



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 Générale de l'énergie et du climat du Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable et de l'Aménagement du Territoire sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique aux AASQA.

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

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

DIVISION Métrologie chimique et biomédical

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

**Béatrice LALERE
Tatiana MACE**

Convention : 0001189

Novembre 2008

ECOLE DES MINES DE DOUAI

DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

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

**Hervé PLAISANCE
Nadine LOCOGE**

Convention : 0001190

Novembre 2008

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

DIRECTION DES RISQUES CHRONIQUES

Unités

**Chimie, métrologie, essais
et Sources et Emissions**

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

**Laura CHIAPPINI
Cécile RAVENTOS**

**Programme LCSQA 2008
DRC-08-94269-16455A**

Novembre 2008

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 tube à diffusion suivis d'une désorption thermique et d'une analyse chromatographique en phase gazeuse

Projet de Janvier 2008

Version 11

Ce document comporte 88 pages (hors couverture).

JANVIER 2008

Table des matières

TABLE DES MATIERES	2
1 VERIFICATION DES PERFORMANCES TECHNIQUES	4
2 DEFINITIONS	4
3 DESCRIPTION DE LA METHODE DE MESURE	4
4 DEFINITION DU MESURANDE	5
5 ANALYSE DU PROCESSUS DE MESURE : METHODE DES « 5 M » - RECHERCHE DES CAUSES D'ERREURS.....	5
6 MODELE MATHEMATIQUE POUR LA DETERMINATION DE LA CONCENTRATION DE BENZENE.....	8
7 DETERMINATION DES INCERTITUDES-TYPES RELATIVES	12
8 CALCUL DES INCERTITUDES-TYPES COMPOSEES.....	18
9 EXPRESSION FINALE DU RESULTAT.....	22
ANNEXE A CRITERES DE PERFORMANCE.....	23
ANNEXE B INFLUENCE DE LA MASSE DES BLANCS SUR LES ECHANTILLONNEURS PERKIN-ELMER ET RADIELLO (CODE 145)	24
ANNEXE C CONSERVATION DES ECHANTILLONNEURS PASSIFS RADIELLO (CODE 145) ET PERKIN-ELMER APRES PRELEVEMENT	26
ANNEXE D INCERTITUDE SUR LE DEBIT D'ECHANTILLONNAGE MODELISE DANS LE CAS DES TUBES RADIELLO ET POUR UNE DUREE DE PRELEVEMENT DE 7 JOURS.....	28
ANNEXE E EXEMPLES DE FABRICATION DES ETALONS SUR ECHANTILLONNEURS	31
ANNEXE F EFFICACITE DE DESORPTION ET ESTIMATION DE SON INCERTITUDE.....	66
ANNEXE G INFLUENCE DU NIVEAU DE CONCENTRATION ET DES PARAMETRES METEOROLOGIQUES (TEMPERATURE ET HUMIDITE) SUR LE DEBIT D'ECHANTILLONNAGE DES TUBES RADIELLO ET PERKIN ELMER POUR UNE DUREE DE PRELEVEMENT DE 14 JOURS	75
ANNEXE H INCERTITUDE-TYPE RELATIVE LIEE A L'EFFICACITE D'ADSORPTION	78
ANNEXE I EXEMPLE D'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE DANS LE CAS DES ECHANTILLONNEURS RADIELLO ET POUR UNE DUREE DE PRELEVEMENT DE 7 JOURS.....	80
ANNEXE J EXEMPLE D'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE DANS LE CAS DES ECHANTILLONNEURS RADIELLO ET POUR UNE DUREE DE PRELEVEMENT DE 14 JOURS.....	83
ANNEXE K EXEMPLE D'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE DANS LE CAS DES ECHANTILLONNEURS PERKIN-ELMER ET POUR UNE DUREE DE PRELEVEMENT DE 14 JOURS	86
ANNEXE L BIBLIOGRAPHIE	89

Avertissement

L'objectif du guide est de donner une méthodologie d'estimation de l'incertitude associée à un résultat de mesure de benzène obtenu par la méthode manuelle du tube à diffusion. L'incertitude est évaluée en appliquant le Guide pour l'expression de l'Incertainitude de Mesure (GUM, NF ENV 13005) et en se basant sur les principes énoncés dans la norme européenne NF EN 14662-4 : 2005 (Qualité de l'air ambiant – Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en benzène – Partie 4 : Prélèvement par diffusion suivi d'une désorption thermique et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse).

En annexes I, J et K sont donnés des exemples d'estimation d'incertitudes, pour des tubes à diffusion Radiello et pour des tubes à diffusion Perkin Elmer à la valeur limite annuelle. L'objectif est de montrer de façon concrète comment mener le calcul et appliquer les équations données dans le corps du texte. Pour certaines caractéristiques de performances, les valeurs appliquées dans les exemples sont issues d'essais réalisés en laboratoire, pour d'autres, ce sont celles données dans la norme européenne.

Les résultats des calculs ne doivent par conséquent pas être considérés comme une évaluation de la méthode de mesure pour les deux supports de prélèvements qui font l'objet des exemples. Une évaluation de la méthode de mesure impliquerait en effet de réaliser davantage d'essais, en particulier des essais sur site.

De plus, certains paramètres, notamment des paramètres analytiques (linéarité, efficacité de désorption...), sont spécifiques aux procédures mises en œuvre par chacun des laboratoires qui doivent de ce fait les déterminer pour leurs conditions propres.

Par ailleurs, il est important de noter que le présent guide décrit le calcul d'incertitude basé sur les principes énoncés dans la norme européenne NF EN 14662-4 : 2005, appliqué aux tubes passifs. Le calcul tel qu'il est réalisé dans ce document conduit à l'estimation de l'incertitude sur la mesure de benzène par tubes passifs uniquement et non à une incertitude de mesure sur la concentration en benzène par tubes passifs par rapport à une méthode de référence.

En effet, pour pouvoir estimer cette incertitude de mesure, il faudrait pouvoir tenir compte d'un biais éventuel de la méthode de mesure du benzène par tubes passifs par rapport à une méthode de référence.

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.

Par ailleurs, il est important de préciser que les mesurages de benzène par la méthode manuelle du tube à diffusion nécessitent de connaître le débit d'échantillonnage qui peut être :

- Soit une valeur constante ;
- Soit un débit modélisé en fonction de certains paramètres ;

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, il convient de réaliser un point de contrôle 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.
- La séparation chromatographique des composés doit être optimisée afin que le facteur de résolution entre deux pics successifs soit supérieur 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, lors des analyses chromatographiques, sur l'utilisation d'étalons 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 thermodésorbeur (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 (CPG) 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.

Par ailleurs, les mesurages de benzène par la méthode manuelle du tube à diffusion nécessitent de connaître le débit d'échantillonnage.

Dans le cas particulier des échantillonneurs Radiello, l'incertitude de mesure sur les concentrations de benzène a été estimée en prenant 2 exemples de débit d'échantillonnage, qui sont les suivants :

- L'exemple d'un débit d'échantillonnage modélisé, à partir de données déterminées expérimentalement par l'Ecole des Mines de Douai, pour une durée de prélèvement de 7 jours [1],
- L'exemple d'un débit d'échantillonnage constant de 23,7 ml/min à 5 µg/m³ dans les conditions standard (293 K et 101,325 kPa), correspondant à celui déterminé expérimentalement par l'Ecole des Mines de Douai, pour une durée de prélèvement de 14 jours [1].

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 standard (293 K et 101,325 kPa).

NOTE 1 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 2 Les critères de performance des échantillonneurs passifs à prendre en compte sont listés en annexe A. Il est également indiqué à qui incombe la détermination de chaque caractéristique (organisme de prélèvement, laboratoire d'analyse, organisme évaluateur).

NOTE 3 Il est recommandé d'utiliser les échantillonneurs passifs Radiello pour une durée de prélèvement de 7 jours, entre 10 et 30°C et pour une gamme de concentration inférieure à 10 µg/m³ liée à la stabilité du débit d'échantillonnage constaté expérimentalement [2].

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

La technique des « 5 M », décrite au chapitre 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 (thermodésorbeur associé à la chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse ou à un détecteur à ionisation de flamme : TD/CPG-MS ou TD/CPG-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 standard
- Après prélèvement :
 - Transport : risque de perte et de contamination...
 - Stockage : manque de stabilité de l'échantillonneur, risque de contamination...
- Lors de l'analyse de l'échantillon :
 - Linéarité
 - Répétabilité
 - 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.

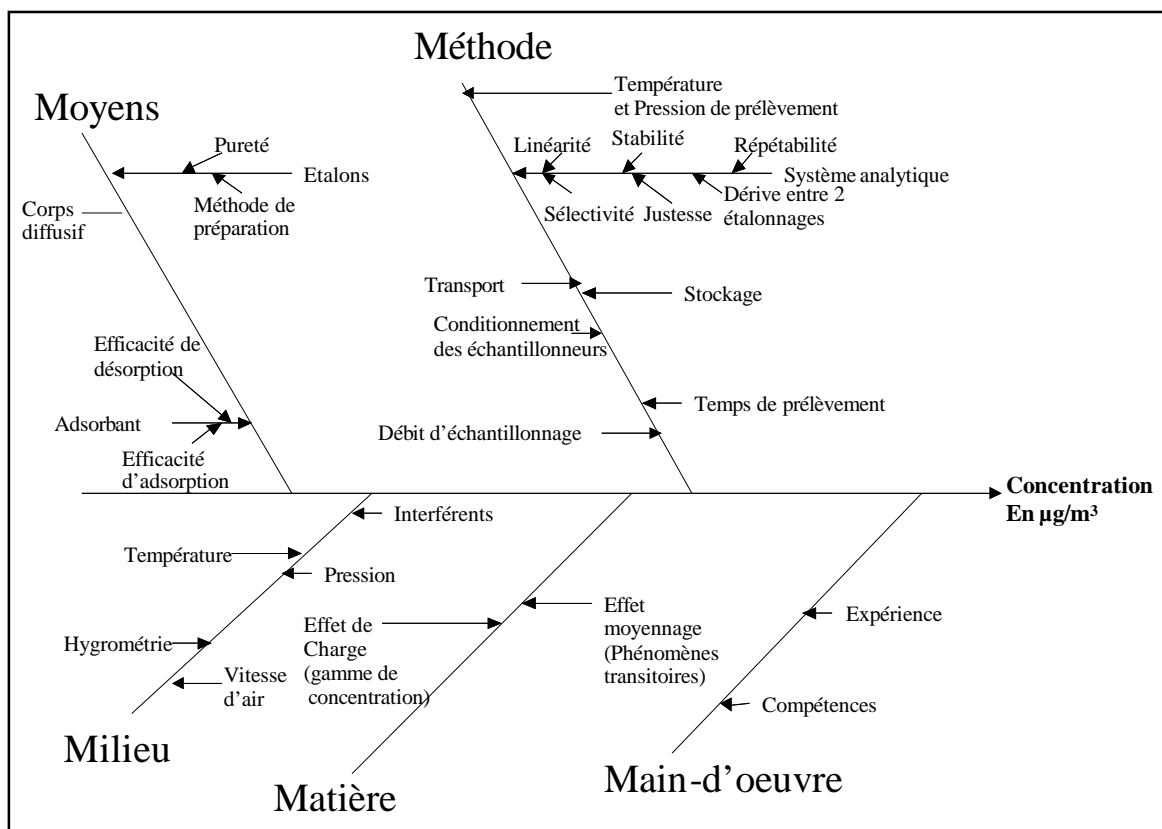


Figure 1 : Diagramme des 5M

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 pour la détermination de la concentration de benzène

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 :

$$C_m = \frac{m_{meas} - m_{blc}}{U \times t \times D} \times \frac{101,3}{P_{atm}} \times \frac{T}{293} \times 10^6 \quad (1)$$

Avec :

- C_m la concentration massique en benzène aux conditions standard de température et de pression ($\mu\text{g}/\text{m}^3$),
- m_{meas} la masse de benzène mesurée par chromatographie en phase gazeuse (μg),

- m_{blc} la masse de benzène résiduelle sur un échantillonneur témoin (sans qu'il y ait eu prélèvement) (μg),
- U le débit d'échantillonnage aux conditions réelles de température et de pression du site (\bar{T} , \bar{P}_{atm}) (ml/min),
- t le temps de prélèvement (min),
- D l'efficacité de désorption (%),
- \bar{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_{blc}) a fait l'objet de remarques particulières résumées ci-après :

- Pour les échantillonneurs de marque Perkin Elmer, la norme européenne EN 14662-4 : 2005 fixe un critère de performance sur le blanc égal à 2 ng, soit 2 % de la masse adsorbée sur une période d'exposition de 14 jours pour une concentration du niveau de la valeur limite annuelle ($5 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Des essais réalisés par l'INERIS confirment ce critère de performance (cf. Annexe B). Pour cette valeur de blanc, la norme ne prévoit pas sa prise en compte dans le calcul de la concentration.
- De plus, des essais ont montré que des échantillonneurs conditionnés pouvaient être conservés jusqu'à 28 jours avant exposition pour les tubes Radiello et au moins 28 jours pour les tubes Perkin-Elmer, à 4°C ou à température ambiante, sans évolution significative de la masse du blanc (cf. Annexe C).
- Enfin, pour des échantillonneurs de marque Radiello, l'annexe B montre qu'il n'existe pas de différence significative entre les incertitudes élargies obtenues en prenant en compte une valeur de masse de blanc égale à zéro et une valeur de masse de blanc maximale admissible de 25 ng pour des concentrations de benzène de 2 et $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

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

$$C_m = \frac{m_{meas}}{U \times t \times D} \times \frac{101,3}{\bar{P}_{atm}} \times \frac{\bar{T}}{293} \times 10^6 \quad (2)$$

Chaque composante de l'équation (2) (m_{meas} , U ...) 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.

