



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 6 : Estimation des incertitudes sur les mesurages de benzène réalisés sur site par pompage suivis d'une désorption thermique et d'une analyse chromatographique en phase gazeuse

Projet de Janvier 2008

Version 5

Ce document comporte 31 pages (hors couverture).

JANVIER 2008

Table des matières

TABLE DES MATIERES	2
1 VERIFICATION DES PERFORMANCES TECHNIQUES	3
2 DEFINITIONS	3
3 DESCRIPTION DE LA METHODE DE MESURE	4
4 DEFINITION DU MESURANDE	4
5 ESTIMATION DE L'INCERTITUDE PAR LA DEMARCHE DECRITE PAR LE GUM	5
6 ESTIMATION DE L'INCERTITUDE PAR EXPLOITATION DE TESTS SUR SITE.....	23
ANNEXE A CRITERES DE PERFORMANCE.....	26
ANNEXE B EXEMPLE D'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE	27

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 de prélèvement par pompage. L'incertitude est évaluée en appliquant le Guide pour l'expression de l'Incertitude de Mesure (GUM, NF ENV 13005) et en se basant sur les principes énoncés dans la norme européenne NF EN 14662-1 : 2005 (Qualité de l'air ambiant – Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en benzène – Partie 1 : Prélèvement par pompage suivi d'une désorption thermique et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse).

En annexe B est donné un exemple d'estimation d'incertitudes pour une concentration de benzène de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. L'objectif est de montrer de façon concrète comment mener le calcul et appliquer les équations données dans le corps du texte. Dans l'exemple proposé, les valeurs utilisées sont issues d'essais réalisés en laboratoire ou sur site. Toutefois, les valeurs numériques sont données à titre indicatif, ce qui conduit à ne pas considérer les résultats des calculs comme une évaluation de la méthode de mesure.

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.

Introduction

La partie 6 du guide est relative à l'estimation des incertitudes sur les mesurages de benzène, réalisés sur site par la méthode de prélèvement par pompage suivie d'une désorption thermique en laboratoire.

Cette estimation a été réalisée en se basant sur les principes énoncés dans la norme européenne NF EN 14662-1 : 2005.

1 Vérification des performances techniques

Certaines performances analytiques doivent être respectées, comme le stipule le tableau 1 de la norme européenne NF EN 14662-1 : 2005. A titre indicatif, quelques critères de performances sont repris ci après :

- Pour la vérification de l'étalonnage, un point de contrôle doit être réalisé tous les dix échantillons. L'écart entre la valeur mesurée et la valeur théorique doit être inférieur à $\pm 5 \%$; sinon il convient de réaliser un nouvel étalonnage.
- La séparation chromatographique des composés doit être optimisée afin que le facteur de résolution entre deux pics successifs soit supérieur à 1.

Par ailleurs, la norme européenne NF EN 14662-1 : 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 Tube à adsorption

Tube contenant un adsorbant à travers lequel l'atmosphère prélevée est aspirée.

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.

2.4 Volume de claquage

Volume d'atmosphère d'essai qui peut traverser le tube avant que la concentration des vapeurs d'éluion n'atteigne 5 % de la concentration d'essai appliquée.

3 Description de la méthode de mesure

Le benzène prélevé dans l'air ambiant est piégé sur un tube à adsorption.

L'échantillon est ensuite désorbé à l'aide d'un thermodésorbiteur (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).

4 Définition du mesurande

Le mesurande est la **concentration massique correspondante à une quantité de benzène** piégé sur l'adsorbant d'un tube à adsorption, mesurée sur n'importe quel site pour le temps de prélèvement et la gamme de mesure indiqués dans le tableau ci-après.

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

Tableau 1 : Temps de prélèvement et gamme de mesure

La gamme de mesure donnée dans le tableau est celle définie dans la norme européenne NF EN 14662-1 : 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 101,3 kPa).

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

NOTE 2 Les critères de performance des tubes à adsorption sont présentés en annexe A.

5 Estimation de l'incertitude par la démarche décrite par le GUM

5.1 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.

5.1.1 Les moyens

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

- L'efficacité de désorption de l'adsorbant 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)

5.1.2 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
 - Efficacité de prélèvement
 - Corrections de température et de pression atmosphérique : les moyennes des valeurs de température et de pression atmosphérique mesurées lors de la détermination des débits d'échantillonnage
- Après le 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

5.1.3 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
- Les interférents

5.1.4 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.

5.1.5 La main d'œuvre

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

- 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 ...

