé pour calculer la concentration massique de $\text{NO}_2$ aux conditions standards

Le modèle mathématique utilisé pour le calcul de la concentration massique de  $\text{NO}_2$  par échantillonneurs passifs aux conditions standards est donné par la formule suivante :

$$C_{std} = C_{Brute} \times \frac{(294,1)^{3/2}}{T_x^{1/2} \times 293} \times X_{model} \quad (1)$$

Avec :

- $C_{std}$  la concentration massique de  $\text{NO}_2$  aux conditions standards de température et de pression  $20^\circ\text{C}$  et  $101,325 \text{ kPa}$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ),
- $C_{Brute}$  la concentration massique de  $\text{NO}_2$  mesurée par spectrophotométrie ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ),
- $294,1$  une constante du modèle de Hirschfeld,
- $T_x$  la température moyenne durant le prélèvement (K),

—  $X_{modél}$  le facteur de correction lié au modèle de Hirschfelder.

## 6.2 Modèle mathématique utilisé pour calculer la concentration massique de NO<sub>2</sub> mesurée par spectrophotométrie

Le modèle mathématique utilisé pour le calcul de la concentration massique de NO<sub>2</sub> mesurée par spectrophotométrie est donné par la formule suivante :

$$C_{Brute} = \frac{m_{mesurée} - m_{blanc}}{t \times d} \times \left( \frac{Z}{D_{NO_2} \times \pi \times r^2} \right) \times X_{Efficacité\ de\ l'absorbant} \quad (2)$$

$$= \frac{m_{mesurée} - m_{blanc}}{t \times d} \times \frac{1}{D_{Ech}} \times X_{Efficacité\ de\ l'absorbant}$$

Avec :

- $C_{Brute}$  la concentration massique de NO<sub>2</sub> mesurée par spectrophotométrie (µg/m<sup>3</sup>),
- $m_{mesurée}$  la masse mesurée de NO<sub>2</sub> (µg),
- $m_{blanc}$  la masse de NO<sub>2</sub> résiduelle sur un échantillonneur témoin sans qu'il y ait eu de prélèvement (µg),
- $t$  le temps de prélèvement (min),
- $d$  l'efficacité de désorption,
- $Z$  la longueur du tube (m),
- $D_{NO_2}$  le coefficient de diffusion du NO<sub>2</sub> (m<sup>2</sup>/min),
- $r$  le rayon du tube (m),
- $X_{Efficacité\ de\ l'absorbant}$  le facteur de correction lié à l'efficacité de l'absorbant,
- $D_{Ech}$  le débit d'échantillonnage (m<sup>3</sup>/min).

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, car ils présentent des incertitudes-types non négligeables qui sont décrites dans les chapitres suivants.

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

En tenant compte des résultats obtenus dans l'annexe A, l'équation (2) devient :

$$C_{Brute} = \frac{m_{mesurée}}{t \times d} \times \frac{1}{D_{Ech}} \times X_{Efficacité\ de\ l'absorbant} \quad (3)$$

Chaque composante de l'équation (3) ( $m_{mesurée} \dots$ ) a une incertitude qui est liée à plusieurs paramètres d'influence regroupés comme indiqué dans le diagramme des 5 M, représenté en figure 2. Ce regroupement permet en outre de simplifier l'évaluation de l'incertitude.