NOTE Dans le cas où l'efficacité de désorption est supérieure à 98 %, elle est considérée comme égale à 1 dans l'équation (2).

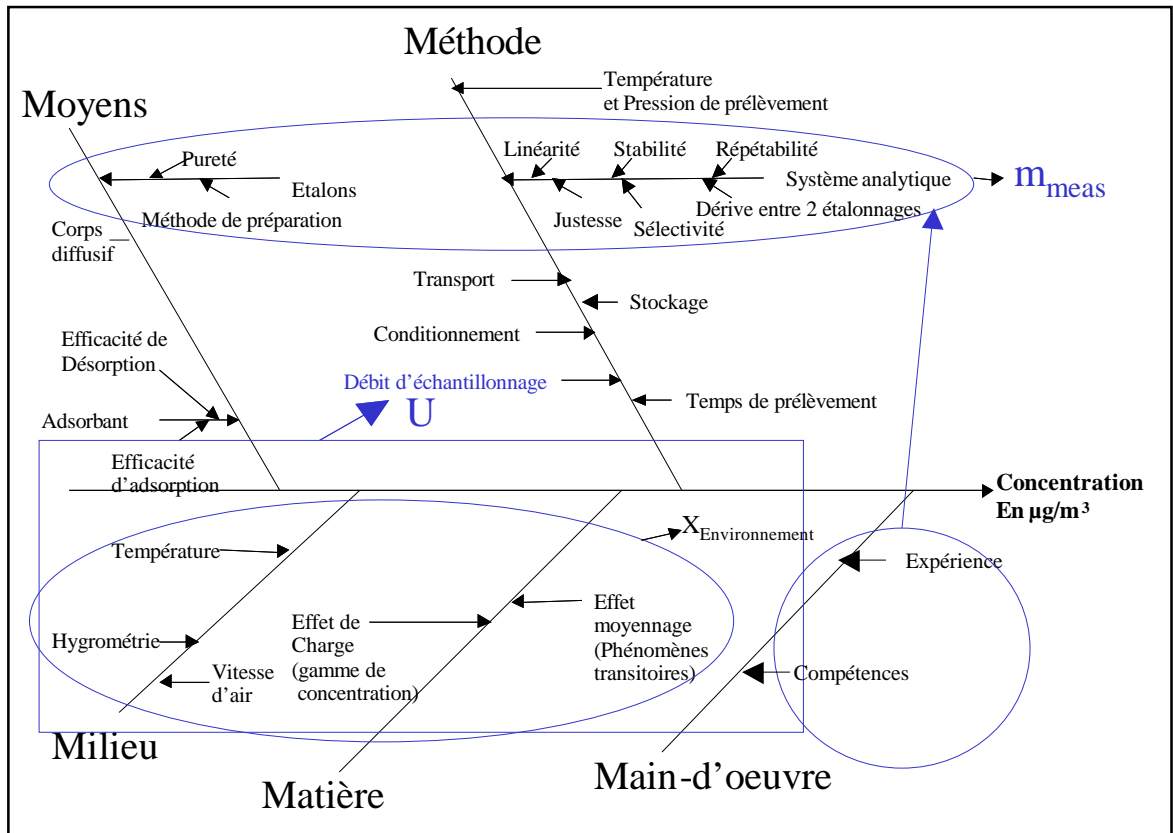


Figure 2 : Diagramme des 5M simplifié

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

6.2 Modèle mathématique utilisé pour la masse mesurée

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

$$m_{meas} = m_{reg} \times X_{sélectivité} \times X_{répétabilité} \times X_{étalons} \times X_{dérive} \times X_{stabilité} \quad (3)$$

Avec :

- m_{meas} la masse de benzène mesurée par chromatographie en phase gazeuse (μg),
- m_{reg} la masse déduite de la courbe d'étalonnage (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 le débit d'échantillonnage constant

Dans le cas des tubes à diffusion Radiello et Perkin-Elmer et pour une durée de prélèvement de 14 jours, le débit d'échantillonnage est considéré comme constant.

Le modèle mathématique utilisé pour calculer ce **débit d'échantillonnage constant (U)** est le suivant :

$$U = U_{labo} \times X_{Efficacité\ d'adsorption} \times X_{Environnement} \times X_{Corps\ diffusif} \quad (4)$$

Avec :

- U le débit d'échantillonnage constant (ml/min),
- U_{labo} le débit d'échantillonnage évalué en laboratoire (ml/min),
- $X_{Efficacité\ d'adsorption}$ le facteur de correction lié à l'efficacité d'adsorption,
- $X_{Environnement}$ le facteur de correction lié à l'environnement comprenant l'effet température, hygrométrie, vitesse d'air, interférents et de moyennage (phénomènes transitoires, rétrodiffusion...),
- $X_{Corps\ diffusif}$ 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.

NOTE Il convient d'appliquer ce débit au-delà d'une durée d'exposition de 11520 minutes, qui correspond à 8 jours d'exposition.

6.4 Modèle mathématique utilisé pour le débit d'échantillonnage modélisé dans le cas des échantillonneurs Radiello et pour une durée de prélèvement de 7 jours

Dans le cas des tubes Radiello et pour une durée de prélèvement de 7 jours, le débit d'échantillonnage est calculé en utilisant un modèle mathématique, déterminé à partir de données obtenues expérimentalement par l'Ecole des Mines de Douai (cf. annexe D).

Ce **débit d'échantillonnage modélisé (U)** est fonction de la température moyenne de prélèvement et a pour expression :

$$U = 31,4 - 0,18 \times (\bar{T} - 273) \quad (5)$$

Avec :

- U le débit d'échantillonnage modélisé (ml/min),
- \bar{T} la température moyenne lors du prélèvement (K).

Ce débit d'échantillonnage modélisé est à appliquer dans une gamme de concentrations en benzène allant jusqu'à 10 µg/m³.

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_{reg}), 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_{reg})

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

$$w_F = \frac{u(m_{reg})}{m_{reg}} = \left| \frac{m_{reg} - m_{cs}}{m_{cs}} \right|_{MAX} \times \frac{1}{\sqrt{3}} \quad (6)$$

Avec :

- w_F l'incertitude-type relative de linéarité,
- $u(m_{reg})$ l'incertitude-type de linéarité (µg),
- m_{reg} la masse de benzène calculée à partir de la courbe d'étalonnage (µg),
- m_{cs} la masse de benzène présent dans l'étalon (µg).

NOTE Si plusieurs mesures sont réalisées pour un même niveau de concentration, il convient de prendre la moyenne de ces mesures pour calculer l'incertitude-type de linéarité.

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

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

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

$$R = \frac{\Delta t_r}{0,85 \times (h_b + h_i)} \quad (7)$$

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 µg/m³ (cf. norme européenne EN 14662-4 : 2005).

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 interférent potentiel sur le mesurage de benzène.

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

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

$$w_{\text{Anal}} = \frac{u(X_{\text{Répétabilité}})}{X_{\text{Répétabilité}}} = \frac{1}{X_{\text{Répétabilité}}} \times \frac{s(m_D)}{m_D} = \frac{s(m_D)}{m_D} \quad (8)$$

Avec :

- w_{Anal} l'incertitude-type relative de répétabilité de l'analyse,
- $u(X_{\text{Répétabilité}})$ l'incertitude-type de répétabilité de l'analyse (µg),
- $X_{\text{répétabilité}}$ le facteur de correction de répétabilité qui est égal à 1 (µg),
- $s(m_D)$ l'écart-type de répétabilité des mesures (µg),
- m_D la masse de benzène mesurée (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 absolue due aux étalons $u(m_{\text{CS}})$.

De ce fait, l'incertitude-type absolue 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.

L'incertitude-type relative due aux étalons est ensuite calculée à partir de l'incertitude-type absolue de la façon suivante :

$$\frac{u^2(X_{\text{étalons}})}{X_{\text{étalons}}^2} = \frac{u(m_{\text{CS}})^2}{n \times m_{\text{CS}}^2} \quad (9)$$

Avec :

- $u(X_{\text{étalons}})$ l'incertitude-type sur le facteur de correction lié aux étalons (µg),
- $X_{\text{étalons}}$ le facteur de correction lié aux étalons (µg),
- $u(m_{\text{CS}})$ l'incertitude-type sur la masse de benzène présent dans l'étalon (µg),

- m_{CS} la masse de benzène présent dans l'étalon (μg),
- n le nombre d'étalons de sources différents utilisés pour établir la droite d'étalonnage (n est égal à 1 si la courbe d'étalonnage a été établie à partir d'une même solution mère ou d'un même mélange gazeux).

Il est recommandé de prendre $\frac{u(m_{CS})}{m_{CS}}$ égal à l'incertitude relative la plus élevée des incertitudes relatives calculées pour chaque niveau de concentration.

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

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

L'incertitude-type relative w_d due à la dérive entre deux étalonnages qui doit être inférieure ou égale à 5 % selon la norme européenne NF EN 14662-4 : 2005 peut être évaluée :

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

$$w_d = \frac{|r_n - r_{n-1}|}{\sqrt{3} \left(\frac{r_n + r_{n-1}}{2} \right)} \quad (10)$$

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) :

$$w_d = \frac{u(X_{Dérive})}{X_{Dérive}} = \frac{1}{X_{Dérive}} \times \left[\frac{EMT}{\sqrt{3} \times 100} \right] = \frac{EMT}{\sqrt{3} \times 100} \quad (11)$$

Avec :

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

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

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

$$w_{Stabilité} = \frac{u(X_{stabilité})}{X_{stabilité}} \quad (12)$$

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.

Des essais réalisés par l'EMD et l'INERIS (cf. Annexe C) montrent que les tubes Radiello peuvent être conservés jusqu'à 28 jours et les tubes Perkin-Elmer jusqu'à 2 mois 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 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.

7.3 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.

L'incertitude-type relative due à l'efficacité de désorption est évaluée de la façon suivante :

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

Avec :

- $u(D)$ l'incertitude-type sur l'efficacité 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 de benzène mesurées pour le matériau de référence certifié (μg),
- m_{crm} la masse du matériau de référence certifié (μg),
- m_D la masse de benzène mesurée pour le matériau de référence certifié (μg).

NOTE 1 Dans la norme européenne NF EN 14662-4 : 2005, la variance des masses déterminées pour le matériau de référence certifié ($s^2(m_D)$) est divisée par le nombre de mesures (n). Cependant, les valeurs n'étant pas indépendantes, cette variance n'a pas à être divisée par n dans le présent document.

NOTE 2 Ces essais permettent également d'évaluer la justesse de la méthode d'analyse.

NOTE 3 Par rapport à la norme européenne NF EN 14662-4 : 2005, une incertitude liée à l'écart entre la masse certifiée et celle mesurée pour le matériau de référence a été rajoutée pour tenir compte d'un éventuel biais sur la mesure (justesse de la méthode d'analyse).

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 F.

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

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

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

Avec :

- $w_{\overline{P}}$ 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),
- $u_{\text{Etalonnage}}$ 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 1 Dans le cas où un capteur de pression spécifique au prélèvement n'est pas disponible, une incertitude-type due à la représentativité du mesurage de la pression pourra être ajoutée : cette composante prend en compte l'écart de pression entre le site de prélèvement et le site de mesure de la pression. En première approximation, les incertitudes-types dues à la représentativité du mesurage de la pression pourront être négligées.