5.1.6 Synthèse

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

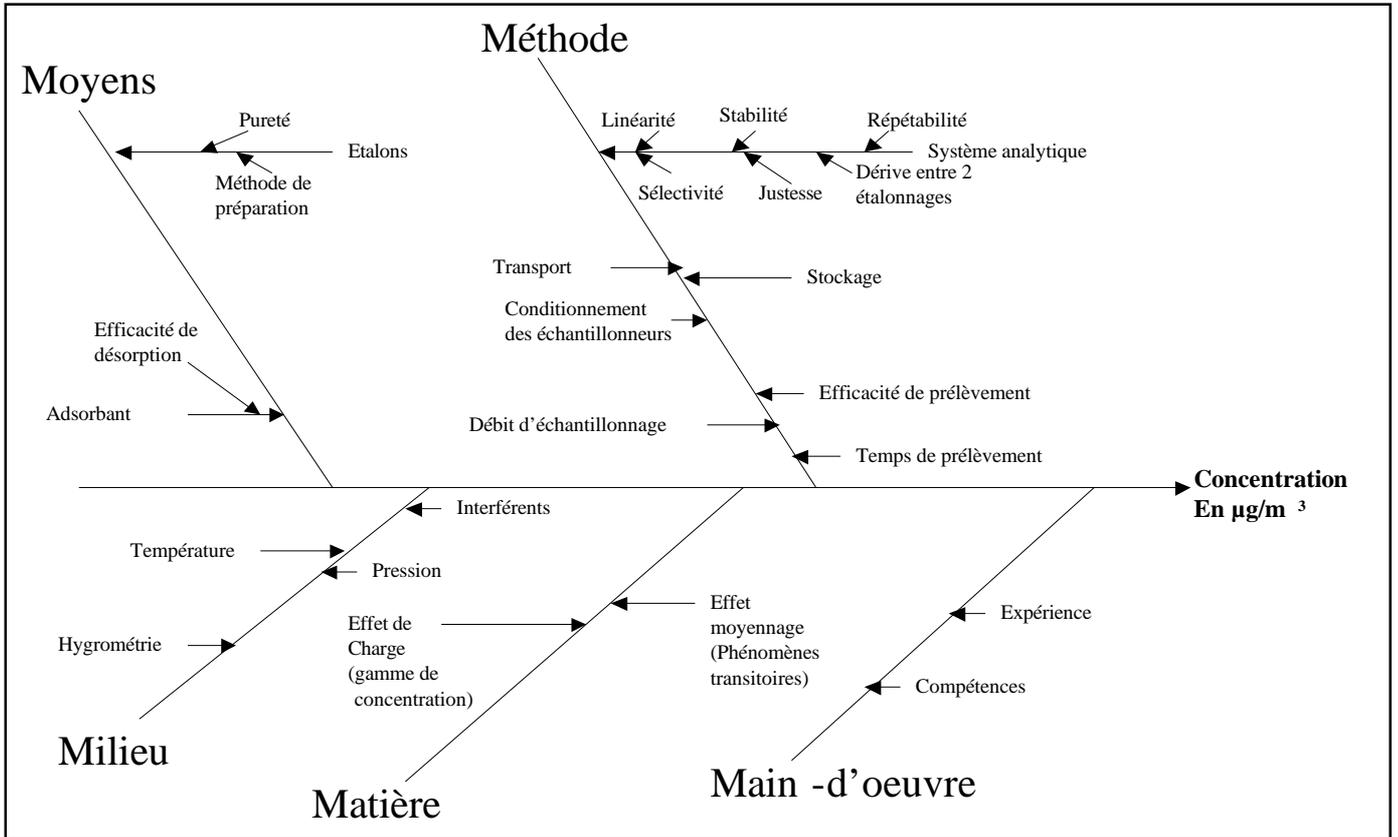


Figure 1 : Diagramme des 5M

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.

5.2 Modèle mathématique pour la détermination de la concentration de benzène

5.2.1 Modèle mathématique utilisé pour calculer la concentration de benzène

Le modèle mathématique utilisé pour le calcul des concentrations en benzène par tubes à adsorption est donné par la formule suivante :

$$C_m = \frac{m_{sam}}{V_{sam,STP}} \times 10^6 \text{ avec } m_{sam} = \frac{m_{meas} - m_{blc}}{E \times A \times D} \quad (1)$$

Avec :

- C_m la concentration massique en benzène aux conditions standard de température et de pression ($\mu\text{g}/\text{m}^3$),
- $V_{sam,STP}$ le volume d'air prélevé dans les conditions standard (293 K et 101,3 kPa) (ml),

- m_{meas} la masse de benzène mesurée par chromatographie en phase gazeuse (μg),
- m_{blc} la masse de benzène résiduelle sur un tube à adsorption témoin mesurée par chromatographie en phase gazeuse (sans qu'il y ait eu prélèvement) (μg),
- D l'efficacité de désorption,
- E l'efficacité de prélèvement,
- A la stabilité du benzène dans l'échantillon.

NOTE La norme européenne EN 14662-1 : 2005 ne prend pas en compte l'efficacité de désorption (D) dans le calcul de la concentration de benzène prélevé par pompage. Toutefois, cette efficacité de désorption a été tout de même intégrée dans la formule 1 par souci d'homogénéité avec la norme européenne EN 14662-4 : 2005 qui prend en compte ce paramètre.

La norme européenne EN 14662-1 : 2005 donne des préconisations concernant certains paramètres cités ci-dessus, à savoir :

- La masse du blanc : m_{blc} .
La norme européenne EN 14662-1 : 2005 fixe un critère de performance sur la masse du blanc qui est égal à 2 ng et lorsque cette condition est remplie, elle préconise de négliger la masse du blanc.
- L'efficacité de prélèvement : E .
La norme européenne EN 14662-1 : 2005 conseille de déterminer le volume de claquage du tube à adsorption suivant des procédures décrites dans les annexes E et F de la présente norme. Elle préconise ensuite de négliger l'incertitude-type sur l'efficacité de prélèvement à condition que le volume prélevé soit maintenu à 70 % du volume de claquage lors des essais sur site. En effet, dans ces conditions, l'efficacité de prélèvement peut être considérée comme étant égale à 100 %. Un exemple de calcul d'efficacité de prélèvement est fourni dans le rapport LCSQA/EMD/INERIS "Mesure du benzène – 1/3 : Surveillance du benzène par la méthode d'échantillonnage actif – Application de la norme 14662-1" de novembre 2007.
- La stabilité de l'échantillon : A .
La norme européenne EN 14662-1 : 2005 indique que la stabilité de l'échantillon doit être établie en réalisant des essais visant à déterminer l'influence du stockage dans les conditions types du laboratoire concerné (durée, température, environnement) sur la valeur de la masse de benzène adsorbée sur les tubes d'adsorption à une concentration de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. A partir des résultats obtenus, elle préconise de négliger l'incertitude-type relative due à la stabilité de l'échantillon lorsque l'essai ne présente pas de différence significative entre les résultats des analyses avant et après le stockage : en effet, dans ces conditions, il peut être considéré que la contribution de cette incertitude est déjà prise en compte dans d'autres contributions, comme par exemple la dérive ou la répétabilité.

Lorsque ces différentes conditions sont remplies, l'équation (1) peut être simplifiée de la façon suivante :

$$C_m = \frac{m_{meas}}{V_{sam,STP} \times D} \times 10^6 \quad (2)$$

Chaque composante de l'équation (2) (m_{meas} , $V_{sam,STP}$...) 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.