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

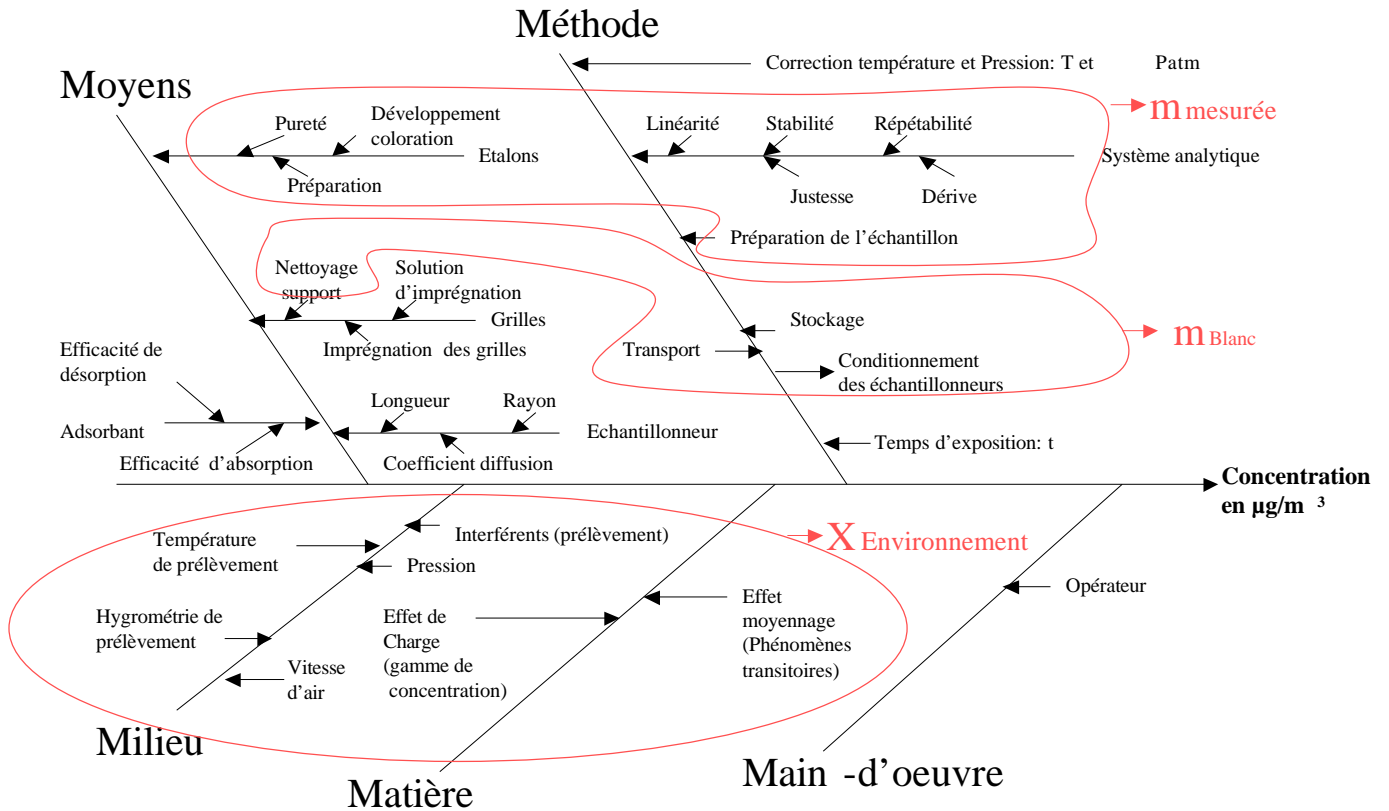


Figure 2 : Diagramme des 5M simplifié

### 6.3 Modèle mathématique utilisé pour calculer la masse mesurée de $\text{NO}_2$

Le modèle mathématique pour la masse mesurée de  $\text{NO}_2$  est le suivant :

$$m_{mesurée} = C_{mod\ élisée} \times V_{3ml} \times X_{Répétabilité} \times X_{Etalon} \times X_{Dérive} \times X_{Justesse} \times X_{Stabilité} \quad (4)$$

Avec :

- $m_{mesurée}$  la masse mesurée de  $\text{NO}_2$  ( $\mu\text{g}$ ),
- $C_{mod\ élisée}$  la concentration de l'échantillon déduite de la courbe d'étalonnage (modèle de linéarité) (g/ml),
- $V_{3ml}$  le volume de la solution colorimétrique utilisée pour l'échantillonneur (ml),
- $X_{Répétabilité}$  le facteur de correction lié à la répétabilité analytique,
- $X_{Etalons}$  le facteur de correction lié aux étalons,

- $X_{Dérive}$  le facteur de correction lié à la dérive du détecteur entre l'étalonnage et la fin de l'analyse,
- $X_{Justesse}$  le facteur de correction lié à la justesse de la méthode,
- $X_{Stabilité}$  le facteur de correction lié à la stabilité de l'échantillonneur.

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

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

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

$$D_{Ech} = D \times X_{Environnement} \quad (5)$$

Avec :

- $D_{Ech}$  le débit d'échantillonnage ( $m^3/min$ ),
- $D$  le débit d'échantillonnage évalué ( $m^3/min$ ),
- $X_{Environnement}$  le facteur de correction lié à l'environnement comprenant l'effet température, hygrométrie, vitesse d'air, interférents et de moyennage.

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

### 7.1 Incertitude-type relative sur la masse mesurée de $NO_2$ ( $m_{mesurée}$ )

L'incertitude-type relative sur la masse mesurée de  $NO_2$  regroupe les incertitudes-types relatives aux facteurs de correction suivants : linéarité ( $C_{modélisée}$ ), la masse de la solution ( $V_{3ml}$ ), répétabilité ( $X_{Répétabilité}$ ), étalons ( $X_{Etalons}$ ), justesse ( $X_{Justesse}$ ), dérive ( $X_{Dérive}$ ), stabilité de l'échantillon ( $X_{Stabilité}$ ).

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

L'incertitude-type relative de linéarité conduit à :

$$\frac{u(C_{modélisée})}{C_{modélisée}} = \frac{|C_{modélisée} - C_{Etalon}|}{C_{Etalon}} \times \frac{100}{\sqrt{3}} \quad (6)$$

Avec :

- $u(C_{modélisée})$  l'incertitude-type de linéarité (g/ml),
- $C_{modélisée}$  la concentration de  $NO_2$  modélisée à partir de la méthode des moindres carrés (g/ml),

—  $C_{\text{Etalon}}$  la concentration de  $\text{NO}_2$  présent dans l'étalon (g/ml).