NOTE 2 L'incertitude d'étalonnage du capteur de pression est en général négligeable par rapport à l'incertitude liée à la variation de pression atmosphérique pendant la durée d'exposition

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

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

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

Avec :

- $w_{\bar{T}}$ 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 un capteur de température spécifique au prélèvement n'est pas disponible, une incertitude-type due à la représentativité du mesurage de la température pourra être ajoutée : cette composante prend en compte l'écart de température entre le site de prélèvement et le site de mesure de la température. En première approximation, les incertitudes-types dues à la représentativité du mesurage de la température pourront être négligées.

7.6 Incertitude-type relative sur le débit d'échantillonnage constant (U)

7.6.1 Pour les tubes Radiello

Dans le cas des échantillonneurs Radiello et pour une durée de prélèvement de 14 jours, le débit d'échantillonnage est considéré comme constant et a été déterminé expérimentalement par l'Ecole des Mines de Douai : sa valeur est égale à 23,7 ml/min [2].

7.6.1.1 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 G) et conduit à une valeur de 1,0 ml/min.

7.6.1.2 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 G et conduit à une incertitude-type relative de 25,8 % pour un débit constant de 23,7 ml/min.

7.6.1.3 Incertitude-type relative due à l'efficacité d'adsorption ($X_{\text{Efficacité d'adsorption}}$)

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

7.6.1.4 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.

7.6.2 Pour les tubes Perkin Elmer

Dans le cas des échantillonneurs Perkin-Elmer et pour une durée de prélèvement de 14 jours, le débit d'échantillonnage considéré comme constant est égal à 0,63 ml/min dans le cas du Carbopack B.

7.6.2.1 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'INERIS (cf. Annexe G) et conduit à une valeur de 0,04 ml/min.

7.6.2.2 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 G et conduit à une incertitude-type relative de 13 % pour un débit constant de 0,63 ml/min.

7.6.2.3 Incertitude-type relative due à l'efficacité d'adsorption ($X_{\text{Efficacité d'adsorption}}$)

L'incertitude-type relative due à l'efficacité d'adsorption n'est pas prise en compte, car elle est non significative.

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

Sans objet, car les tubes Perkin Elmer n'ont pas de corps diffusif.

7.7 Incertitude-type relative sur le débit d'échantillonnage modélisé dans le cas des échantillonneurs Radiello et pour une durée de prélèvement de 7 jours (U)

Dans le cas des échantillonneurs Radiello et pour une durée de prélèvement de 7 jours, l'incertitude-type sur le débit d'échantillonnage modélisé est estimée comme indiqué dans le paragraphe 8.4.

Ce débit d'échantillonnage modélisé est à appliquer dans une gamme de concentrations en benzène allant jusqu'à 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

8 Calcul des incertitudes-types composées

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

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

$$C_m = \frac{m_{\text{meas}}}{U \times t \times D} \times \frac{101,3}{P_{\text{atm}}} \times \frac{\bar{T}}{293} \times 10^6$$

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

$$\begin{aligned} \frac{u^2(C_m)}{C_m^2} &= \frac{u^2(m_{\text{meas}})}{m_{\text{meas}}^2} + \frac{u^2(U)}{U^2} + \frac{u^2(t)}{t^2} + \frac{u^2(D)}{D^2} + \frac{u^2(\overline{P_{\text{atm}}})}{(\overline{P_{\text{atm}}})^2} + \frac{u^2(\overline{T})}{\overline{T}^2} \\ &= \frac{u^2(m_{\text{meas}})}{m_{\text{meas}}^2} + \frac{u^2(U)}{U^2} + \frac{u^2(t)}{t^2} + \frac{u^2(D)}{D^2} + w_P^2 + w_T^2 \end{aligned} \quad (16)$$

Avec :

- $u(C_m)$ l'incertitude-type composée sur la concentration massique en benzène aux conditions standard de température et de pression,

- C_m la concentration massique en benzène aux conditions standard de température et de pression,
- $u(m_{meas})$ l'incertitude-type sur la masse de benzène mesurée par chromatographie en phase gazeuse,
- m_{meas} la masse de benzène mesurée par chromatographie en phase gazeuse,
- $u(U)$ l'incertitude-type sur le débit d'échantillonnage aux conditions réelles de température et pression du site (\bar{T} , \bar{P}_{atm}),
- U le débit d'échantillonnage aux conditions réelles de température et pression du site (\bar{T} , \bar{P}_{atm}),
- $u(t)$ 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,
- $u(\bar{P}_{atm})$ l'incertitude-type sur la pression moyenne (kPa),
- \bar{P}_{atm} la moyenne des valeurs de pression atmosphérique enregistrées durant le prélèvement, sur le site (kPa),
- $u(\bar{T})$ l'incertitude-type sur la température moyenne (K),
- \bar{T} la moyenne des valeurs de température enregistrées durant le prélèvement, sur le site (K),
- $w_{\bar{P}}$ l'incertitude-type relative due à la pression moyenne de prélèvement,
- $w_{\bar{T}}$ l'incertitude-type relative due à la température moyenne de prélèvement.

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

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

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

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

$$m_{meas} = m_{reg} \times X_{sélectivité} \times X_{répétabilité} \times X_{étalons} \times X_{dérive} \times X_{stabilité}$$

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

$$\frac{u^2(m_{meas})}{m_{meas}^2} = \frac{u^2(m_{reg})}{m_{reg}^2} + \frac{u^2(X_{sélectivité})}{X_{sélectivité}^2} + \frac{u^2(X_{répétabilité})}{X_{répétabilité}^2} + \frac{u^2(X_{étalons})}{X_{étalons}^2} + \frac{u^2(X_{dérive})}{X_{dérive}^2} + \frac{u^2(X_{stabilité})}{X_{stabilité}^2} \quad (17)$$

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 $\frac{u^2(m_{meas})}{m_{meas}^2}$ sur la masse mesurée, à savoir :

$$\frac{u^2(m_{meas})}{m_{meas}^2} = w_F^2 + w_{Sélectivité}^2 + w_{Anal}^2 + \frac{u^2(m_{CS})}{m_{CS}^2} + w_d^2 + w_{Stabilité}^2 \quad (18)$$

Avec :

- $u(m_{meas})$ l'incertitude-type sur la masse de benzène mesurée par chromatographie en phase gazeuse,
- m_{meas} la masse de benzène mesurée par chromatographie en phase gazeuse,
- w_F l'incertitude-type relative de linéarité,
- $w_{Sélectivité}$ l'incertitude-type relative due à la sélectivité,
- w_{Anal} l'incertitude-type relative de répétabilité analytique,
- $u(m_{CS})$ l'incertitude-type sur la masse de benzène présent dans l'étalon (μg),
- m_{CS} la masse de benzène présent dans l'étalon (μg),
- 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.

Dans le cas où le laboratoire d'analyse fournit sur le certificat d'analyse la masse de benzène associée à son incertitude, l'équation (16) peut être appliquée directement.

8.3 Incertitude-type composée sur le débit d'échantillonnage constant (U)

Dans le cas des tubes Radiello et Perkin-Elmer et pour une durée de prélèvement de 14 jours, le modèle mathématique utilisé pour calculer le débit d'échantillonnage constant (U) est le suivant (cf. chapitre 6.3) :

$$U = U_{labo} \times X_{Efficacité \ d'adsorption} \times X_{Environnement} \times X_{Corps \ diffusif}$$

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

$$\frac{u^2(U)}{U^2} = \frac{u^2(U_{labo})}{U_{labo}^2} + \frac{u^2(X_{Efficacité \ d'adsorption})}{X_{Efficacité \ d'adsorption}^2} + \frac{u^2(X_{Environnement})}{X_{Environnement}^2} + \frac{u^2(X_{Corps \ diffusif})}{X_{Corps \ diffusif}^2} \quad (19)$$

En reprenant les notations utilisées dans la norme européenne NF EN 14662-4 : 2005, l'équation (19) conduit à l'expression finale de la variance relative $\frac{u^2(U)}{U^2}$ sur le débit d'échantillonnage constant :

$$\frac{u^2(U)}{U^2} = \frac{u^2(U_{labo})}{U_{labo}^2} + w_{Adsorption}^2 + w_c^2 + w_{Corps\ diffusif}^2 \quad (20)$$

Avec :

- $u(U)$ l'incertitude-type composée sur le débit d'échantillonnage constant,
- U le débit d'échantillonnage constant,
- $u(U_{labo})$ l'incertitude-type sur le débit d'échantillonnage évalué en laboratoire,
- U_{labo} le débit d'échantillonnage évalué en laboratoire,
- $w_{Adsorption}$ l'incertitude-type relative due à l'efficacité d'adsorption,
- 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.

8.4 Incertitude-type composée sur le débit d'échantillonnage modélisé dans le cas des échantillonneurs Radiello et pour une durée de prélèvement de 7 jours (U)

Dans le cas des tubes Radiello et pour une durée de prélèvement de 7 jours, le modèle mathématique utilisé pour calculer le débit d'échantillonnage modélisé (U) est le suivant (cf. chapitre 6.4) :

$$U = 31,4 - 0,18 \times (\bar{T} - 273)$$

Ce débit d'échantillonnage modélisé est à appliquer dans une gamme de concentrations en benzène allant jusqu'à 10 µg/m³.

L'incertitude sur le débit d'échantillonnage modélisé est évaluée selon la méthode des moindres carrés (cf. Annexe D) et est donnée par :

$$u^2(U) = s^2 \left(1 + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{T} - T)^2}{\sum (T_i - \bar{T})^2} \right) \quad (21)$$

Avec :

- $u(U)$ l'incertitude-type sur le débit d'échantillonnage modélisé,
- s l'écart-type résiduel du modèle,
- n le nombre de points utilisés pour construire le modèle mathématique,
- \bar{T} la température moyenne à laquelle est réalisé le prélèvement,

- \bar{T} la moyenne des températures utilisées pour construire le modèle mathématique,
- T_i les températures utilisées pour construire le modèle mathématique.

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.

Les incertitudes élargies absolue et relative associées à la concentration de benzène C_m sont calculées comme suit :

$$U(C_m) = k \times \sqrt{u^2(C_m)} = 2 \times \sqrt{u^2(C_m)} \quad (22)$$

$$U_{rel}(C_m) = \frac{U(C_m)}{C_m} \times 100 \quad (23)$$

Avec :

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

En annexe I est donné un exemple d'estimation de l'incertitude dans le cas des tubes à diffusion Radiello et pour une durée de prélèvement de 7 jours.

En annexe J est donné un exemple d'estimation de l'incertitude dans le cas des tubes à diffusion Radiello et pour une durée de prélèvement de 14 jours.

En annexe K est donné un exemple d'estimation de l'incertitude pour les tubes à diffusion Perkin-Elmer et pour une durée de prélèvement de 14 jours.

Annexe A Critères de performance

Contribution à l'incertitude	Critère de performance (NF EN 14662-4 : 2005)	Organisme responsable
<u>Echantillonnage</u>		
Débit d'échantillonnage	Incertitude relative $\leq 5 \%$	Organisme évaluateur* ou organisme de prélèvement
Temps de prélèvement	Incertitude relative $\leq 0,1 \%$	Organisme de prélèvement
Conversion aux conditions normales de température et de pression	Incertitude relative $\leq 4 \%$	Organisme de prélèvement
<u>Masse de benzène dans l'échantillon</u>		
Stabilité	Négligeable	Organisme évaluateur*
<u>Mesurage de la masse de benzène</u>		
Masse de benzène dans les étalons	Incertitude relative $\leq 2 \%$	Laboratoire d'analyse
Ecart de linéarité de la fonction d'étalonnage	Résidus relatifs dans la gamme d'étalonnage $\leq 3 \%$ et à la valeur limite $\leq 2 \%$	Laboratoire d'analyse
Dérive de réponse entre les étalonnages	Incertitude relative $\leq 5 \%$	Laboratoire d'analyse
Répétabilité de l'analyse	Incertitude relative $\leq 3 \%$	Laboratoire d'analyse
Efficacité de désorption	Efficacité $\geq 98 \%$ à la valeur limite avec une incertitude relative $\leq 3 \%$	Laboratoire d'analyse
Sélectivité	Facteur de résolution > 1	Laboratoire d'analyse
Masse de benzène dans le blanc	Masse ≤ 2 ng avec une incertitude absolue ≤ 1 ng (Perkin Elmer)	Laboratoire d'analyse

* Par exemple, le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA)

Annexe B

Influence de la masse des blancs sur les échantillonneurs Perkin-Elmer et Radiello (Code 145)

B.1 Influence de la masse des blancs sur les échantillonneurs Radiello

Pour les échantillonneurs Radiello, l'influence de la valeur du blanc sur l'incertitude globale d'une concentration en benzène de 2 µg/m³ et de 5 µg/m³ a été évaluée de la façon suivante :

- Valeurs de la masse du blanc et de son incertitude égales à zéro.
- Valeur de la masse du blanc égale à 10, 25 et 50 ng et incertitude-type estimée en prenant respectivement une loi uniforme d'étendue 10, 25 et 50 ng, la valeur de blanc n'étant pas soustraite à la masse de benzène mesurée.