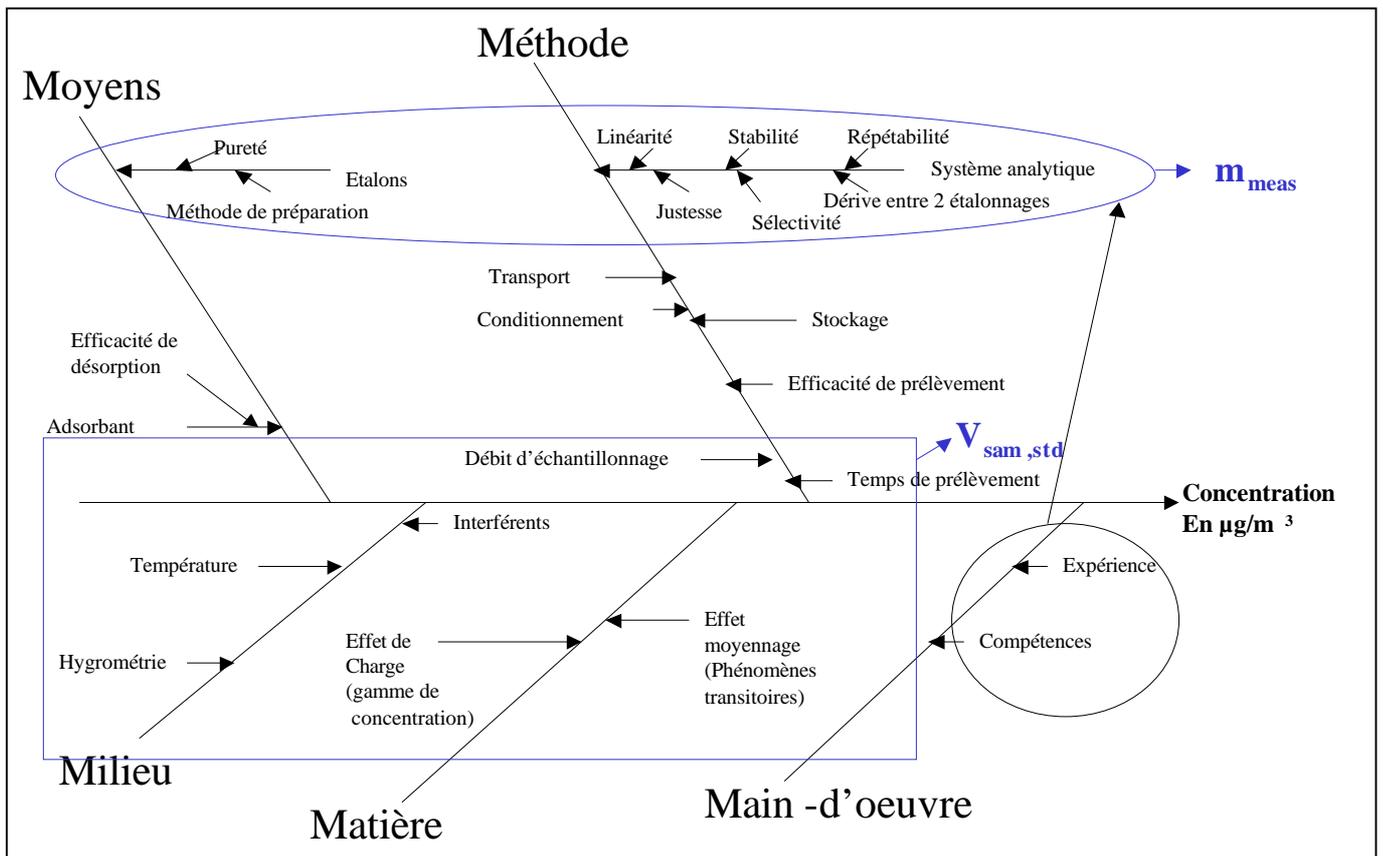


Figure 2 : Diagramme des 5M simplifié

Ce diagramme montre que la masse mesurée m_{meas} et le volume d'air prélevé $V_{sam, std}$ font l'objet de modèles mathématiques qui sont décrits dans les deux chapitres ci-après.

5.2.2 Modèle mathématique utilisé pour calculer la masse mesurée

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

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

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.

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 le chapitre 5.3.1.

5.2.3 Modèle mathématique utilisé pour calculer le volume d'air prélevé dans les conditions standard

Le volume d'air prélevé ($V_{sam,STP}$) peut être calculé de deux façons différentes :

— Soit en tenant uniquement compte du mesurage du débit d'échantillonnage avant le prélèvement,

$$V_{sam,STP} = \varphi_{start,STP} \times t \quad (4)$$

— Soit en tenant compte du mesurage du débit d'échantillonnage avant et après le prélèvement,

$$V_{sam,STP} = \frac{\varphi_{start,STP} + \varphi_{end,STP}}{2} \times t \quad (5)$$

Avec :

— $V_{sam,STP}$ le volume d'air prélevé dans les conditions standard (293 K et 101,3 kPa) (ml),

— $\varphi_{start,STP}$ et $\varphi_{end,STP}$ le débit d'échantillonnage mesuré respectivement au début et à la fin de la période de prélèvement ramené dans les conditions standard (293 K et 101,3 kPa) (ml/min),

— t le temps de prélèvement (min).

NOTE La norme européenne EN 14662-1 : 2005 préconise un volume d'air échantillonné supérieur ou égal à 5 litres afin de permettre une quantification fiable du benzène dans la partie basse de la gamme de mesure. Dans ces conditions, le volume de claquage du tube à adsorption doit être supérieur ou égal à 7 litres.

Comme les dispositifs utilisés pour effectuer les prélèvements sont généralement constitués de régulateurs de débit massique (RDM), les débits d'échantillonnage mesurés au début ou à la fin de la période de prélèvement peuvent être convertis aux conditions standard par les formules suivantes :

$$\varphi_{start,STP} = \varphi_{start} \times \frac{P_{start}}{101,3} \times \frac{293}{T_{start}} \quad (6)$$

$$\varphi_{end,STP} = \varphi_{end} \times \frac{P_{end}}{101,3} \times \frac{293}{T_{end}} \quad (7)$$

Avec :

— $\varphi_{start,STP}$ et $\varphi_{end,STP}$ le débit d'échantillonnage mesuré respectivement au début et à la fin de la période de prélèvement ramené dans les conditions standard (293 K et 101,3 kPa) (ml/min),

— φ_{start} et φ_{end} le débit d'échantillonnage mesuré respectivement au début et à la fin de la période de prélèvement aux conditions réelles de température et de pression du site (ml/min),

— P_{start} et P_{end} la pression réelle de l'air durant les mesurages du débit d'échantillonnage respectivement au début et à la fin du prélèvement (kPa),

- T_{start} et T_{end} la température réelle de l'air durant les mesurages du débit d'échantillonnage respectivement au début et à la fin du prélèvement (K).

L'ensemble des incertitudes-types associées à ces paramètres est décrit dans le chapitre 5.3.2.

5.3 Détermination des incertitudes-types relatives

Afin de rester homogène avec la norme européenne EN 14662-1 : 2005, les formules des incertitudes-types exposées ci-après sont exprimées en relatif.

5.3.1 Incertitude-type relative sur la masse mesurée (m_{meas})

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 ($X_{étalons}$) et dérive ($X_{dérive}$).

5.3.1.1 Incertitude-type relative de linéarité (m_{reg})

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

$$w_F = \frac{u(m_{reg})}{m_{reg}} = \frac{|m_{reg} - m_{CS}|}{m_{CS}} \times \frac{1}{\sqrt{3}} \quad (8)$$

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.

5.3.1.2 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 :

$$R = \frac{\Delta t_r}{0,85 \times (h_B + h_I)} \quad (9)$$

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 (cf. norme européenne EN 14662-1 : 2005).

NOTE 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 14662-1 : 2005).

5.3.1.3 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 :

$$w_{\text{Anal}} = \frac{u(X_{\text{Répétabilité}})}{X_{\text{Répétabilité}}} = \frac{1}{X_{\text{Répétabilité}}} \times \frac{s(m_D)}{m_D} = \frac{s(m_D)}{m_D} \quad (10)$$

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 moyenne mesurée de benzène (µg).

5.3.1.4 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.

$$w_{\text{CS}}^2 = \frac{u(m_{\text{CS}})^2}{n \times m_{\text{CS}}^2} \quad (11)$$

Avec :

- w_{CS} l'incertitude-type relative due aux étalons (µg),
- $u(m_{\text{CS}})$ l'incertitude-type absolue due aux étalons (µg),
- m_{CS} la masse de 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 sont décrits dans l'annexe E de la partie 3 du guide.