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

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

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

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

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

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

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

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

Avec :

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

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

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

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

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

La procédure de fabrication de l'étalon est la suivante (Cf. paragraphe 2.1.7 du "Guide échantillonneurs passifs NO<sub>2</sub>") :

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

La concentration de la solution fille est donc :

$$C_{fille} = \frac{V_{prelevésolmère} \times C_{mère}}{V_{dilutionsofille}} = \frac{V_{prelevésolmère} \times m_{massesolmère} \times P \times \left( \frac{M_{Azote} + 2 \times M_{Oxygène}}{M_{Sodium} + M_{Azote} + 2 \times M_{Oxygène}} \right)}{V_{dilutionsofille}} \quad (8)$$

Avec :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$u(P) = \frac{100 - P}{\sqrt{3}} \quad (9)$$

Avec :

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

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

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

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

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

Des fioles jaugées sont utilisées pour réaliser les dilutions successives.

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

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

$$u^2_{\text{Etalonnage}} = \left( \frac{0,04}{\sqrt{6}} \right)^2$$

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

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

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),
- $\gamma$  le coefficient de dilatation d'un volume d'eau soit  $2,1 \times 10^{-4} \text{°C}$ ,
- $a$  la demi-étendue de température (°C).

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

$$u^2(V) = (u_{\text{Etalonnage}})^2 + (u_{\text{remplissage}})^2 + (u_{\text{température}})^2 \quad (11)$$

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

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

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

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

Les conclusions du "Guide échantillonneurs passifs NO<sub>2</sub>" sur les échantillonneurs ont montré que l'influence du volume prélevé pour doper l'échantillonneur est négligeable.

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

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



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

Avec :

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

### 7.1.6 Incertitude-type relative due à la justesse ( $X_{\text{justesse}}$ )

Dans l'état actuel des connaissances, l'incertitude-type relative due à la justesse a été évaluée en s'appuyant sur les essais d'intercomparaison menés par le JRC [5] avec des tubes CERMATAIR [6] qui sont des tubes dopés en chambre d'exposition en vue de fabriquer des matériaux de référence.

### 7.1.7 Incertitude-type relative due à la stabilité ( $X_{\text{stabilité}}$ )

« Le temps de développement de la coloration qui dépend de la température est au minimum de 1 heure ; un temps de 2 heures permet d'assurer un développement complet. » (Cf. "Guide échantillonneurs passifs NO<sub>2</sub>").

En respectant les préconisations du "Guide échantillonneurs passifs NO<sub>2</sub>", on peut considérer que l'incertitude-type relative due au développement de la coloration peut être négligée, si le temps de développement de la coloration est de 2 heures.

## 7.2 Incertitude-type relative sur la concentration massique de NO<sub>2</sub> mesurée par spectrophotométrie ( $C_{\text{Brute}}$ )

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

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

### 7.2.2 Incertitude-type relative sur l'efficacité de désorption ( $d$ )

Le "Guide échantillonneurs passifs NO<sub>2</sub>" fournit une évaluation de l'efficacité de désorption d'ajouts dosés de solutions titrées de nitrite de sodium sur des grilles imprégnées vierges (Paragraphe 2.1.8.3). Cette efficacité est de l'ordre de 95%.

En première approximation, l'incertitude-type relative sur l'efficacité de désorption peut être calculée en utilisant une loi uniforme :

$$u(d) = \frac{100 - d}{\sqrt{3}} \quad (13)$$

Avec :

- $u(d)$  l'incertitude-type sur l'efficacité de désorption,
- $d$  l'efficacité de désorption.

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

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

### 7.2.4 Incertitude-type relative sur le facteur de correction lié à l'efficacité de l'absorbant ( $X_{Efficacité\ de\ l'absorbant}$ )

Dans l'état actuel des connaissances, cette incertitude-type peut être considérée comme négligeable, car, la probabilité pour que les ions nitrites  $NO_2^-$  se retransforment en  $NO_2$  est très faible.

## 7.3 Incertitude-type relative sur la concentration massique de $NO_2$ aux conditions standards ( $C_{std}$ )

### 7.3.1 Incertitude-type relative sur la température moyenne de prélèvement ( $T_x$ )

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

$$\frac{u(T_x)}{T_x} = \frac{100}{T} \sqrt{u_{\text{Etalonnage}}^2 + \frac{(T_{\text{max}} - T_{\text{min}})^2}{12} + u_{\text{représentativité}}^2} \quad (14)$$

Avec :

- $u(T_x)$  l'incertitude-type sur la température moyenne de prélèvement (K),
- $T_x$  la température moyenne de prélèvement (K),
- $u_{\text{Etalonnage}}$  l'incertitude-type d'étalonnage de l'appareil utilisé pour mesurer la température (K),
- $T_{\text{max}}$  et  $T_{\text{min}}$  les valeurs respectivement maximale et minimale des températures enregistrées durant le prélèvement sur le site (K),
- $u_{\text{représentativité}}$  l'incertitude-type due à la représentativité du mesurage de la température (K).

NOTE Dans le cas où 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.

### 7.3.2 Incertitude-type relative sur le modèle ( $X_{\text{model}}$ )

Afin de standardiser les mesurages et de tenir compte de la correction de température sur le débit d'échantillonnage, le modèle proposé par Hirschfelder a été utilisé conformément au "Guide échantillonneurs passifs  $NO_2$ " (Cf. paragraphe 2.3.5).