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

$$C_m = \frac{m_{meas} - m_{blc}}{U \times t \times D} \times \frac{101,3}{P_{atm}} \times \frac{T}{293} \times 10^6$$

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

m _{blc} (ng)	u(m _{blc}) (ng)	m _{meas} (µg/m ³)	C _m (µg/m ³)	U(C _m) (%)
0	0	0,6	1,97	22,65
0	Loi uniforme d'étendue 10 ng			22,67
0	Loi uniforme d'étendue 25 ng			22,78
0	Loi uniforme d'étendue 50 ng			23,15
0	0	1,5	4,92	19,93
0	Loi uniforme d'étendue 10 ng			19,93
0	Loi uniforme d'étendue 25 ng			19,95
0	Loi uniforme d'étendue 50 ng			20,02

Tableau 2 : 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 que pour chaque concentration, les incertitudes élargies estimées ne sont pas significativement différentes.

Par conséquent, pour des échantillonneurs de type Radiello, vu les limites de détection et de quantification des techniques d'analyse mises en œuvre, la masse du blanc et son incertitude associée peuvent être négligées pour une masse de blanc inférieure à 25 ng.

B.2 Influence de la masse des blancs sur les échantillonneurs Perkin-Elmer

La masse des blancs a été déterminée en analysant 10 tubes « blancs » Perkin-Elmer.

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-après.

	Aire	Masse (ng)
Blanc 1	926	0,08
Blanc 2	2088	0,18
Blanc 3	1363	0,12
Blanc 4	626	0,05
Blanc 5	889	0,08
Blanc 6	1883	0,16
Blanc 7	963	0,08
Blanc 8	1104	0,10
Blanc 9	2377	0,21
Blanc 10	2191	0,19
Moyenne	1441	0,13
Ecart-type	636	0,06

Tableau 3 : Exemple de résultats obtenus pour la masse de blanc sur les échantillonneurs Perkin-Elmer

Ces essais conduisent à une masse de benzène dans le blanc de 0,13 ng.

Dans le calcul de la concentration en benzène, la masse de blanc peut donc être négligée, puisqu'elle est inférieure à 2 ng comme préconisé par la norme européenne NF EN 14662-4 : 2005.

Annexe C

Conservation des échantillonneurs passifs Radiello (Code 145) et Perkin-Elmer après prélèvement

C.1 Cas des échantillonneurs passifs Radiello

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 $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 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 analysés 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 dopés, puis analysés le jour même. Le tableau 4 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 ± 7	123 ± 7	123 ± 6	119 ± 4
Benzène Conservation à 4°C	124 ± 7	117 ± 5	119 ± 6	123 ± 3

Tableau 4 : Résultats des essais de conservation menés sur les 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.

C.2 Cas des échantillonneurs passifs Perkin-Elmer

Des études en chambre ont été réalisées avec 32 tubes exposés pendant 7 jours à une concentration en benzène de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Ces tubes de type Perkin-Elmer sont remplis de Carbo-pack B.

Le tableau suivant illustre les différents essais réalisés.

Nombre de tubes analysés	Délai d'attente avant analyse	T de conservation (°C)
6	j_0	20°C
6	$J_0 + 1$ mois	20°C
6	$J_0 + 1$ mois	4°C
7	$J_0 + 2$ mois	20°C
7	$J_0 + 2$ mois	4°C

Tableau 5 : Essais réalisés sur les tubes passifs Perkin-Elmer

Un test de Student a été effectué pour comparer les données entre elles.

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

	Valeur du t de Student Benzène
1 mois (4°C)	1,07
1 mois (T°C ambiante)	1,09
2 mois (4°C)	0,52
2 mois (T°C ambiante)	0,30

Tableau 6 : Résultats des essais de conservation menés sur les tubes passifs Perkin-Elmer

Pour que les valeurs soient considérées comme significativement différentes à un degré de confiance de 95 %, le t de Student doit être supérieur à 2,571.

Toutes les valeurs du t de Student étant inférieures à 2,571, les valeurs de masse mesurée ne sont donc pas significativement différentes, quel que soit le temps d'exposition.

Les tubes Perkin-Elmer peuvent donc être stockés jusqu'à 2 mois après le prélèvement, à température ambiante ou à basse température sans que la masse en BTEX adsorbée ne soit affectée.

Ces tests ont été réalisés avec du Carbo-pack B.

Des essais complémentaires seront menés ultérieurement avec du Carbo-pack X.

Annexe D

Incertitude sur le débit d'échantillonnage modélisé dans le cas des tubes Radiello et pour une durée de prélèvement de 7 jours

D.1 Incertitude sur le débit d'échantillonnage modélisé

Le tube Radiello a fait l'objet d'une quarantaine d'essais dans le chambre d'exposition de l'Ecole des Mines de Douai, de manière à examiner les effets spécifiques et combinés de différents facteurs environnementaux (vitesse du vent, durée d'exposition, niveau de concentration, température et humidité relative) sur les débits d'échantillonnage.

Ces essais ont été réalisés dans les conditions environnementales suivantes :

- une vitesse de vent de 50 cm/s,
- trois températures (10, 20 et 30°C) et trois humidités relatives (20, 50 et 80 %),
- trois niveaux de concentrations (2, 5 et 10 µg/m³) et trois durées d'exposition (1, 3 et 7 jours).

En se basant sur l'ensemble des résultats de ces essais en chambre d'exposition, le débit d'échantillonnage du benzène sur 7 jours a été modélisé à l'aide d'une régression multiple, soit :

$$U = 31,4 - 0,18 \times (\bar{T} - 273)$$

L'incertitude sur le débit d'échantillonnage modélisé est évaluée selon la méthode des moindres carrés et est donnée par :

$$u^2(U) = s^2 \left(1 + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{T} - \bar{T})^2}{\sum (T_i - \bar{T})^2} \right) \quad (24)$$

Avec :

- $u(U)$ l'incertitude-type sur le débit d'échantillonnage modélisé,
- s l'écart-type résiduel du modèle ($s=2,3280$),
- n le nombre de points utilisés pour construire le modèle mathématique ($n=177$),
- \bar{T} la température moyenne à laquelle est réalisé le prélèvement,
- \bar{T} la moyenne des températures utilisées pour construire le modèle mathématique,
- T_i les températures utilisées pour construire le modèle mathématique.

Dans le cas des tubes Radiello et pour une durée de prélèvement de 7 jours, les calculs conduisent à une incertitude-type composée (k=1) de 9 % sur le débit d'échantillonnage modélisé qui est à appliquer dans une gamme de concentrations en benzène allant jusqu'à 10 µg/m³.

D.2 Essais d'influence du niveau de concentration et des paramètres météorologiques (température et humidité)

Après l'établissement du modèle mathématique du débit d'échantillonnage, des essais complémentaires ont été effectués pour déterminer l'effet combiné du niveau de concentration avec les paramètres météorologiques (température et humidité) sur la valeur du débit d'échantillonnage.

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. 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 européenne NF EN 14662-1 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 µg/m³; toluène : de 3 à 33 µg/m³; éthylbenzène: de 0,6 à 5.4 µg/m³; m+p xylène: de 1,2 à 12 µg/m³; o-xylène: de 0,7 à 6,5 µg/m³). 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 (°C)	Humidité relative (%)	Concentrations en BTEX (µg/m ³)	Débts d'échantillonnage du benzène (ml/min)	Débts moyens d'échantillonnage du benzène et écarts-types associés (ml/min)
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 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 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

D.3 Conclusion

Les résultats obtenus au paragraphe D.2 ont été reportés avec ceux ayant servi à l'établissement du modèle mathématique au paragraphe D.1 sur le graphe ci-après.

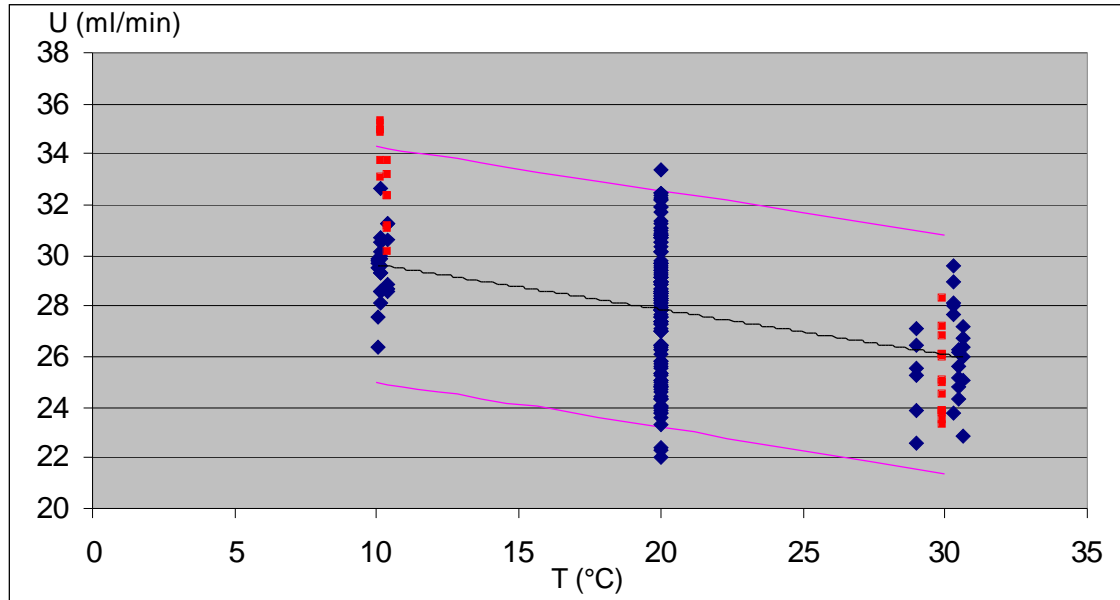


Figure 3 : Détermination du débit d'échantillonnage modélisé

- Points bleus :** Résultats ayant servi à déterminer le modèle mathématique (paragraphe D.1)
- Points rouges :** Résultats obtenus par effet combiné du niveau de concentration et des conditions environnementales (paragraphe D.2)
- Droite noire :** Droite de régression du débit d'échantillonnage
- Courbes violettes :** Incertitudes sur le débit modélisé en ne considérant que les résultats ayant servi à déterminer le modèle mathématique (paragraphe D.1)

Le graphique ci-dessus montre que les intervalles de prévision (courbes en violet) déterminés au paragraphe D.1. englobent l'ensemble des valeurs.

Ceci permet de conforter la méthode d'estimation de l'incertitude sur le débit d'échantillonnage modélisé explicité au paragraphe D.1. et conduisant à une incertitude-type composée ($k=1$) de 9 %.

Annexe E

Exemples de fabrication des étalons sur échantillonneurs

E.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.

Chapitre	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
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 ∅ Thermodésorbteur 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 8 : Différentes méthodes de fabrication des étalons sur échantillonneurs

E.2 Etalons gazeux

E.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).

E.2.2 Modèle mathématique

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

$$m_{cs} = \left[\frac{C \times 3,24 \times D_e}{D_z + D_e} \right] \times D_{actif} \times t \times 10^{-6} \quad (25)$$

Avec :

- m_{cs} 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 (25) conduit à :

$$\begin{aligned} u^2(m_{cs}) = & \left(\left[\frac{3,24 \times D_e}{D_z + D_e} \right] \times D_{actif} \times t \times 10^{-6} \right)^2 \times u^2(C) + \left(\frac{C \times 3,24 \times D_{actif} \times t \times 10^{-6} \times D_z}{(D_e + D_z)^2} \right)^2 \times u^2(D_e) \\ & + \left(\frac{-C \times D_e \times 3,24 \times D_{actif} \times t \times 10^{-6}}{(D_e + D_z)^2} \right)^2 \times u^2(D_z) + \left(\left[\frac{C \times 3,24 \times D_e}{D_z + D_e} \right] \times t \times 10^{-6} \right)^2 \times u^2(D_{actif}) \\ & + \left(\left[\frac{C \times 3,24 \times D_e}{D_z + D_e} \right] \times D_{actif} \times 10^{-6} \right)^2 \times u^2(t) \end{aligned} \quad (26)$$

Avec :

- $u(m_{cs})$ l'incertitude-type sur 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).