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

L'incertitude-type relative w_d due à la dérive de la réponse entre deux étalonnages qui doit être inférieure ou égale à 5 % selon la norme européenne NF EN 14662-1 : 2005 peut être évaluée :

- Soit en utilisant la démarche décrite dans la norme européenne NF EN 14662-1 : 2005 :

$$w_d = \frac{|r_n - r_{n-1}|}{\sqrt{3} \left(\frac{r_n + r_{n-1}}{2} \right)} \quad (12)$$

Avec :

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

$$w_d = \frac{u(X_{Dérive})}{X_{Dérive}} = \frac{1}{X_{Dérive}} \times \left[\frac{EMT}{\sqrt{3} \times 100} \right] = \frac{EMT}{\sqrt{3} \times 100} \quad (13)$$

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 %).

5.3.2 Incertitude-type relative sur le volume d'air prélevé dans les conditions standard ($V_{sam,STP}$)

Le débit peut se mesurer avec un débitmètre massique ou un débitmètre volumique.

Dans le cas où les mesures sont effectuées avec un débitmètre massique, la normalisation de la concentration de benzène dans les conditions standard de pression et de température n'est pas nécessaire.

5.3.2.1 Incertitude-type relative sur le débit d'échantillonnage mesuré aux conditions réelles de température et de pression du site (φ)

L'incertitude-type relative sur le débit d'échantillonnage mesuré aux conditions réelles de température et de pression du site est calculée en appliquant la formule suivante :

$$\frac{u^2(\varphi)}{\varphi^2} = \frac{u_{cal}^2 + \frac{s_{meas}^2}{n}}{\varphi^2} \quad (14)$$

Avec :

- $u(\varphi)$ l'incertitude-type sur le débit d'échantillonnage mesuré aux conditions réelles de température et de pression du site,
- φ le débit d'échantillonnage mesuré aux conditions réelles de température et de pression du site,
- u_{cal} l'incertitude-type d'étalonnage du débitmètre,
- s_{meas} l'écart-type de répétabilité sur le débit d'échantillonnage mesuré dans les conditions réelles de température et de pression du site (effectuer au moins 3 mesurages),
- n le nombre de mesurages du débit d'échantillonnage effectués dans les conditions réelles de température et de pression du site.

5.3.2.2 Dérive du débit d'échantillonnage dans le temps ($\Delta\varphi_{STP}$)

Concernant l'évaluation de la dérive du débit d'échantillonnage dans le temps, la valeur peut être :

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

5.3.2.3 Incertitude-type relative sur la température lors du mesurage du débit d'échantillonnage dans les conditions réelles de température et de pression du site (T)

L'incertitude-type relative sur la température lors du mesurage du débit d'échantillonnage dans les conditions réelles de température et de pression du site est évaluée en utilisant la formule suivante :

$$\frac{u(T)}{T} = \frac{1}{T} \sqrt{u_{\text{Etalonnage}}^2 + u_{\text{Dérive}}^2 + u_{\text{Autres influences}}^2} \quad (15)$$

Avec :

- $u(T)$ l'incertitude-type sur la température lors du mesurage du débit d'échantillonnage,
- T la température lors du mesurage du débit d'échantillonnage,

- $u_{\text{Étalonnage}}$ l'incertitude-type d'étalonnage de l'appareil utilisé pour mesurer la température,
- $u_{\text{Dérive}}$ l'incertitude-type liée à la dérive de l'étalonnage du capteur de température,
Concernant l'évaluation de la dérive, la valeur peut être égale :
 - Soit à une erreur maximale tolérée choisie par l'utilisateur ;
 - Soit à une valeur fixée sur la base des résultats des essais effectués par l'utilisateur (valeur réelle de dérive constatée) ; l'incertitude-type pourra être alors prise égale, par exemple, à la moyenne des écarts ou à l'écart maximum entre deux résultats d'étalonnage consécutifs.
- $u_{\text{Autres inf luences}}$ l'incertitude-type liée au mode opératoire pour l'obtention de la température.

5.3.2.4 Incertitude-type relative sur la pression lors du mesurage du débit d'échantillonnage dans les conditions réelles de température et de pression du site (P)

L'incertitude-type relative sur la pression lors du mesurage du débit d'échantillonnage dans les conditions réelles de température et de pression du site est évaluée en utilisant la formule suivante :

$$\frac{u(P)}{P} = \frac{1}{P} \sqrt{u_{\text{Étalonnage}}^2 + u_{\text{Dérive}}^2 + u_{\text{Autres inf luences}}^2} \quad (16)$$

Avec :

- $u(P)$ l'incertitude-type sur la pression lors du mesurage du débit d'échantillonnage,
- P la pression lors du mesurage du débit d'échantillonnage,
- $u_{\text{Étalonnage}}$ l'incertitude-type d'étalonnage de l'appareil utilisé pour mesurer la pression,
- $u_{\text{Dérive}}$ l'incertitude-type liée à la dérive de l'étalonnage du capteur de pression,
Concernant l'évaluation de la dérive, la valeur peut être égale :
 - Soit à une erreur maximale tolérée choisie par l'utilisateur ;
 - Soit à une valeur fixée sur la base des résultats des essais effectués par l'utilisateur (valeur réelle de dérive constatée) ; l'incertitude-type pourra être alors prise égale, par exemple, à la moyenne des écarts ou à l'écart maximum entre deux résultats d'étalonnage consécutifs.
- $u_{\text{Autres inf luences}}$ l'incertitude-type liée au mode opératoire pour l'obtention de la pression.

5.3.2.5 Incertitude-type sur le temps de prélèvement (t)

La norme européenne NF EN 14662-1 : 2005 indique que pour un temps de prélèvement de 24h, l'incertitude-type relative due au mesurage de t est négligeable quand t est mesuré à $\pm 0,5$ min près.

5.3.3 Incertitude-type relative sur l'efficacité de désorption (D)

La norme européenne NF EN 14662-1 : 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 w_D due à l'efficacité de désorption est évaluée de la façon suivante :

$$w_D = \frac{u(D)}{D} = \sqrt{\frac{u^2(m_{crm}) + s^2(m_D) + \frac{(m_{crm} - m_D)^2}{3}}{m_{crm}^2}} \quad (17)$$

Avec :

- w_D l'incertitude-type relative sur l'efficacité de désorption,
- $u(D)$ l'incertitude-type sur l'efficacité de désorption (μg),
- D l'efficacité de désorption (μg),
- $u(m_{crm})$ l'incertitude-type du matériau de référence (μg),
- $s(m_D)$ l'écart-type des masses 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 14662-1 : 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 Par rapport à la norme européenne NF EN 14662-1 : 2005, une incertitude liée à l'écart entre la masse certifiée et celle mesurée pour le matériau de référence (3^{ème} terme du numérateur) a été rajoutée pour tenir compte d'un éventuel biais sur la mesure (justesse de la méthode d'analyse).

NOTE 3 Ces essais permettent également d'évaluer la justesse de la méthode d'analyse.