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

## 8 Calcul de l'incertitude-type composée

### 8.1 Incertitude-type composée sur la concentration massique de NO<sub>2</sub> aux conditions standards (C<sub>std</sub>)

Comme vu au chapitre 6.1, le modèle mathématique utilisé pour calculer la concentration massique de NO<sub>2</sub> aux conditions standards est le suivant :

$$C_{std} = C_{Brute} \times \frac{(294,1)^{3/2}}{T_x^{1/2} \times 293} \times X_{model}$$

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

$$u^2(C_{std}) = \left( \frac{(294,1)^{3/2}}{T_x^{1/2} \times 293} \times X_{model} \right)^2 \times u^2(C_{Brute}) + \left( -\frac{1}{2} \times C_{Brute} \times \frac{(294,1)^{3/2}}{T_x^{3/2} \times 293} \times X_{model} \right)^2 \times u^2(T_x) + \left( C_{Brute} \times \frac{(294,1)^{3/2}}{T_x^{1/2} \times 293} \right)^2 \times u^2(X_{model}) \quad (15)$$

Avec :

- $u(C_{std})$  l'incertitude-type composée sur la concentration massique de NO<sub>2</sub> aux conditions standards de température et de pression 20°C et 101,325 kPa (µg/m<sup>3</sup>),
- $T_x$  la température moyenne durant le prélèvement (K),
- $X_{model}$  le facteur de correction lié au modèle de Hirschfeldler,
- $u(C_{Brute})$  l'incertitude-type sur la concentration massique de NO<sub>2</sub> mesurée par spectrophotométrie (µg/m<sup>3</sup>),
- $C_{Brute}$  la concentration massique de NO<sub>2</sub> mesurée par spectrophotométrie (µg/m<sup>3</sup>),
- $u(T_x)$  l'incertitude-type sur la température moyenne durant le prélèvement (K),
- $u(X_{model})$  l'incertitude-type sur le facteur de correction lié au modèle de Hirschfeldler.

### 8.2 Incertitude-type composée sur la concentration massique de NO<sub>2</sub> mesurée par spectrophotométrie (C<sub>Brute</sub>)

Le modèle mathématique utilisé pour calculer la concentration massique de NO<sub>2</sub> mesurée par spectrophotométrie (C<sub>Brute</sub>) est le suivant (cf. paragraphe 6.2) :

$$C_{Brute} = \frac{m_{mesurée}}{t \times d} \times \frac{1}{D_{Ech}} \times X_{Efficacité\ del'\ absorbant}$$

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

$$\frac{u^2(C_{Brute})}{C_{Brute}^2} = \frac{u^2(m_{mesurée})}{m_{mesurée}^2} + \frac{u^2(t)}{t^2} + \frac{u^2(d)}{d^2} + \frac{u^2(D_{Ech})}{D_{Ech}^2} + \frac{u^2(X_{Efficacité\ del'\ absorbant})}{X_{Efficacité\ del'\ absorbant}^2} \quad (16)$$

Avec :

- $u(C_{Brute})$  l'incertitude-type sur la concentration massique de NO<sub>2</sub> mesurée par spectrophotométrie (µg/m<sup>3</sup>),
- $C_{Brute}$  la concentration massique de NO<sub>2</sub> mesurée par spectrophotométrie (µg/m<sup>3</sup>),
- $u(m_{mesurée})$  l'incertitude-type sur la masse mesurée de NO<sub>2</sub> (µg),
- $m_{mesurée}$  la masse mesurée de NO<sub>2</sub> (µg),
- $u(t)$  l'incertitude-type sur le temps de prélèvement (min),
- $t$  le temps de prélèvement (min),
- $u(d)$  l'incertitude-type sur l'efficacité de désorption,
- $d$  l'efficacité de désorption,
- $u(D_{Ech})$  l'incertitude-type sur le débit d'échantillonnage (m<sup>3</sup>/min),
- $D_{éch}$  le débit d'échantillonnage (m<sup>3</sup>/min),
- $u(X_{Efficacité\ adsorbant})$  l'incertitude-type sur le facteur de correction lié à l'efficacité de l'absorbant,
- $X_{Efficacité\ de\ l'absorbant}$  le facteur de correction lié à l'efficacité de l'absorbant.