E.2.3 Détermination des variances

E.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 :

$$u^2(C) = \frac{U(C)^2}{4} \quad (27)$$

Avec :

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

E.2.3.2 Variance sur les débits

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

$$u^2(D_{débit}) = u_{cal}^2 + \frac{s_{meas}^2}{n} \quad (28)$$



Avec :

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

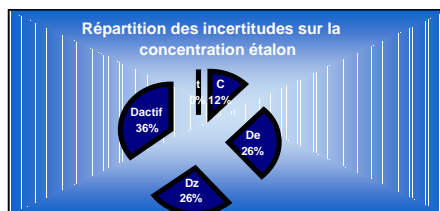
E.2.4 Application numérique

Fabrication des étalons par dopage gazeux

$$m_{cs} = \left[\frac{C \times 3,24 \times D_e}{D_z + D_e} \right] \times D_{actif} \times t \times 10^{-6}$$

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	1023	nmol/mol	Concentration du mélange gazeux étalon	2 %	Etalon BTEX de la société Air liquide ($\pm 2\%$ - 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

$m_{cs}(\mu\text{g})$ 1.7022



Valeurs en μg :

Variance (μg^2) 0.002390

Incertitude-type (μg) 0.048884

Valeur en relatif :

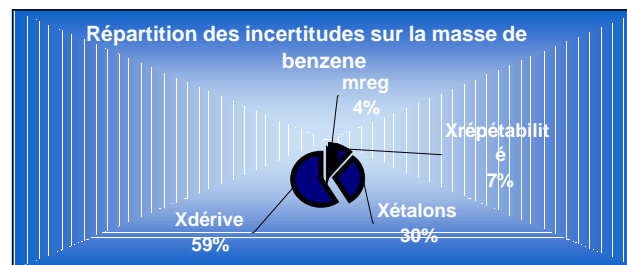
$u(m_{cs})$ 0.028718

Calcul de l'incertitude-type sur la masse mesurée

$$m_{\text{meas}} = m_{\text{reg}} \times X_{\text{sélectivité}} \times X_{\text{répétabilité}} \times X_{\text{étalons}} \times X_{\text{dérive}} \times X_{\text{stabilité}}$$

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 %)
m_{reg}	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 (interférents)	-	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	-	-	-	-

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

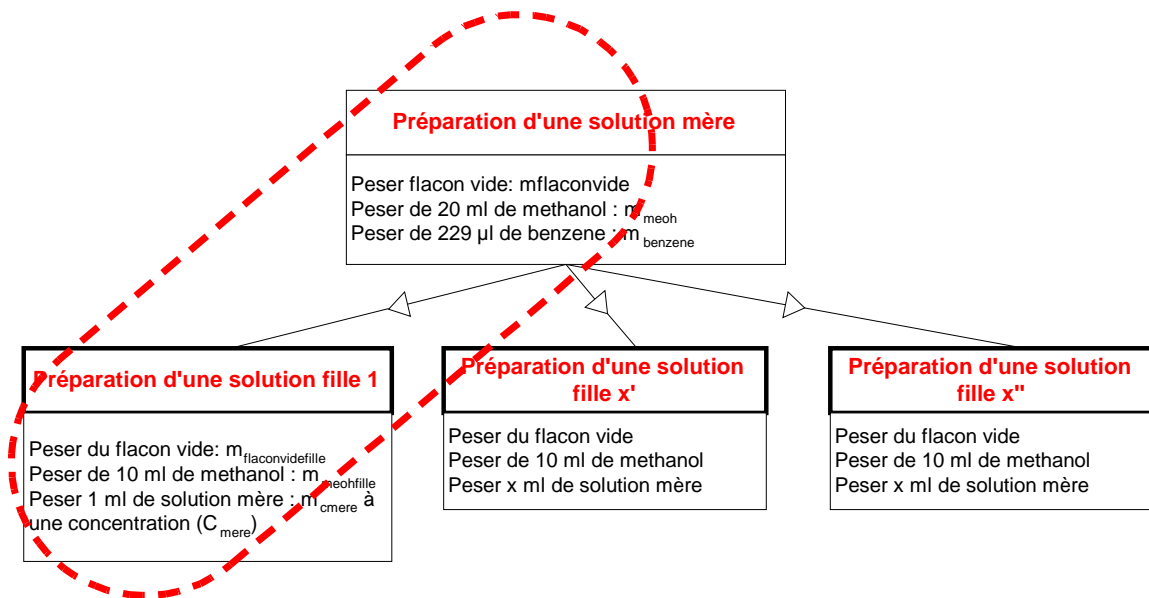


Somme	0.002773
Variance	0.005435
Incertitude-type	0.073721
U (k=2)	0.147
U%	10.5

E.3 Etalons liquides gravimétriques

E.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).

E.3.2 Préparation de la solution mère

E.3.2.1 Modèle mathématique

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

$$C_{\text{mere}} [g / g] = \frac{P \times (m_{\text{benzene}} - m_{\text{meoh}})}{(m_{\text{benzene}} - m_{\text{flaconvide}})} \quad (29)$$

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 (29) conduit à :

$$u^2(C_{mere}) = \left(\frac{(m_{benzene} - m_{meoh})}{(m_{benzene} - m_{flaconvide})} \right)^2 \times u^2(P) + \left(\frac{P \times (m_{meoh} - m_{flaconvide})}{(m_{benzene} - m_{flaconvide})^2} \right)^2 \times u^2(m_{benzene}) + \left(\frac{-P}{(m_{benzene} - m_{flaconvide})} \right)^2 \times u^2(m_{meoh}) + \left(\frac{P(m_{benzene} - m_{meoh})}{(m_{benzene} - m_{flaconvide})^2} \right)^2 \times u^2(m_{flaconvide}) \quad (30)$$

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).

E.3.2.2 Détermination des variances

E.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 :

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

E.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...

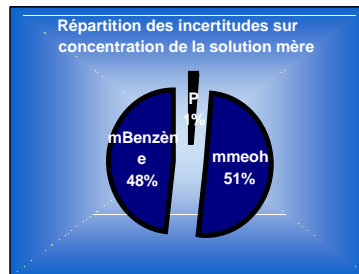
E.3.2.3 Application numérique

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_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 $ Q_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	$\sqrt{\quad}$	1.15E-04	0.012322	0.000001	2.025E-12	1.4
$m_{\text{flacon vide}}$	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
$m_{\text{Benzène}}$	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

$C_{\text{mère}} (\text{g/g})$ **0.0123**



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

E.3.3 Préparation de la solution fille

E.3.3.1 Modèle mathématique

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

$$C_{fille} [g / g] = \frac{C_{mere} \times (m_{mere} - m_{meoh})}{(m_{mere} - m_{flaconvide})} \quad (31)$$

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 (31) conduit à :

$$u^2(C_{fille}) = \left(\frac{(m_{mere} - m_{meoh})}{(m_{mere} - m_{flaconvide})} \right)^2 \times u^2(C_{mere}) + \left(\frac{C_{mere}(m_{meoh} - m_{flaconvide})}{(m_{mere} - m_{flaconvide})^2} \right)^2 \times u^2(m_{mere}) \\ + \left(\frac{-m_{mere}}{(m_{mere} - m_{flaconvide})} \right)^2 \times u^2(m_{meoh}) + \left(\frac{C_{mere}(m_{mere} - m_{meoh})}{(m_{mere} - m_{flaconvide})^2} \right)^2 \times u^2(m_{flaconvide}) \quad (32)$$

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).

E.3.3.2 Détermination des variances

E.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 E.3.2).

E.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.

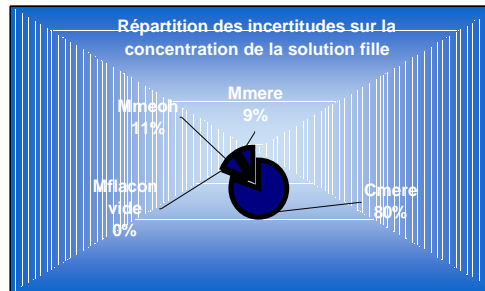
E.3.3.3 Application numérique

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

E.3.4 Vaporisation de la solution fille

E.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 :

$$m = C_{fille} \times m_{fille} \quad (33)$$

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 (33) conduit à :

$$u^2(m) = m_{fille}^2 \times u^2(C_{fille}) + C_{fille}^2 \times u^2(m_{fille}) \quad (34)$$

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 E.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).

E.3.4.2 Détermination des variances

E.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 E.3.3.

E.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).

E.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

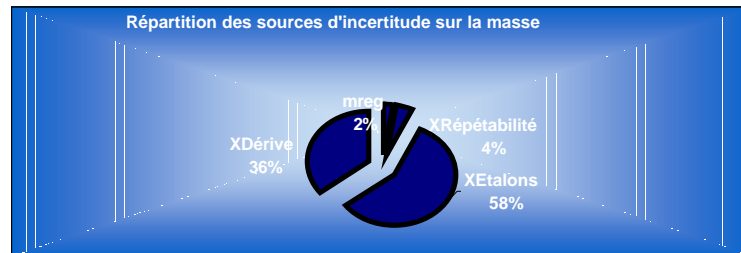
m (μg) 1.164

Variance 3.576E-15
 Incertitude-type 5.980E-08 g
 Incertitude-type relative 5.137E-02

Calcul de l'incertitude-type sur la masse mesurée

$$m_{\text{meas}} = m_{\text{reg}} \times X_{\text{sélectivité}} \times X_{\text{répétabilité}} \times X_{\text{étalons}} \times X_{\text{dérive}} \times X_{\text{stabilité}}$$

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 %)
m_{reg}	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_{Etalons}	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	-	-	-	-

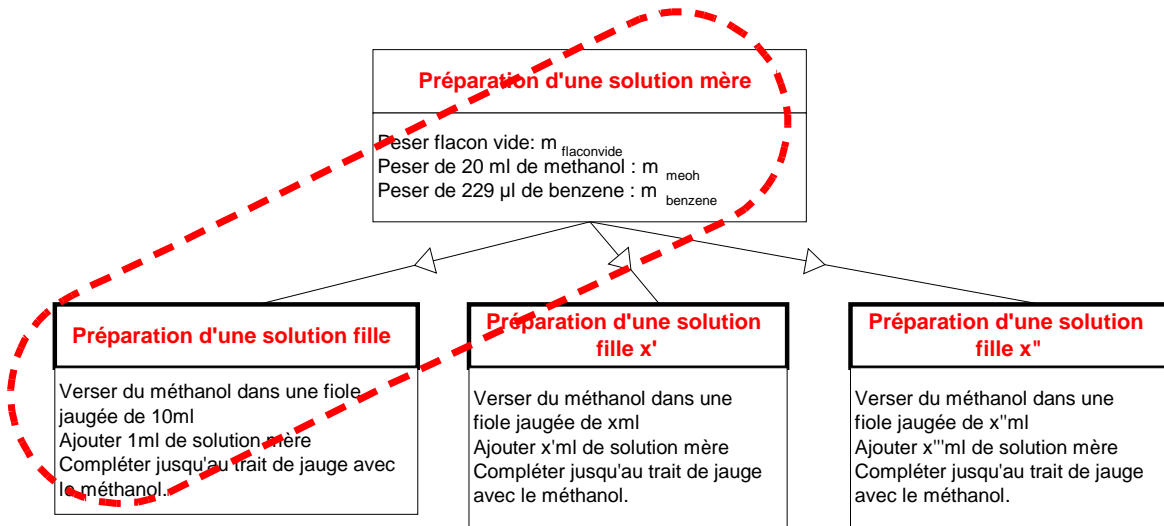


Somme	0.0046
Incertitude-type relative	0.0677
Incertitude-type (μg)	0.0948
U ($k=2$) (μg)	0.190

E.4 Etalon liquide volumétrique

E.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.

E.4.2 Préparation de la solution mère

E.4.2.1 Modèle mathématique

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

$$C_{mere} [g / ml] = \frac{P \times (m_{benzene} - m_{meoh})}{V_{total}} \quad (35)$$

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 (35) conduit à :

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

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).

E.4.2.2 Détermination des variances

E.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 :

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

E.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.