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 à adsorption dopés en benzène. Ces tubes à adsorption peuvent être dopés par vaporisation de solutions étalons liquides ou avec un mélange gazeux de référence. Ceci est exposé dans l'annexe F de la partie 3 du guide.

5.4 Calcul des incertitudes-types composées

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

Comme vu au chapitre 5.2.1, le modèle mathématique utilisé pour calculer la concentration de benzène est le suivant :

$$C_m = \frac{m_{meas}}{V_{sam,STP} \times D} \times 10^6$$

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

$$\frac{u^2(C_m)}{C_m^2} = \frac{u^2(m_{meas})}{m_{meas}^2} + \frac{u^2(V_{sam,STP})}{V_{sam,STP}^2} + \frac{u^2(D)}{D^2} \quad (18)$$

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,
- $u(V_{sam,STP})$ l'incertitude-type sur le volume d'air prélevé dans les conditions standard (293 K et 101,3 kPa),
- $V_{sam,STP}$ le volume d'air prélevé dans les conditions standard (293 K et 101,3 kPa),
- $u(D)$ l'incertitude-type sur l'efficacité de désorption,
- D l'efficacité de désorption.

Comme indiqué dans le chapitre 5.2, la masse mesurée m_{meas} et le volume d'air prélevé dans les conditions standard $V_{sam,STP}$ font l'objet de modèles mathématiques auxquels est appliquée la loi de propagation des incertitudes (cf. chapitres ci-après).

5.4.2 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 5.2.2) :

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

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

$$\frac{u^2(m_{meas})}{m_{meas}^2} = \frac{u^2(m_{reg})}{m_{reg}^2} + \frac{u^2(X_{sélectivité})}{X_{sélectivité}^2} + \frac{u^2(X_{répétabilité})}{X_{répétabilité}^2} + \frac{u^2(X_{étalons})}{X_{étalons}^2} + \frac{u^2(X_{dérive})}{X_{dérive}^2} \quad (19)$$

En reprenant les notations utilisées dans la norme européenne NF EN 14662-1 : 2005, l'équation (19) conduit à l'expression finale de la variance relative $\frac{u^2(m_{meas})}{m_{meas}^2}$ sur la masse mesurée, à savoir :

$$\frac{u^2(m_{meas})}{m_{meas}^2} = w_F^2 + w_{Sélectivité}^2 + w_{Anal}^2 + w_{CS}^2 + w_D^2 \quad (20)$$

Avec :

- $u(m_{meas})$ l'incertitude-type composée sur la masse de benzène adsorbée sur le tube à adsorption après prélèvement,
- m_{meas} la masse de benzène adsorbée sur le tube à adsorption après prélèvement,

- 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,
- w_{CS} l'incertitude-type relative due aux étalons,
- w_D l'incertitude-type relative due à la dérive du détecteur entre deux étalonnages.

5.4.3 Incertitude-type composée sur le volume d'air prélevé avec prise en compte du débit d'échantillonnage dans les conditions standard avant le prélèvement ($V_{sam,STP}$)

Ce chapitre ne traite que le cas des dispositifs de prélèvement à régulation massique.

5.4.3.1 Volume d'air prélevé dans les conditions standard ($V_{sam,STP}$)

Lorsque le débit d'échantillonnage n'est mesuré qu'avant le prélèvement, la formule utilisée pour calculer le volume d'air prélevé dans les conditions standard est la suivante :

$$V_{sam,STP} = \varphi_{start,STP} \times t$$

Dans ce cas, si on considère que $\Delta\varphi_{STP}$ suit une distribution rectangulaire, l'application de la loi de propagation à la formule précédente conduit à :

$$\frac{u^2(V_{sam,STP})}{(V_{sam,STP})^2} = \frac{u^2(\varphi_{start,STP})}{(\varphi_{start,STP})^2} + \frac{u^2(t)}{t^2} + \frac{(\Delta\varphi_{STP})^2}{3 \times \varphi_{start,STP}^2} \quad (21)$$

Avec :

- $u(V_{sam,STP})$ l'incertitude-type sur le volume d'air prélevé dans les conditions standard (293 K et 101,3 kPa),
- $V_{sam,STP}$ le volume d'air prélevé dans les conditions standard (293 K et 101,3 kPa),
- $u(\varphi_{start,STP})$ l'incertitude-type sur le débit d'échantillonnage mesuré au début de la période de prélèvement ramené dans les conditions standard (293 K et 101,3 kPa),
- $\varphi_{start,STP}$ le débit d'échantillonnage mesuré au début de la période de prélèvement ramené dans les conditions standard (293 K et 101,3 kPa),
- $u(t)$ l'incertitude-type sur le temps de prélèvement,
- t le temps de prélèvement,
- $\Delta\varphi_{STP}$ la dérive du débit d'échantillonnage dans le temps.

Les incertitudes-types $\Delta\varphi_{STP}$ et $u(t)$ sont évaluées respectivement dans les chapitres 5.3.2.2. et 5.3.2.5.

L'incertitude-type $u(\varphi_{start,STP})$ est évaluée dans le chapitre 5.4.2. ci-après.

5.4.3.2 Débit d'échantillonnage avant le prélèvement dans les conditions standard ($\varphi_{start,STP}$)

Le débit d'échantillonnage mesuré au début de la période de prélèvement aux conditions réelles de température et de pression du site peut être converti aux conditions standard par la formule suivante :

$$\varphi_{start,STP} = \varphi_{start} \times \frac{P_{start}}{101,3} \times \frac{293}{T_{start}}$$

L'application de la loi de propagation à l'équation précédente conduit à l'incertitude-type sur le débit d'échantillonnage mesuré au début de la période de prélèvement ramené dans les conditions standard, soit :

$$\frac{u^2(\varphi_{start,STP})}{(\varphi_{start,STP})^2} = \frac{u^2(\varphi_{start})}{\varphi_{start}^2} + \frac{u^2(P_{start})}{P_{start}^2} + \frac{u^2(T_{start})}{T_{start}^2} \quad (22)$$

Avec :

- $u(\varphi_{start,STP})$ l'incertitude-type sur le débit d'échantillonnage mesuré au début de la période de prélèvement ramené dans les conditions standard (293 K et 101,3 kPa),
- $\varphi_{start,STP}$ le débit d'échantillonnage mesuré au début de la période de prélèvement ramené dans les conditions standard (293 K et 101,3 kPa),
- $u(\varphi_{start})$ l'incertitude-type sur le débit d'échantillonnage mesuré au début de la période de prélèvement aux conditions réelles de température et de pression du site,
- φ_{start} le débit d'échantillonnage mesuré au début de la période de prélèvement aux conditions réelles de température et de pression du site,
- $u(T_{start})$ l'incertitude-type sur la température réelle de l'air durant les mesurages du débit d'échantillonnage au début de la période de prélèvement,
- T_{start} la température réelle de l'air durant les mesurages du débit d'échantillonnage au début de la période de prélèvement,
- $u(P_{start})$ l'incertitude-type sur la pression réelle de l'air durant les mesurages du débit d'échantillonnage au début de la période de prélèvement,
- P_{start} la pression réelle de l'air durant les mesurages du débit d'échantillonnage au début de la période de prélèvement.