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

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

$$m_{mesurée} = C_{mod\ élisée} \times V_{3\ ml} \times X_{Répétabilité} \times X_{Étalon} \times X_{Dérive} \times X_{Justesse} \times X_{Stabilité}$$

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

$$\frac{u^2(m_{mesurée})}{m_{mesurée}^2} = \frac{u^2(C_{mod\ élisée})}{C_{mod\ élisée}^2} + \frac{u^2(V_{3\ ml})}{V_{3\ ml}^2} + \frac{u^2(X_{Répétabilité})}{X_{Répétabilité}^2} + \frac{u^2(X_{Étalon})}{X_{Étalon}^2} + \frac{u^2(X_{Dérive})}{X_{Dérive}^2} + \frac{u^2(X_{Justesse})}{X_{Justesse}^2} + \frac{u^2(X_{Stabilité})}{X_{Stabilité}^2} \quad (17)$$

Avec :

- $u(m_{mesurée})$  l'incertitude-type sur la masse mesurée de NO<sub>2</sub> (µg),
- $m_{mesurée}$  la masse mesurée de NO<sub>2</sub> (µg),
- $u(C_{mod\ élisée})$  l'incertitude-type sur la concentration de l'échantillon déduite de la courbe d'étalonnage (modèle de linéarité) (g/ml),

- $C_{mod\ élisée}$  la concentration de l'échantillon déduite de la courbe d'étalonnage (modèle de linéarité) (g/ml),
- $u(V_{3\ ml})$  l'incertitude-type sur le volume de la solution colorimétrique utilisée pour l'échantillonneur (ml),
- $V_{3ml}$  le volume de la solution colorimétrique utilisée pour l'échantillonneur (ml),
- $u(X_{Répétabilité})$  l'incertitude-type sur le facteur de correction lié à la répétabilité analytique,
- $X_{Répétabilité}$  le facteur de correction lié à la répétabilité analytique,
- $u(X_{Etalon})$  l'incertitude-type sur le facteur de correction lié aux étalons,
- $X_{Etalons}$  le facteur de correction lié aux étalons,
- $u(X_{Dérive})$  l'incertitude-type sur le facteur de correction lié à la dérive du détecteur entre l'étalonnage et la fin de l'analyse,
- $X_{Dérive}$  le facteur de correction lié à la dérive du détecteur entre l'étalonnage et la fin de l'analyse,
- $u(X_{Justesse})$  l'incertitude-type sur le facteur de correction lié à la justesse de la méthode,
- $X_{Justesse}$  le facteur de correction lié à la justesse de la méthode,
- $u(X_{Stabilité})$  l'incertitude-type sur le facteur de correction lié à la stabilité de l'échantillonneur,
- $X_{Stabilité}$  le facteur de correction lié à la stabilité de l'échantillonneur.

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

Le modèle mathématique utilisé pour calculer le débit d'échantillonnage ( $D_{Ech}$ ) est le suivant (cf. paragraphe 6.4) :

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

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

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

Avec :

- $u(D_{Ech})$  l'incertitude-type composée sur le débit d'échantillonnage,
- $D_{Ech}$  le débit d'échantillonnage,
- $u(D)$  l'incertitude-type sur le débit d'échantillonnage évalué,
- $D$  le débit d'échantillonnage évalué,

- $u(X_{\text{Environnement}})$  l'incertitude-type sur le facteur de correction lié à l'environnement comprenant l'effet température, hygrométrie, vitesse d'air, interférents et de moyennage,
- $X_{\text{Environnement}}$  le facteur de correction lié à l'environnement comprenant l'effet température, hygrométrie, vitesse d'air, interférents et de moyennage.

## 9 Expression finale du résultat

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

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

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

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

Avec :

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

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

## Annexe A Influence de la masse des blancs

Une question récurrente, dans le traitement des données, est : Que faire des blancs ? Pour répondre à cette question, 6 campagnes de mesures sur 2 ans, ont été traitées. Les limites de détection ont été estimées à l'aide des différentes droites d'étalonnage ainsi que le blanc maximum obtenu. Il est important de noter que les limites de détection étaient relativement homogènes et que 80% des blancs étaient inférieurs à ces limites de détection. Par ailleurs, le blanc maximum ne représente que 7,5 % des données (3 blancs sur un total de 40). Des simulations de calcul de concentration, en tenant compte du blanc et en le négligeant ont été réalisées selon deux formules de calcul.

Modèle utilisé sans prendre en compte les blancs :

$$C_{Brute} = \frac{m_{mesurée}}{t \times d} \times \frac{1}{D_{Ech}} \times X_{Efficacité\ de\ l'absorbant} \quad (a)$$

Modèle utilisé en prenant en compte les blancs :

$$C_{Brute} = \frac{m_{mesurée} - m_{blanc}}{t \times d} \times \frac{1}{D_{Ech}} \times X_{Efficacité\ de\ l'absorbant} \quad (b)$$