E.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 :

$$u^2_{\text{température}} = \left(\frac{V \times \gamma \times a}{\sqrt{3}} \right)^2 = \left(\frac{20 \times 2 \times 2,1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} \right)^2 \quad (37)$$

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 :

$$\begin{aligned} u^2(V) &= (u_{\text{Etalonnage}})^2 + (u_{\text{remplissage}})^2 + (u_{\text{température}})^2 \\ &= \left(\frac{0,04}{\sqrt{3}} \right)^2 + (0,04)^2 + \left(\frac{20 \times 2 \times 2,1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} \right)^2 = 1,89 \cdot 10^{-3} \text{ ml}^2 \end{aligned} \quad (38)$$

E.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 $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	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

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

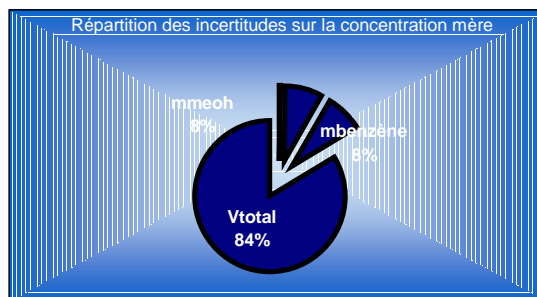
Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Valeur de X_i	Unité de X_i	Contributions à $u(X_i)$	Données sources ayant servi à calculer $u(X_i)$	Source	Type d'incertitude-type	Loi de distribution	$u(X_i)$	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$u(X_i) \cdot C_i$	$(u(X_i) \cdot C_i)^2$	Contribution à l'incertitude-type (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



E.4.3 Préparation de la solution fille

E.4.3.1 Modèle mathématique

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

$$C_{fille} [g / ml] = \frac{C_{mere} \times V_{mere}}{V_{total}} \quad (39)$$

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 (39) conduit à :

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

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).

E.4.3.2 Détermination des variances

E.4.3.2.1 Variance sur la concentration de la solution mère

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

E.4.3.2.2 Variance sur le volume de la fiole

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

E.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.

E.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

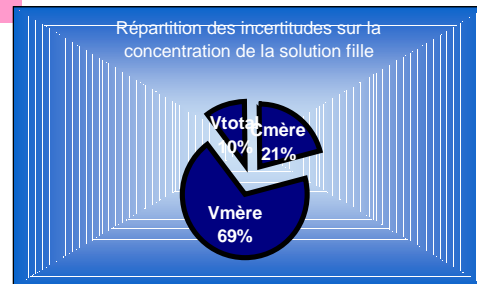
$u^2(V)$ 0.00028
 $u(V)$ 0.01671

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

E.4.4 Vaporisation de la solution fille

E.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 :

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

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 E.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).

E.4.4.2 Détermination des variances

E.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 E.4.3.

E.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.

E.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_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 raccordée par pesée	A	-	5.27E-05	9.58E-04	5.05E-08	2.554E-15	99.0

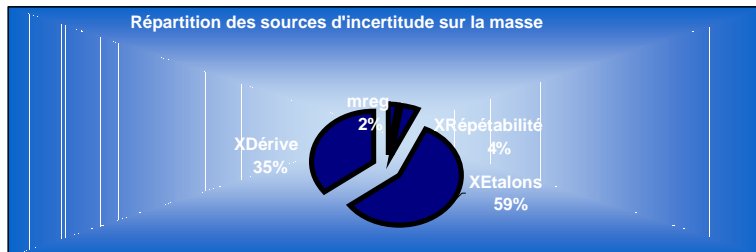
m (μg) 0.984

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

$$m_{meas} = m_{reg} \times X_{sélectivité} \times X_{répétabilité} \times X_{étalons} \times X_{dérive} \times X_{stabilité}$$

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	$u(X_i)$	$u(X_i)/X_i$	$(u(X_i)/X_i)^2$	Contribution à l'incertitude-type (en %)
m_{reg}	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
$X_{Répétabilité}$	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
$X_{Étalons}$	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
$X_{Dérive}$	1	-	Dérive entre deux étalonnages	5 %	Dérive inférieure à 5% - Norme 14662-4 p13/70ng	0.0404	0.0404	0.001633	35.4
$X_{Sélectivité}$	1	-	Influence de la sélectivité de la méthode (interférents)	-	Données de la norme 14662-7: 2005	-	-	-	-
$X_{Stabilité}$	1	-	Influence de la stabilité des étalons	-	Comprise dans les valeurs de la dérive qui avait été réalisée sur 7 mois	-	-	-	-



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

E.5 Etalons liquides : solution commerciale

E.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.

E.5.2 Préparation de la solution fille

E.5.2.1 Modèle mathématique

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

$$C_{fille} = \frac{C_{mere} \times V_{mere}}{V_{mere} + V_{meoh}} \quad (43)$$

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 (43) conduit à :

$$u^2(C_{fille}) = \left(\frac{V_{mere}}{V_{mere} + V_{meoh}} \right)^2 \times u^2(C_{mere}) + \left(\frac{C_{mere}}{V_{mere} + V_{meoh}} \right)^2 \times u^2(V_{mere}) + \left(\frac{- (C_{mere} \times V_{mere})}{(V_{mere} + V_{meoh})^2} \right)^2 \times u^2(V_{meoh}) \quad (44)$$

Avec :

- $u(C_{fille})$ 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),
- $u(C_{mere})$ 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 solution mère (ml),
- $u(V_{meoh})$ l'incertitude-type sur le volume de méthanol (ml).

E.5.2.2 Détermination des variances

E.5.2.2.1 Variance sur la solution mère

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

E.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.

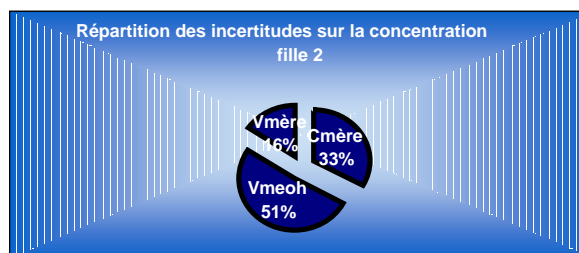
E.5.2.3 Application numérique

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	Es=0,3% et s=0,67 μl	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	Es=1,3% et s=1,35 μl	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
Incertitude-type	22.5646
Incertitude-type relative	0.0150

E.5.3 Vaporisation de la solution fille

E.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 :

$$m = C_{fille} \times V_{fille} \quad (45)$$

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 (45) conduit à :

$$u^2(m) = (V_{fille})^2 \times u^2(C_{fille}) + (C_{fille})^2 \times u^2(V_{fille}) \quad (46)$$

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 E.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).

E.5.3.2 Détermination des variances

E.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 E.5.2.

E.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.

E.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

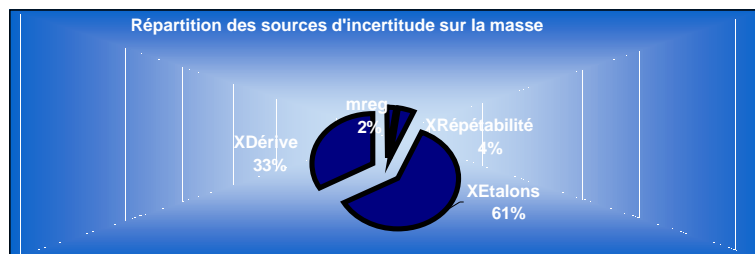
Incertitude-type 8.224E-08

Incertitude-type relative 0.0548

Calcul de l'incertitude-type sur la masse mesurée

$$m_{\text{meas}} = m_{\text{reg}} \times X_{\text{sélectivité}} \times X_{\text{répétabilité}} \times X_{\text{étalons}} \times X_{\text{dérive}} \times X_{\text{stabilité}}$$

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Valeur de X_i	Unité de X_i	Contributions à $u(X_{\text{meas}})$	Données sources ayant servi à calculer $u(X_{\text{meas}})$	Source	$u(X_i)$	$u(X_i)/X_i$	$(u(X_i)/X_i)^2$	Contribution à l'incertitude-type (en %)
m_{reg}	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

E.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 des différentes composantes d'incertitude sur l'incertitude de la masse mesurée m_{meas}				
	Etalon gazeux	Etalon gravimétrique	Etalon volumétrique	Etalon issu d'une solution commerciale
M_{meas}	4,1 %	2,5 %	2,5 %	2,3 %
$X_{répétabilité}$	7,3 %	4,4 %	4,4 %	4,1 %
$X_{dérive}$	58,9 %	35,6 %	35,5 %	33,0 %
$X_{étalon}$	29,7 %	57,5 %	57,6 %	60,7 %

Contribution de l'incertitude de la masse mesurée m_{meas} sur l'incertitude de la concentration en benzène C_m				
	Etalon gazeux	Etalon gravimétrique	Etalon volumétrique	Etalon issu d'une solution commerciale
	10,5 %	13,5 %	13,6 %	14,1 %

Tableau 9 : Récapitulatif des résultats

Les contributions de l'incertitude de la masse mesurée sur l'incertitude globale de la concentration en benzène en fonction des différentes méthodes de fabrication des solutions étalons ne sont pas 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 F

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 carbograph 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.

F.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 $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 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 (12) donnée dans le paragraphe 7.3.

Le tableau 10 présente les résultats obtenus avec cette méthode.

Masse certifiée en benzène : 1300 ± 30 ng (k=2)	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 ($s(m_D)$)	4,7 ng
Incrtitude-type ($u(D)/D$)	1,3 %

Tableau 10 : 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 1,3 %, 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 0,95).

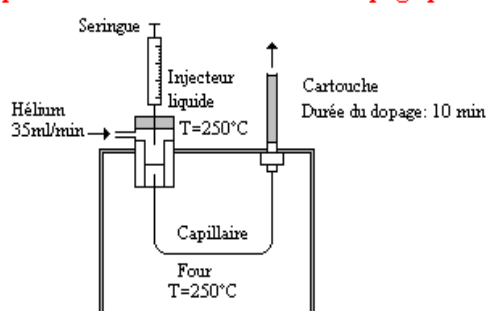
F.2 Estimation de l'efficacité de désorption et de son incertitude-type par la méthode 2

La figure 4 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.

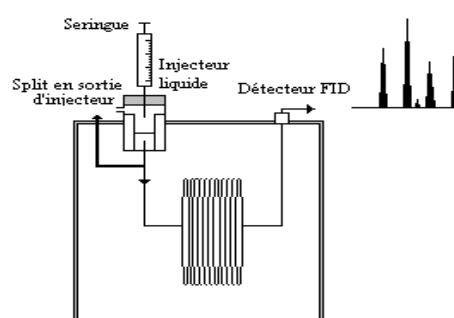
Méthode par vaporisation

Méthode par injection liquide directe

Préparation de cartouches étalons: dopage par vaporisation

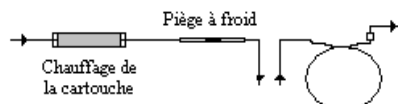


Analyse de solutions liquides étalons par GC-FID

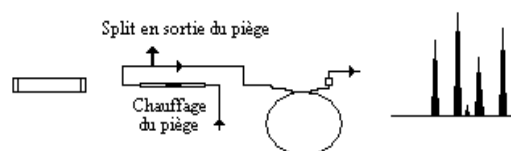


Analyse des cartouches par ATD-GC-FID

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)

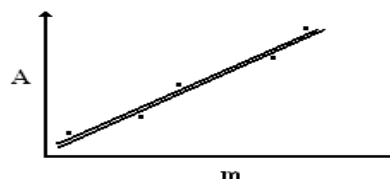


Figure 4 : Représentation schématique des deux méthodes d'étalonnage (par vaporisation et par injection liquide directe)

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	

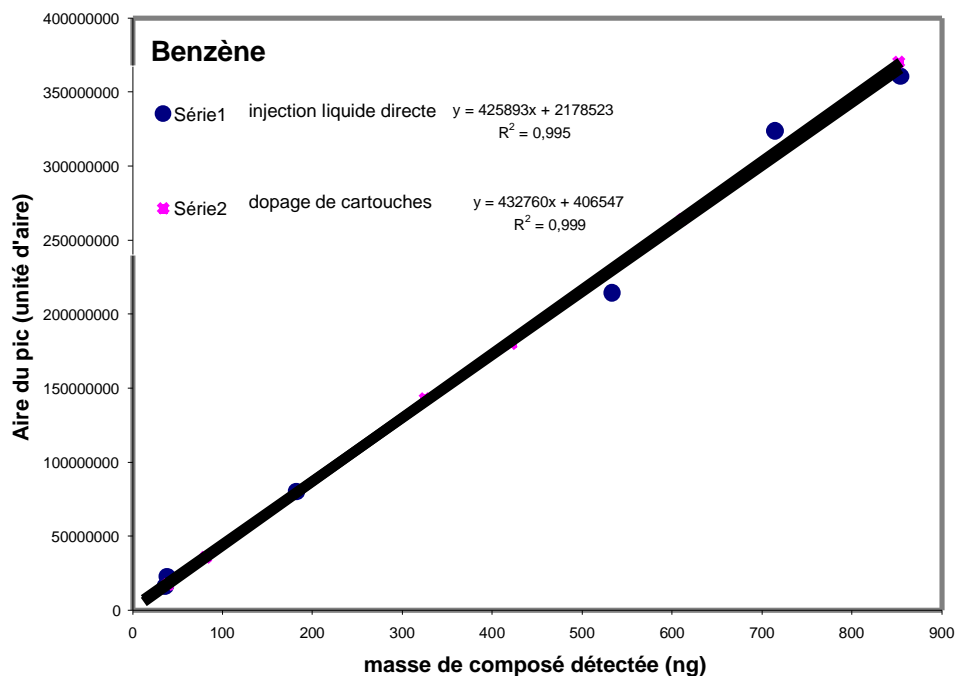


Figure 5 : Résultats obtenus avec les deux méthodes d'étalonnage

F.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 :

$$D = \frac{m_i \text{ dét vap}}{m_i \text{ dét étal liq}} = \frac{m_i \text{ vap} \times R_{liq}}{m_i \text{ liq} \times R_{vap}} \quad (47)$$

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 11 donne une estimation de l'efficacité de désorption pour le benzène obtenue à partir des données présentées sur la figure 5.