Les différentes incertitudes-types mentionnées ci-dessous, à savoir $u(\varphi_{start})$, $u(T_{start})$ et $u(P_{start})$ sont évaluées respectivement dans les chapitres 5.3.2.1., 5.3.2.3. et 5.3.2.4.

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

5.4.4 Incertitude-type composée sur le volume d'air prélevé avec prise en compte du débit d'échantillonnage dans les conditions standard avant et après le prélèvement ($V_{sam,STP}$)

5.4.4.1 Volume d'air prélevé dans les conditions standard ($V_{sam,STP}$)

Lorsque le débit d'échantillonnage est mesuré avant et après le prélèvement, la formule utilisée pour calculer le volume d'air prélevé dans les conditions standard est la suivante :

$$V_{sam,STP} = \frac{\varphi_{start,STP} + \varphi_{end,STP}}{2} \times t$$

Dans ce cas, si on considère que $\Delta\varphi_{STP}$ suit une distribution uniforme, l'application de la loi de propagation à la formule précédente conduit à :

$$\frac{u^2(V_{sam,STP})}{(V_{sam,STP})^2} = \frac{u^2(\varphi_{start,STP}) + u^2(\varphi_{end,STP})}{(\varphi_{start,STP} + \varphi_{end,STP})^2} + \frac{u^2(t)}{t^2} + \frac{(\Delta\varphi_{STP})^2}{12 \left(\frac{\varphi_{start,STP} + \varphi_{end,STP}}{2} \right)^2} \quad (23)$$

Avec :

- $u(V_{sam,STP})$ l'incertitude-type sur le volume d'air prélevé dans les conditions standard (293 K et 101,3 kPa),
- $V_{sam,STP}$ le volume d'air prélevé dans les conditions standard (293 K et 101,3 kPa),
- $u(\varphi_{start,STP})$ l'incertitude-type sur le débit d'échantillonnage mesuré au début de la période de prélèvement ramené dans les conditions standard (293 K et 101,3 kPa),
- $\varphi_{start,STP}$ le débit d'échantillonnage mesuré au début de la période de prélèvement ramené dans les conditions standard (293 K et 101,3 kPa),
- $u(\varphi_{end,STP})$ l'incertitude-type sur le débit d'échantillonnage mesuré à la fin de la période de prélèvement ramené dans les conditions standard (293 K et 101,3 kPa),
- $\varphi_{end,STP}$ le débit d'échantillonnage mesuré à la fin de la période de prélèvement ramené dans les conditions standard (293 K et 101,3 kPa),
- $u(t)$ l'incertitude-type sur le temps de prélèvement,
- t le temps de prélèvement,
- $\Delta\varphi_{STP}$ la dérive du débit d'échantillonnage dans le temps.

Les incertitudes-types $u(\varphi_{start,STP})$ et $u(\varphi_{end,STP})$ sur les débits d'échantillonnage calculés selon la procédure décrite au paragraphe 5.3.2.1. conduisent à des valeurs qui ne sont généralement pas significativement différentes. Dans ces conditions, l'équation (23) peut être simplifiée en considérant que l'incertitude-type sur les débits d'échantillonnage $\varphi_{start,STP}$ et $\varphi_{end,STP}$ peut être prise comme étant égale à la valeur maximale notée $u(\varphi_{STP})_{max}$ des incertitudes-types calculées pour les débits d'échantillonnage $\varphi_{start,STP}$ et $\varphi_{end,STP}$ mesurés au début et à la fin de la période de prélèvement et ramenés dans les conditions standard.

De plus, comme indiqué au paragraphe 5.3.2.2., la dérive du débit d'échantillonnage dans le temps $\Delta\varphi_{STP}$ est égale à l'écart entre le débit d'échantillonnage mesuré au début de la période de prélèvement et celui mesuré à la fin de la période de prélèvement.

Par conséquent, en tenant compte de ces éléments, l'équation (23) devient :

$$\frac{u^2(V_{sam,STP})}{V_{sam,STP}^2} = \frac{2 \times u^2(\varphi_{STP})_{max}}{(\varphi_{start,STP} + \varphi_{end,STP})^2} + \frac{u^2(t)}{t^2} + \frac{(\varphi_{start,STP} - \varphi_{end,STP})^2}{12 \left(\frac{\varphi_{start,STP} + \varphi_{end,STP}}{2} \right)^2} \quad (24)$$

Avec :

- $u(V_{sam,STP})$ l'incertitude-type sur le volume d'air prélevé dans les conditions standard (293 K et 101,3 kPa),
- $V_{sam,STP}$ le volume d'air prélevé dans les conditions standard (293 K et 101,3 kPa),
- $u(\varphi_{STP})_{max}$ l'incertitude-type maximale sur le débit d'échantillonnage dans les conditions standard (293 K et 101,3 kPa),
- $\varphi_{start,STP}$ le débit d'échantillonnage mesuré au début de la période de prélèvement ramené dans les conditions standard (293 K et 101,3 kPa) (ml/min),
- $\varphi_{end,STP}$ le débit d'échantillonnage mesuré à la fin de la période de prélèvement ramené dans les conditions standard (293 K et 101,3 kPa) (ml/min).
- $u(t)$ l'incertitude-type sur le temps de prélèvement,
- t le temps de prélèvement.

L'incertitude-type $u(t)$ est évaluée dans le chapitre 5.3.2.5.

Les incertitudes-types sur les débits d'échantillonnage mesurés au début et à la fin de la période de prélèvement ramenés dans les conditions standard $u(\varphi_{start,STP})$ et $u(\varphi_{end,STP})$ sont évaluées dans le chapitre 5.4.4.2. ci-après.

L'incertitude-type sur le débit d'échantillonnage moyen est égale à la valeur maximale notée $u(\varphi_{STP})_{max}$ des incertitudes-types $u(\varphi_{start,STP})$ et $u(\varphi_{end,STP})$ déterminées respectivement pour les débits d'échantillonnage $\varphi_{start,STP}$ et $\varphi_{end,STP}$ au début et à la fin de la période de prélèvement et ramenés dans les conditions standard.