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

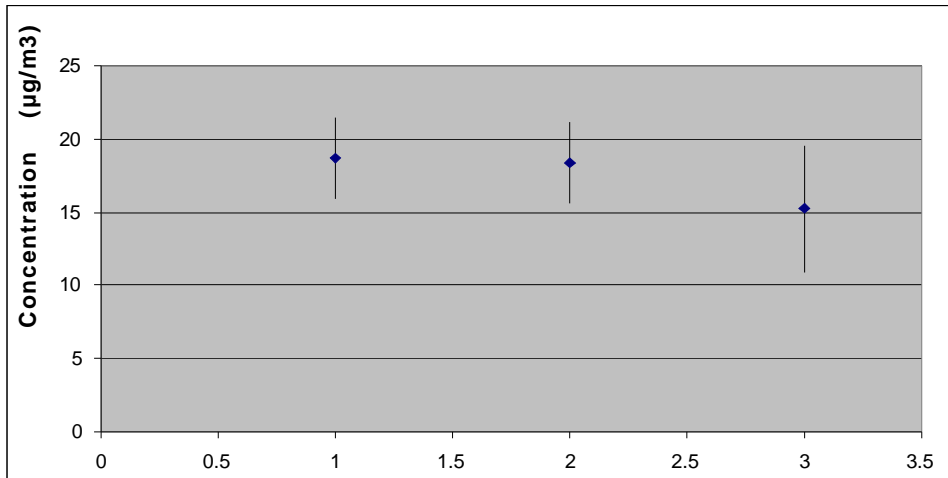
- Valeurs de la masse du blanc et de son incertitude égales à zéro.
- Valeur de la masse du blanc égale à la limite de détection et incertitude égale à 50% de la valeur du blanc.
- Valeur de la masse du blanc égale à la valeur maximum de blanc issu des campagnes de 2004 à 2006 et incertitude à 50% de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

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

**Tableau 2 : Récapitulatif des concentrations testées.**

Points	Nature du blanc	Formule utilisée	$m_{Blanc}$ (ng)	$u(m_{Blanc})$ (ng)	$C_{Blanc}$ (g/g)	$u(C_{Blanc})$ (g/g)	$C_{std}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$U(C_{std})$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
1	Pas de blanc	a	0	0	0	0	18,67	2,78
2	Blanc = Limite de détection	b	5,83	2,92	$5,83 \cdot 10^{-9}$	$2,92 \cdot 10^{-9}$	18,36	2,78
3	Blanc = valeur maximum obtenue sur 6 campagnes	b	21,7	10,9	$2,17 \cdot 10^{-8}$	$1,08 \cdot 10^{-8}$	15,25	4,35

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



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

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



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

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

Ces échantillonneurs passifs ont été ensuite analysés par différents laboratoires.

Les résultats d'analyse obtenus par l'EMD sur 6 échantillonneurs passifs sont présentés dans le tableau 3.

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

Condition et dates de l'essai	Durée d'exposition (jour)	Vitesse d'air (m.s <sup>-1</sup> )	Température (°C)	Humidité relative (%)	Concentration (µg.m <sup>-3</sup> )	Débits d'échantillonnage (cm <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )	Débits moyens d'échantillonnage et écarts-types associés (cm <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )
Novembre 2002	14	1	9	30	43,5	51,9 53,8 58,2 52,0 58,6 53,1	54,6 ± 3,0 (soit 5,5 %)
Novembre 2002	7	2,8	25	75	76,8	88,3 83,7 100,6 103,7 86,1 86,4	91,4 ± 8,5 (soit 9,3 %)

L'incertitude-type relative sur le débit d'échantillonnage est une combinaison de l'incertitude de répétabilité et de celle due aux facteurs environnementaux (température, humidité et niveau de concentration) et est calculée par la formule suivante :

$$\frac{u^2(D_{Ech})}{D_{Ech}^2} = \frac{u^2(D)}{D^2} + \frac{u^2(X_{Environnement})}{X_{Environnement}^2} = \frac{u^2(D)}{D^2} + \frac{(x_{ij} - y_{ij})^2}{12} \times \left(\frac{100}{D}\right)^2 \quad (21)$$

Avec :

- $u(D_{Ech})$  l'incertitude-type composée sur le débit d'échantillonnage,
- $D_{Ech}$  le débit d'échantillonnage,
- $u(D)$  l'incertitude-type de répétabilité sur le débit d'échantillonnage de référence,
- $D$  le débit d'échantillonnage de référence (72,8 cm<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>),
- $u(X_{Environnement})$  l'incertitude-type sur le facteur de correction lié à l'environnement comprenant l'effet température, hygrométrie, vitesse d'air, interférents et de moyennage,
- $X_{Environnement}$  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 (cm<sup>3</sup>/min),
- $y_{ij}$  le débit d'échantillonnage moyen minimal obtenu pour l'ensemble des essais (cm<sup>3</sup>/min).

Le tableau 4 présente la valeur de l'incertitude-type relative sur le facteur de correction lié à l'environnement.

Débit d'échantillonnage moyen maximal $x_{ij}$ (cm <sup>3</sup> /h)	Débit d'échantillonnage moyen minimal $y_{ij}$ (cm <sup>3</sup> /h)	Incertitude-type relative sur le débit d'échantillonnage due aux facteurs environnementaux (%)
91,4	54,6	14,6

**Tableau 4 : Incertitude-type sur le débit d'échantillonnage due aux facteurs environnementaux**

En tenant compte des valeurs numériques des incertitudes-types, la formule (21) devient :

$$\frac{u^2(D_{Ech})}{D_{Ech}^2} = \frac{u^2(D)}{D^2} + \frac{(x_{ij} - y_{ij})^2}{12} \times \left(\frac{100}{D}\right)^2 = (9,2)^2 + (14,6)^2 = 297,8$$