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 11 : 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.

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

L'incertitude-type relative due à l'efficacité de désorption (notée $u(D)$) est estimée en appliquant la loi de propagation des incertitudes à l'équation (47), soit :

$$\left(\frac{u(D)}{D}\right)^2 = \left(\frac{u_{R_{liq}}}{R_{liq}}\right)^2 + \left(\frac{u_{R_{vap}}}{R_{vap}}\right)^2 + \left(\frac{u_{m_{vap}}}{m_{i\ vap}}\right)^2 + \left(\frac{u_{m_{liq}}}{m_{i\ liq}}\right)^2 + \frac{s^2(D)}{D^2} \quad (48)$$

Le dernier terme de l'équation (48) représente l'incertitude relative liée à la répétabilité de D . $s(D)$ est l'écart-type de D et n le nombre de réplicats.

F.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 :

$$R_{Split} = \frac{D_{Colonne} + D_{Split}}{D_{Colonne}} \quad (49)$$

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 (49) conduit à :

$$\left(\frac{u_R}{R}\right)^2 = \left(\frac{1}{R \times D_{Colonne}}\right)^2 \times u_{D_{Split}}^2 + \left(\frac{D_{Split}}{R \times D_{Colonne}^2}\right)^2 \times u_{D_{Colonne}}^2 \quad (50)$$

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 :

$$u_{résolution} = \frac{1,5}{100} \times D_{Colonne} \quad (\text{ou } D_{Split}) \quad (51)$$

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

$$u_{\text{répétabilité}} = \frac{CV}{100} \times D_{\text{Colonne}} \quad (\text{ou } D_{\text{Split}}) \quad (52)$$

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 ($u_{\text{Débit}}$), valable pour le débit de colonne et pour le débit de split, sera obtenue à partir de :

$$u_{\text{Débit}} = \sqrt{u_{\text{résolution}}^2 + u_{\text{répétabilité}}^2} \quad (53)$$

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 5.

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

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

F.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 :

$$\left(\frac{u_{m_{liq}}}{m_{i\ liq}}\right)^2 = \left(\frac{u_{m_{CS}}}{m_{CS}}\right)^2 + w_F^2 \quad (54)$$

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

Pour une masse m_{CS} égale à 1410 ng, l'incertitude-type $u_{m_{CS}}$ 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 :

$$\left(\frac{u_{m_{CS}}}{m_{CS}}\right)^2 = 2,03 \cdot 10^{-4} \quad \text{pour } m_{CS} = 1410\ \text{ng}$$

- 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 :

$$w_F^2 = \frac{(u_{\text{linéarité}})^2}{(m_{i\ \text{dét liq}})^2} = \left(\frac{m_{i\ \text{dét étal liq}} - m_{i\ \text{dét liq max}}}{\sqrt{3}} \right)^2 \times \frac{1}{(m_{i\ \text{dét liq}})^2} \quad (55)$$

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 5. Les détails du calcul sont présentés dans le tableau 13.

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 13 : 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 :

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

F.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 et est donné par l'équation suivante :

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

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

En additionnant l'ensemble des termes d'incertitude, $\left(\frac{u(D)}{D}\right)^2$ devient égal à $2,5 \cdot 10^{-3}$.

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

Si la méthode d'étalonnage par injection liquide directe est considérée comme une méthode de référence, 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. Dans ces conditions, l'estimation de D à partir de mesurages répétés sur un matériau de référence permettra d'abaisser cette incertitude.

Annexe G Influence du niveau de concentration et des paramètres météorologiques (température et humidité) sur le débit d'échantillonnage des tubes Radiello et Perkin Elmer pour une durée de prélèvement de 14 jours

G.1 Cas des échantillonneurs passifs Radiello

G.1.1 Incertitude-type due à l'effet de l'environnement

Deux séries de 7 échantillonneurs Radiello ont été exposées pendant 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 a été réalisé à l'aide de prélèvements actifs sur tubes de 24h ou 48h conformément à la norme européenne NF EN 14662-1 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.

Les résultats de ces essais en chambre d'exposition sont présentés dans le tableau 14.

Condition et dates de l'essai	Durée d'exposition (jour)	Vitesse d'air (m/s)	Température (°C)	Humidité relative (%)	Concentrations en BTEX ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Débts moyens d'échantillonnage du benzène et écarts-types associés (ml/min)
A Du 30/03/06 à 13/04/06	14,06	0,5	29,8	80,4	Benzène : 9,9 Toluène : 32,4 Ethylbenzene : 5,1 m+p-Xylène : 12,0 o-Xylène : 6,3	14,3 ± 0,9
A Du 14/03/2006 à 28/03/2006	13,86	0,5	10,3	19,6	Benzène : 1,6 Toluène : 5,2 Ethylbenzène : 0,8 m+p-Xylène : 1,8 o-Xylène : 0,9	35,5 ± 1,0

Tableau 14 : Influence du niveau de concentration et des paramètres météorologiques sur les débits d'échantillonnage du benzène pour le tube Radiello pour une durée de prélèvement de 14 jours

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

$$w_c = \frac{u(X_{\text{Environnement}})}{X_{\text{Environnement}}} = \sqrt{\frac{(x_{ij} - y_{ij})^2}{12}} \times \frac{100}{U} \quad (56)$$

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),
- U la valeur de référence du débit d'échantillonnage (ml/min).

Le tableau 15 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 23,7 ml/min.

Durée d'exposition (jour)	Débit d'échantillonnage moyen maximal x_{ij} (ml/min)	Débit d'échantillonnage moyen minimal y_{ij} (ml/min)	Incetitude-type relative sur le débit d'échantillonnage due aux facteurs environnementaux w_c (%)
14	14,3	35,5	25,8

Tableau 15 : Incertitude-type sur le débit d'échantillonnage due aux facteurs environnementaux

G.1.2 Incertitude-type de répétabilité

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 (7 mesures) dans les conditions 30°C et 80 % d'humidité, soit 0,9 ;
- celui de l'ensemble des résultats obtenus (7 mesures) dans les conditions 10°C et 20 % d'humidité, soit 1,0.

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 1,0 ml/min.

G.2 Cas des échantillonneurs passifs Perkin-Elmer

G.2.1 Incertitude-type due à l'effet de l'environnement

Deux séries de tests en chambre d'exposition ont été réalisés, à 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 20 % d'humidité relative et 10°C, et à 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 80 % d'humidité relative et 30 °C.

Pour chaque série, 6 tubes Perkin Elmer Carbopack X ont été exposés et la concentration dans la chambre a été mesurée par une méthode indépendante, à savoir par pompage sur tubes actifs dans le cas de l'expérience à 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et par analyse en continu (VOC 71M) dans le cas de l'expérience à 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

	2 µg/m ³ 20 % d'humidité relative et 10°C	25 µg/m ³ 80 % d'humidité relative et 30 °C	5 µg/m ³ 50 % d'humidité relative et 20°C
Tube 1	0,6139	0,8628	0,57
Tube 2	0,5565	0,8301	0,63
Tube 3	0,6101	0,8244	0,62
Tube 4	0,5154	0,8357	0,60
Tube 5	0,5201	0,8386	0,57
Tube 6	0,5898	-	0,59
Moyenne	0,5676	0,8383	0,60
Ecart type	0,0437	0,0147	0,02

Tableau 16 : Influence du niveau de concentration et des paramètres météorologiques sur les débits d'échantillonnage du benzène pour le tube Perkin-Elmer

L'incertitude relative w_c due aux facteurs environnementaux (température, humidité et niveau de concentration) est calculée en utilisant la formule (56) avec D , la valeur de référence du débit d'échantillonnage correspondant à une exposition de 14 jours, à une concentration en benzène de 5 µg/m³ à 20°C et à 50 % d'humidité relative. Dans ces conditions, elle est égale à :

$$w_c = 13 \% \text{ pour un débit de } 0,62 \text{ ml/min}$$

Ces valeurs ne sont pas issues de données définitives et doivent faire l'objet d'essais complémentaires. Par conséquent, elles ne sont données ici qu'à titre indicatif.

G.2.2 Incertitude-type de répétabilité

L'incertitude de répétabilité est estimée en prenant la plus grande valeur des 3 écarts-types déterminés à 2, 5 et 25 µg/m³ valeurs, à savoir **0,04 ml/min**.

Annexe H

Incertitude-type relative liée à l'efficacité d'adsorption

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

H.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 17.

	Débit d'échantillonnage		Test Anova
	Moyenne \pm Ecart-type (ml/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 17 : 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.

H.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 du 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, incrémentée de six COV d'intérêt (2-méthylpentane, 3-méthylpentane, nonane, décane, undécane et dodécane) avec des concentrations en BTEX proches des valeurs limites (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 ayant des concentrations proches des valeurs limites.

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

Le tableau 18 présente les résultats.

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

Tableau 18 : 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 I

Exemple d'estimation de l'incertitude dans le cas des échantillonneurs Radiello et pour une durée de prélèvement de 7 jours

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 :

— Débit d'échantillonnage modélisé $U = 31,4 - 0,18 \times (T - 273)$,

— Durée de prélèvement de 7 jours.

Ce débit d'échantillonnage modélisé est à appliquer dans une gamme de concentrations en benzène allant jusqu'à $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

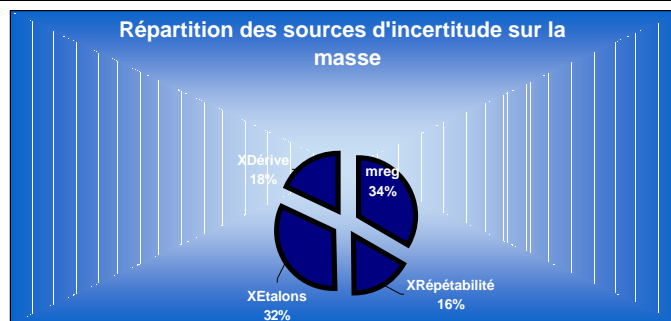
Les calculs sont basés sur des données issues d'essais réalisés par l'Ecole des Mines de Douai.

Il est rappelé conformément à l'avertissement que l'objectif de cet exemple numérique est de montrer de façon concrète comment mener le calcul et appliquer les équations données dans le corps du texte et que les résultats des calculs ne doivent par conséquent pas être considérés comme une évaluation de la méthode de mesure pour les deux supports de prélèvements faisant l'objet de cet exemple numérique.

**Calcul d'incertitude sur la masse mesurée de benzène avec un débit modélisé
et une durée de prélèvement de 7 jours dans le cas des échantillonneurs Radiello**

$$m_{meas} = m_{reg} \times X_{sélectivité} \times X_{répétabilité} \times X_{étalons} \times X_{dérive} \times X_{stabilité}$$

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



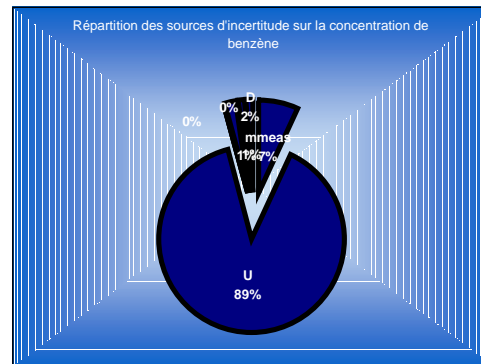
Somme	6.333E-04
Incrtitude-type (%)	2.5
Incrtitude-type (g)	0.035
U (k=2) (g)	0.070

**Calcul d'incertitude sur la concentration de benzène avec un débit modélisé
et une durée de prélèvement de 7 jours dans le cas des échantillonneurs Radiello**

$$C_m = \frac{m_{meas}}{U \times t \times D} \times \frac{101,3}{P_{atm}} \times \frac{T}{293} \times 10^6 \quad \text{Avec} \quad U = 31,4 - 0,18 \times (T - 273)$$

Grandeur d'entrée X _i du modèle mathématique	Valeur de X _i	Unité de X _i	Contributions à u(X _i)	u(X _i)	Source	u(X _i)/X _i	(u(X _i)/X _i) ²	Contribution à l'incertitude-type (en %)
<i>m_{meas}</i>	1.4	µg	Masse	0.0352 µg	Tableau masse	0.0252	6.33E-04	7.0
<i>U</i>	29.20	ml/min	Modèle mathématique	9.00 %	Données EMD	0.09	8.10E-03	89.0
			Efficacité d'adsorption	Négligeable	Données EMD	-	-	-
			Corps diffusif	Négligeable	-	-	-	-
<i>t</i>	10080	min	Temps de prélèvement	Négligeable	-	-	-	-
<i>D</i>	1	%	Efficacité de désorption	1.3 %	Données EMD	1.30E-02	1.69E-04	1.9
<i>P_{atm}</i>	101.79	kPa	Pression moyenne de prélèvement	1.0 %	Variation maximale supposée de P sur la période de prélèvement considérée	1.00E-02	1.00E-04	1.1
<i>T</i>	285.21	K	Température moyenne de prélèvement	1.0 %	Variation maximale supposée de T sur la période de prélèvement considérée	1.00E-02	1.00E-04	1.1

C(µg/m³) 4.6



Somme	0.0091
U(k=2) (%)	19.08
U(k=2) (µg/m ³)	0.9

Annexe J

Exemple d'estimation de l'incertitude dans le cas des échantillonneurs Radiello et pour une durée de prélèvement de 14 jours

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 :

- Débit d'échantillonnage constant de 23,7 ml/min,
- Durée de prélèvement de 14 jours.