5.4.4.2 Débits d'échantillonnage avant et après le prélèvement dans les conditions standard ($\varphi_{start,STP}$ et $\varphi_{end,STP}$)

Les débits d'échantillonnage mesurés au début et à la fin de la période de prélèvement aux conditions réelles de température et de pression du site peuvent être convertis aux conditions standard par les formules suivantes :

$$\varphi_{start,STP} = \varphi_{start} \times \frac{P_{start}}{101,3} \times \frac{293}{T_{start}}$$

$$\varphi_{end,STP} = \varphi_{end} \times \frac{P_{end}}{101,3} \times \frac{293}{T_{end}}$$

L'application de la loi de propagation aux deux équations précédentes conduit aux incertitudes-types sur les débits d'échantillonnage mesurés au début et à la fin de la période de prélèvement ramenés dans les conditions standard, soit :

$$\frac{u^2(\varphi_{start,STP})}{(\varphi_{start,STP})^2} = \frac{u^2(\varphi_{start})}{\varphi_{start}^2} + \frac{u^2(P_{start})}{P_{start}^2} + \frac{u^2(T_{start})}{T_{start}^2} \quad (25)$$

$$\frac{u^2(\varphi_{end,STP})}{(\varphi_{end,STP})^2} = \frac{u^2(\varphi_{end})}{\varphi_{end}^2} + \frac{u^2(P_{end})}{P_{end}^2} + \frac{u^2(T_{end})}{T_{end}^2} \quad (26)$$

Avec :

- $u(\varphi_{start,STP})$ et $u(\varphi_{end,STP})$ l'incertitude-type sur le débit d'échantillonnage mesuré respectivement au début et à la fin de la période de prélèvement, ramené dans les conditions standard (293 K et 101,3 kPa),
- $\varphi_{start,STP}$ et $\varphi_{end,STP}$ le débit d'échantillonnage mesuré respectivement au début et à la fin de la période de prélèvement ramené dans les conditions standard (293 K et 101,3 kPa),
- $u(\varphi_{start})$ et $u(\varphi_{end})$ l'incertitude-type sur le débit d'échantillonnage mesuré respectivement au début et à la fin de la période de prélèvement aux conditions réelles de température et de pression du site,
- φ_{start} et φ_{end} le débit d'échantillonnage mesuré respectivement au début et à la fin de la période de prélèvement aux conditions réelles de température et de pression du site,
- $u(P_{start})$ et $u(P_{end})$ les incertitudes-types sur la pression réelle de l'air durant les mesurages du débit d'échantillonnage respectivement au début et à la fin du prélèvement,
- P_{start} et P_{end} la pression réelle de l'air durant les mesurages du débit d'échantillonnage respectivement au début et à la fin du prélèvement,
- $u(T_{start})$ et $u(T_{end})$ les incertitudes-types sur la température réelle de l'air durant les mesurages du débit d'échantillonnage respectivement au début et à la fin du prélèvement,
- T_{start} et T_{end} la température réelle de l'air durant les mesurages du débit d'échantillonnage respectivement au début et à la fin du prélèvement.

Les incertitudes-types $u(\varphi_{start})$ et $u(\varphi_{end})$ sont évaluées dans le chapitre 5.3.2.1., les incertitudes-types $u(T_{start})$ et $u(T_{end})$ dans le chapitre 5.3.2.3. et les incertitudes-types $u(P_{start})$ et $u(P_{end})$ dans le chapitre 5.3.2.4.

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

5.4.5 Incertitude-type composée sur le volume d'air prélevé avec prise en compte d'une EMT sur le débit d'échantillonnage ($V_{sam,STP}$)

Cette pratique n'est applicable que pour les appareils dont le débit d'échantillonnage est vérifié périodiquement en laboratoire ou sur site selon le paragraphe 5.4.4.

Dans ce cas, l'incertitude-type relative sur le volume d'air prélevé dans les conditions standard (293 K et 101,3 kPa) peut être évaluée en utilisant les erreurs maximales tolérées déterminées par

l'utilisateur lors des vérifications périodiques en laboratoire ou sur site (carte de contrôle, par exemple) :

$$\frac{u(V_{sam,STP})}{V_{sam,STP}} = \frac{EMT}{\sqrt{3} \times 100} \quad (27)$$

Avec :

- $u(V_{sam,STP})$ l'incertitude-type sur le volume d'air prélevé dans les conditions standard (293 K et 101,3 kPa),
- $V_{sam,STP}$ le volume d'air prélevé dans les conditions standard (293 K et 101,3 kPa),
- EMT l'erreur maximale tolérée fixée par l'utilisateur (en %).

5.5 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 :

$$U(C_m) = k \times \sqrt{u^2(C_m)} = 2 \times \sqrt{u^2(C_m)} \quad (28)$$

$$U_{rel}(C_m) = \frac{U(C_m)}{C_m} \times 100 \quad (29)$$

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 B est donné un exemple d'estimation de l'incertitude pour une concentration de benzène de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

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

Le calcul d'incertitude tel que présenté dans le chapitre précédent en se basant sur la démarche préconisée par le GUM correspond à une approche « théorique » qui permet de quantifier la contribution de chaque caractéristique de performance à l'incertitude globale et d'identifier les points sur lesquels il convient d'apporter des améliorations. Comme le préconise la norme NF EN 14662-1, l'utilisateur doit vérifier la cohérence de ses calculs en les confrontant aux résultats d'essais sur site. En effet, dans toute approche GUM, il est difficile d'appréhender certaines composantes d'incertitude liées par exemple ici, à la mise en œuvre du mesurage, à l'opérateur, à l'influence des variations des paramètres environnementaux... pouvant conduire à l'évolution des caractéristiques de performance.

A contrario, le calcul peut conduire à une maximalisation de la valeur d'incertitude, car les effets de toutes les composantes sont ajoutés alors que certains d'entre eux peuvent se compenser (par exemple, cela peut être le cas des interférents).

A titre d'exemple, sont présentés ci-dessous des résultats d'essais sur site réalisés en 2007 (Locoge N., Bandol C., Chiappini L., Mesure du benzène - Surveillance du benzène par la méthode d'échantillonnage actif : Application de la norme 14662-1. Rapport d'activités LCSQA de 2007).

Conditions d'essais

- Campagne de mesure organisée par l'INERIS avec le concours du réseau de mesure AIRPARIF en mai 2005 sur un site de type trafic d'AIRPARIF situé au bord du périphérique parisien, près de la porte d'Auteuil,
- Réalisation de 2 séries d'essais d'une semaine chacune,
- Mise en œuvre de préleveurs actifs : le CFAS du NPL, le préleveur d'AIRPARIF, les deux préleveurs développés par TERA environnement, le SASS et le SYPAC TERA, et l'UMEG GPS T15 ; sur chaque appareil sont placés deux tubes excepté pour l'UMEG qui ne prélève que sur un seul tube simultanément.
- Mise en œuvre de 4 analyseurs de BTEX en continu installés par l'EMD.
- Analyse des échantillons par thermodésorption couplée à la chromatographie gazeuse, par détection à ionisation de flamme (FID) sur Turbomatrix ATD de Perkin Elmer[®] avec étalonnage externe des systèmes d'analyse par dopage de tubes Perkin Elmer (carbopack X) et Radiello avec des solutions étalons.

Les figures 3 et 4 présentent les concentrations obtenues par les différentes méthodes de prélèvement pour les BTEX ainsi que les incertitudes de mesure associées à chaque méthode.