Soit

$$\frac{u(D_{Ech})}{D_{Ech}} = 17,3\%$$

## Annexe C Application numérique (données AASQA)

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

Les calculs sont basés :

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

### C.1 Matériels

Le matériel utilisé est le suivant :

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

### C.2 Fabrication de la solution mère

#### C.2.1 Mode opératoire

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

#### C.2.2 Modèle mathématique

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

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

Avec :

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

L'application de la loi de propagation des incertitudes à l'équation (19), conduit à :

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

Avec :

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

### C.2.3 Détermination des variances

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

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

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

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

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

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

Avec :

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

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

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

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

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

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

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

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

Avec :

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

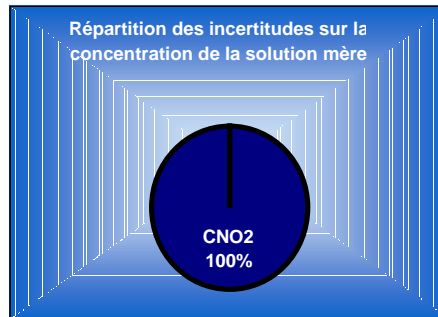
## C.2.4 Application numérique

## Fabrication de la solution mère

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

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

**$C_{mère}$  (g/g)      5.02E-05**



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

### C.3 Fabrication de la solution fille

#### C.3.1 Mode opératoire

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

#### C.3.2 Modèle mathématique

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

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

Avec :

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

L'application de la loi de propagation des incertitudes à l'équation (23), conduit à :

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

Avec :

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

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

### C.3.3 Détermination des variances

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

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

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

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

Avec

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

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

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

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

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

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

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

Avec :

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

### C.3.4 Application numérique

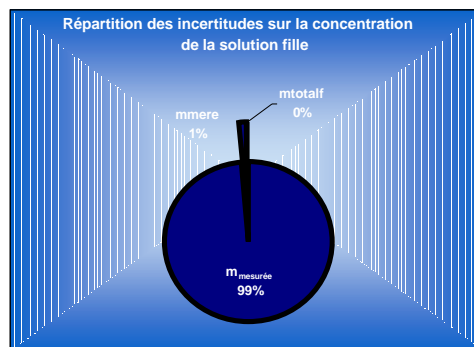


## Fabrication de la solution fille 1

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

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

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



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

#### **C.4 Estimation des incertitudes sur la masse mesurée de NO<sub>2</sub>, sur la concentration massique de NO<sub>2</sub> mesurée par spectrophotométrie et sur la concentration massique de NO<sub>2</sub> aux conditions standards**

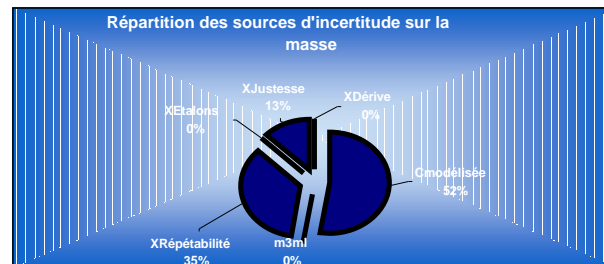
Les incertitudes sur la masse mesurée de NO<sub>2</sub>, sur la concentration massique de NO<sub>2</sub> mesurée par spectrophotométrie et sur la concentration massique de NO<sub>2</sub> aux conditions standards ont été estimées dans les tableaux ci-après sur un cas concret.

## Calcul de l'incertitude-type sur la masse mesurée de NO 2

$$m_{\text{mesurée}} = C_{\text{modélisée}} \times m_{3ml} \times X_{\text{Répétabilité}} \times X_{\text{Etalon}} \times X_{\text{Justesse}} \times X_{\text{Dérive}} \times X_{\text{Stabilité}}$$

Grandeur d'entrée $X_i$ du modèle mathématique	Valeur de $X_i$	Unité de $X_i$	Contributions à $u(X_i)$	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 %)
$C_{\text{modélisée}}$	1.15E-07	g/g	Influence de la linéarité sur la masse analysée	0.0569 g/g	Données AASQA	5.69E-02	5.69E-02	3.23E-03	53
$m_{3ml}$	3.0926	g	Masse de la solution colorimétrique	0.0001 g	Données AASQA	6.50E-05	2.10E-05	4.42E-10	0
$X_{\text{Répétabilité}}$	1	-	Répétabilité de la méthode d'analyse	0.0461 -	Données AASQA	4.61E-02	4.61E-02	2.13E-03	35
$X_{\text{Etalons}}$	1	-	Influence des étalons liquides préparés par gravimétrie	0.0029 -	Données AASQA	2.91E-03	2.91E-03	8.46E-06	0
$X_{\text{Justesse}}$	1	-	Influence due à la justesse	0.0280	Données JRC (Réf [5] de la biblio, p18, résultats EMD)	2.80E-02	2.80E-02	7.84E-04	13
$X_{\text{Dérive}}$	1	-	Dérive entre deux étalonnages	NE -	Non évalué				
$X_{\text{Stabilité}}$	1	-	Effet de stabilité des étalons	-	Guide Ademe				