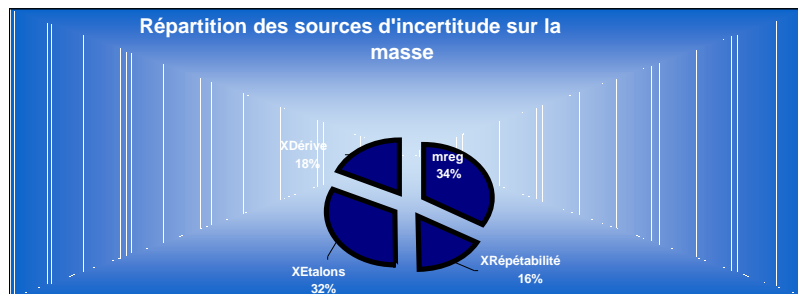
Les calculs sont basés sur des données issues d'essais réalisés par l'Ecole des Mines de Douai.

Il est rappelé conformément à l'avertissement que l'objectif de cet exemple numérique est de montrer de façon concrète comment mener le calcul et appliquer les équations données dans le corps du texte et que les résultats des calculs ne doivent par conséquent pas être considérés comme une évaluation de la méthode de mesure pour les deux supports de prélèvements faisant l'objet de cet exemple numérique.

**Calcul d'incertitude sur la masse mesurée de benzène avec un débit constant de 23.7 ml/min
et une durée de prélèvement de 14 jours dans le cas des échantillonneurs Radiello**

$$m_{meas} = m_{reg} \times X_{sélectivité} \times X_{répétabilité} \times X_{étalons} \times X_{dérive} \times X_{stabilité}$$

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Valeur de X_i	Unité de X_i	Contributions à $u(X_i)$	$u(X_i)$	Source	$u(X_i)/X_i$	$(u(X_i)/X_i)^2$	Contribution à l'incertitude-type (en %)
m_{reg}	2.8	µg	Influence de la linéarité sur la masse analysée	1.45 %	Données EMD	1.450E-02	2.103E-04	33.2
$X_{Répétabilité}$	1	-	Répétabilité de la méthode d'analyse	1.02 %	Données EMD	1.020E-02	1.040E-04	16.4
$X_{Étalons}$	1	-	Influence des étalons liquides préparés par gravimétrie	1.43 %	Données EMD	1.430E-02	2.045E-04	32.3
$X_{Dérive}$	1	-	Dérive entre deux étalonnages	1.07 %	Données EMD	1.070E-02	1.145E-04	18.1
$X_{Sélectivité}$	1	-	Influence de la sélectivité de la méthode (interférents)	Négligeable	Données EMD	-	-	-
$X_{Stabilité}$	1	-	Influence de la stabilité des étalons	Négligeable	Données EMD	-	-	-



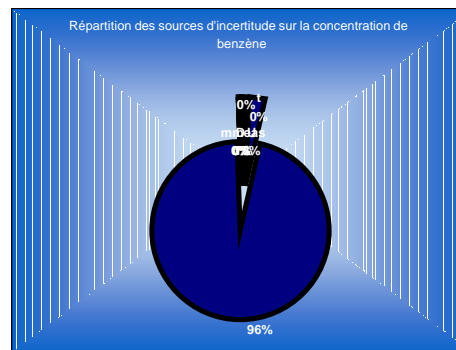
Somme	6.333E-04
Incertitude-type (%)	2.5
Incertitude-type (g)	0.070
U (k=2) (g)	0.141

Calcul d'incertitude sur la concentration de benzène avec un débit constant de 23.7 ml/min et une durée de prélèvement de 14 jours dans le cas des échantillonneurs Radiello

$$C_m = \frac{m_{meas}}{U \times t \times D} \times \frac{101.3}{P_{atm}} \times \frac{T}{293} \times 10^6$$

Grandeur d'entrée Xi du modèle mathématique	Valeur de Xi	Unité de Xi	Contributions à u(Xi)	u(Xi)	Source	u(Xi)/Xi	(u(Xi)/Xi)²	Contribution à l'incertitude-type (en %)
m_{meas}	2.8	µg	Masse	0.0705 µg	Tableau masse	0.0252	6.33E-04	0.9
U	23.7	ml/min	Répétabilité	1.0 ml/min	Données EMD	0.04	1.78E-03	2.6
			Conditions environnementales	25.8 %	Données EMD	0.26	6.66E-02	96.0
			Efficacité d'adsorption	Négligeable	Données EMD	-	-	-
			Corps diffusif	Négligeable	-	-	-	-
t	20160	min	Temps de prélèvement	Négligeable	-	-	-	-
D	1	%	Efficacité de désorption	1.3 %	Données EMD	1.30E-02	1.69E-04	0.2
P_{atm}	101.79	kPa	Pression moyenne de prélèvement	1.0 %	Variation maximale supposée de P sur la période de prélèvement considérée	1.00E-02	1.00E-04	0.1
T	285.21	K	Température moyenne de prélèvement	1.0 %	Variation maximale supposée de T sur la période de prélèvement considérée	1.00E-02	1.00E-04	0.1

C(µg/m³) 5.7



Somme	0.0693
U(k=2) (%)	52.67
U(k=2) (µg/m³)	3.0

Annexe K

Exemple d'estimation de l'incertitude dans le cas des échantillonneurs Perkin-Elmer et pour une durée de prélèvement de 14 jours

Un exemple de calcul de l'incertitude associée au mesurage de la concentration de benzène en utilisant des tubes à diffusion Perkin-Elmer sur une durée de prélèvement de 14 jours est présenté ci-après.

Les calculs sont basés :

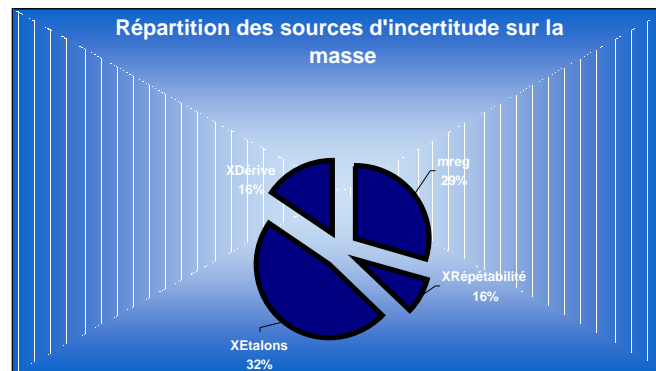
- sur des données issues d'essais réalisés par l'INERIS,
- sur des données issues de Météo France,
- pour certains paramètres d'influence, sur les valeurs des critères de performance spécifiés dans la norme européenne NF EN 14662-4 : 2005.

Il est rappelé conformément à l'avertissement que l'objectif de cet exemple numérique est de montrer de façon concrète comment mener le calcul et appliquer les équations données dans le corps du texte et que les résultats des calculs ne doivent par conséquent pas être considérés comme une évaluation de la méthode de mesure pour les deux supports de prélèvements faisant l'objet de cet exemple numérique.

Calcul d'incertitude sur la masse mesurée de benzène (Tubes Perkin Elmer Carbopack X)

$$m_{meas} = m_{reg} \times X_{sélectivité} \times X_{répétabilité} \times X_{étalons} \times X_{dérive} \times X_{stabilité}$$

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Valeur de X_i	Unité de X_i	Contributions à $u(X_i)$	$u(X_i)$	Source	$u(X_i)/X_i$	$(u(X_i)/X_i)^2$	Contribution à l'incertitude-type (en %)
m_{reg}	0.0600	μg	Influence de la linéarité sur la masse analysée	1.58 %	Données INERIS	1.580E-02	2.496E-04	29.4
$X_{Répétabilité}$	1	-	Répétabilité de la méthode d'analyse	0.82 %	Données INERIS	8.200E-03	6.724E-05	7.9
$X_{Étalons}$	1	-	Influence des étalons liquides préparés par gravimétrie	2.00 %	Norme	2.000E-02	4.000E-04	47.1
$X_{Dérive}$	1	-	Dérive entre deux étalonnages	1.15 %	Données INERIS	1.150E-02	1.323E-04	15.6
$X_{Sélectivité}$	1	-	Influence de la sélectivité de la méthode (interférents)	Non évalué	-	-	-	-
$X_{Stabilité}$	1	-	Influence de la stabilité des échantillons	Négligeable	Données INERIS	-	-	-



Somme	8.491E-04
Incrtitude-type (%)	2.9
Incrtitude-type (g)	0.0017
U (k=2) (g)	0.0035

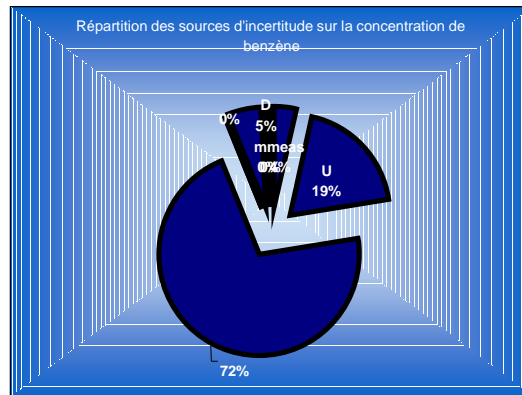
Calcul d'incertitude sur la concentration de benzène (Tubes Perkin Elmer Carbopack X)

$$C_m = \frac{m_{meas}}{U \times t \times D} \times \frac{101,3}{P_{atm}} \times \frac{T}{293} \times 10^6$$

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Valeur de X_i	Unité de X_i	Contributions à $u(X_i)$	$u(X_i)$	Source	$u(X_i)/X_i$	$(u(X_i)/X_i)^2$	Contribution à l'incertitude-type (en %)
m_{meas}	0.06	µg	Masse	0.0017 µg	Tableau masse	0.0291	8.49E-04	3.6
U	0.6	ml/min	Répétabilité	0.04 ml/min	Données INERIS	0.07	4.44E-03	18.8
			Conditions environnementales	13.00 % (*)	Données INERIS	0.13	1.69E-02	71.6
			Efficacité d'adsorption	Non évalué	-	-	-	-
t	20160	min	Temps de prélèvement	Négligeable	-	-	-	-
D	1	%	Efficacité de désorption	3.50 %	Données INERIS	3.50E-02	1.23E-03	5.2
P_{atm}	101.79	kPa	Pression moyenne de prélèvement	1.0 %	Variation maximale supposée de P sur la période de prélèvement considérée	1.00E-02	1.00E-04	0.4
T	285.21	K	Température moyenne de prélèvement	1.0 %	Variation maximale supposée de T sur la période de prélèvement considérée	1.00E-02	1.00E-04	0.4

C(µg/m³) 4.8

(*) Ces valeurs ne sont pas issues de données définitives et doivent faire l'objet d'essais complémentaires. Par conséquent, elles ne sont données ici qu'à titre indicatif.



Somme	0.0236
$U(k=2)$ (%)	30.7
$U(k=2)$ (µg/m ³)	1.5

Annexe L Bibliographie

- [1] Pennequin-Cardinal A., Développement et qualification de méthodes d'échantillonnage passif pour mesurer les Composés Organiques Volatils dans l'air intérieur. Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (2005).
- [2] 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).