$m_{\text{mesurée}}$  (g) 3.55E-07



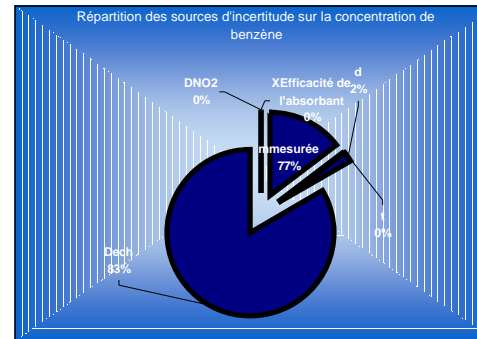
Somme	0.0062
Incertitude-type relative	0.0784
Incertitude-type (g)	2.78E-08
U (k=2) (g)	5.56E-08

## Calcul d'incertitude sur la concentration massique de NO<sub>2</sub> mesurée par spectrophotométrie

$$C_{Brute} = \frac{m_{mesurée}}{t \times d} \times \frac{1}{D_{Ech}} \times X_{Efficacité\ de\ l'absorbant}$$

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	Type d'incertitude-type	Loi de distribution	u(Xi)/Xi	(u(Xi)/Xi) <sup>2</sup>	Contribution à l'incertitude-type (en %)
$m_{mesurée}$	3.55E-07	g	Masse	2.78E-08 g	Données AASQA	A		7.84	61.5	15
$t$	264	h	Temps de prélèvement	- min	Données AASQA	A		-	-	-
$d$	1	-	Efficacité de désorption	5 %	Guide Ademe	B	U	2.89	8.3	2
$D_{ech}$	7.28E-05	m <sup>3</sup> /min	Répétabilité	8.5 m <sup>3</sup> /min	Données JRC (Réf [5][7] de la biblio)	A		11.68	349.5	83
			Conditions environnementales	14.6 %		A		14.60		
$X_{Efficacité\ de\ l'absorbant}$	1	-	Facteur de correction lié à l'efficacité de l'adsorbant	NE -	Non évalué	-	-	-	-	-

**C<sub>brute</sub> (µg/m<sup>3</sup>) 18.45**



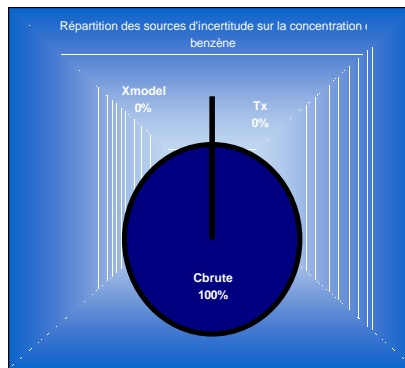
Somme	419.3467
u	20.4780
U(k=2) (%)	41.0
U(k=2) (µg/m <sup>3</sup> )	7.56

## Calcul d'incertitude sur la concentration massique de $\text{NO}_x$ conditions standards

$$C_{std} = C_{Brute} \times \frac{(294,1)^{3/2}}{T_x^{1/2} \times 293} \times X_{Model}$$

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 $u(X)$	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 %)
$C_{brute}$	1.84E+01	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Concentration brute	3.78 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Tableau concentration brute	A		3.78	1.026	3.875E+00	15.0	100
$T_x$	281.55	K	Température moyenne de prélèvement	1 K	Données AASQA	A		1.00	-3.36E-02	-3.361E-02	0.0	0
$X_{model}$	1	-	Facteur de correction lié au modèle théorique de Hirschelder	NE	Non évalué	-						

**$C_{std} (\mu\text{g}/\text{m}^3)$  18.92**



Somme	15.02
u	3.88
U(k=2) ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	7.75
U(k=2) (%)	41.0

## Annexe D BIBLIOGRAPHIE

[1] Guide "Echantillonneurs passifs pour le dioxyde d'azote" co-édité par l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME), le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) et la Fédération ATMO regroupant les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) (2002)

[2] NF X 43-009 "Teneur de l'air atmosphérique en dioxyde d'azote (Méthode de Griess-Saltzman)" (1973)

[3] NF X 43-015 "Teneur de l'air atmosphérique en dioxyde d'azote : Méthode de dosage par piégeage sur filtre imprégné de triéthanolamine" (1976)

[4] Response of a Palmes tube at various fluctuations of concentration in ambient air, H. Plaisance, Journal of Environmental Monitoring, 38 (2004) 6115–6120

[5] Exercices d'intercomparaison pour la mesure du dioxyde d'azote dans l'air ambiant par tubes à diffusion, JRC, Gerboles M, Buzica D, Amantini L, 2003

[6] Feasibility study of preparation and certification of reference material for nitrogen dioxide and sulfur dioxide in diffusive samplers, Gerboles M, Buzica D, Amantini L, Lagler F, Hafkenscheid T, Journal of Environmental Monitoring, 8 (1): 174-182 JAN 2006

[7] Laboratory and field inter-comparisons of NO<sub>2</sub> diffusive samplers, Buzica D, Gerboles M, Amantini L, JRC