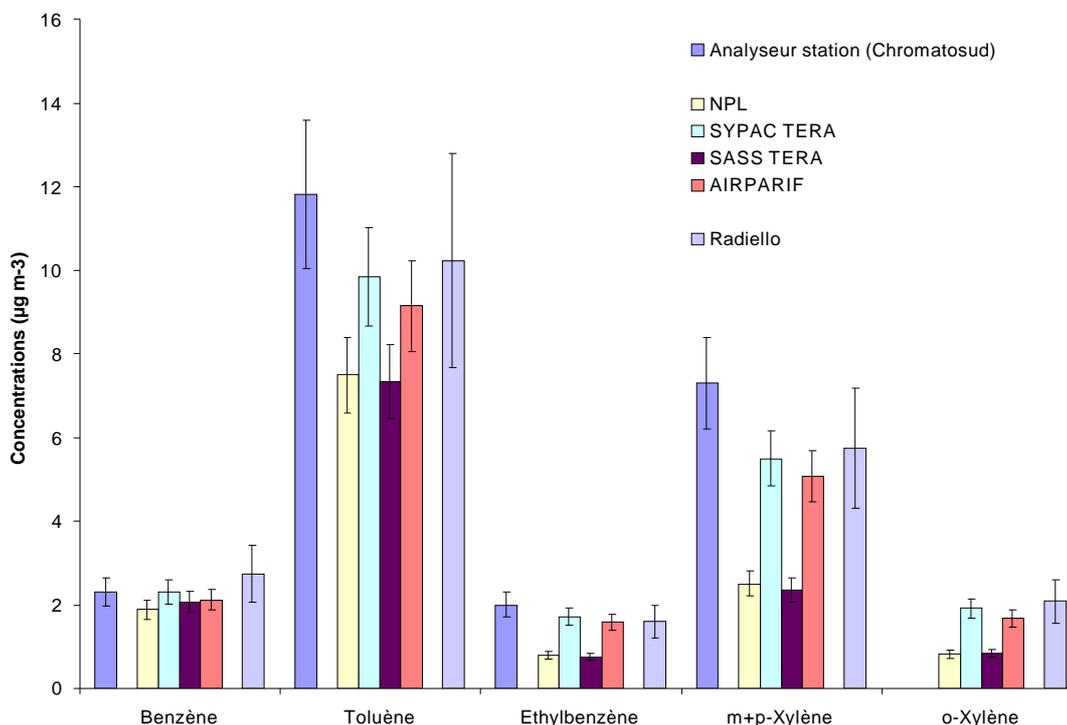


Figure 3 : Résultats obtenus pour chaque préleveur actif, analyseur automatique et tubes Radiello pour la 1^{ère} semaine. Les barres d'erreur correspondent aux incertitudes relatives à chaque méthode, 15 % pour l'analyseur automatiques, 12 % pour les préleveurs et 25 % pour les tubes Radiello

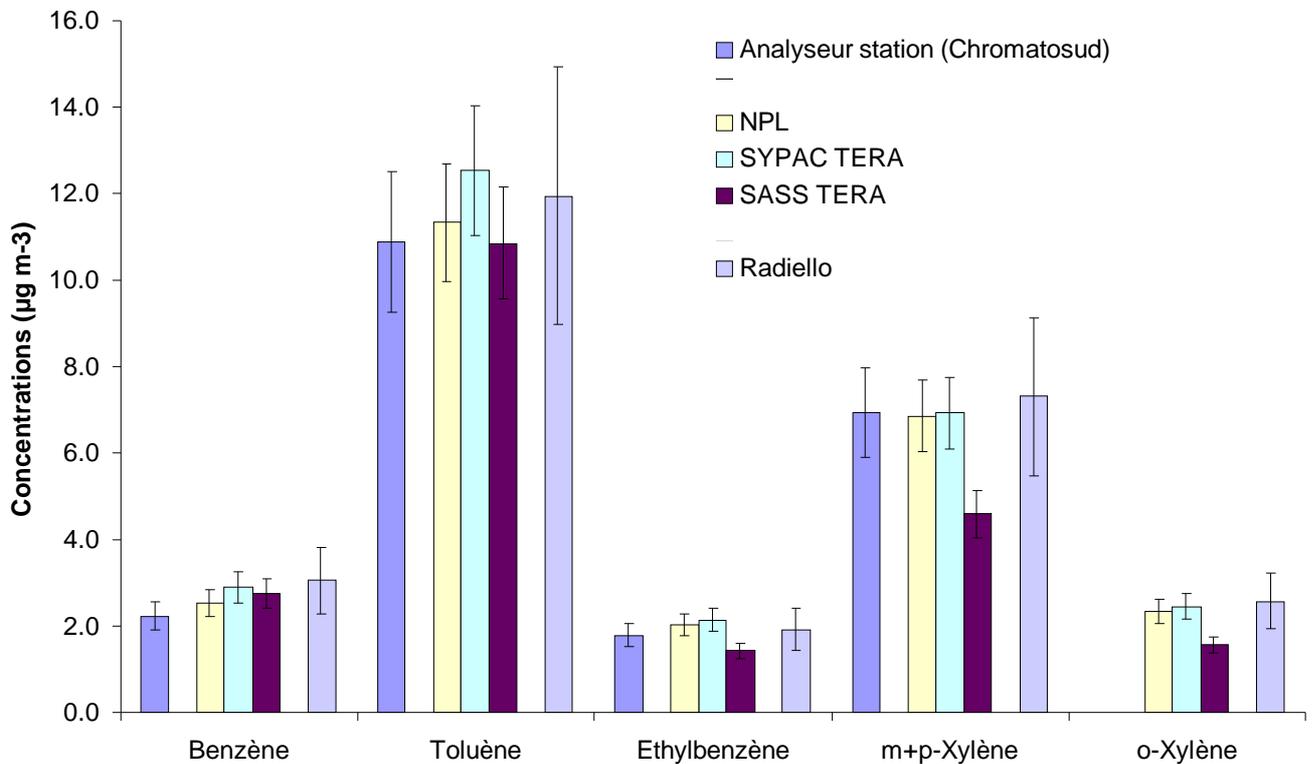


Figure 4 : Comparaison des données obtenues par préleveur actif, analyseur automatique et tubes Radiello pour la 2^{ème} semaine. Les barres d'erreur correspondent aux incertitudes relatives à chaque méthode, 15 % pour l'analyseur automatiques, 12 % pour les préleveurs et 25 % pour les tubes Radiello

Concernant uniquement le benzène, les essais réalisés en 2007 montrent que pour les conditions d'environnement et de matrice rencontrées lors de la campagne de mesures, les résultats obtenus avec les différents préleveurs mis en oeuvre sont répétables.

De plus, en considérant les incertitudes de mesure estimées comme indiqué au chapitre 5., l'exploitation des résultats montrent que les concentrations obtenues avec les préleveurs ne sont pas significativement différentes entre elles et sont en accord avec les données de l'analyseur automatique, également considéré comme méthode de référence.

Par conséquent, ceci tend à montrer que la démarche d'estimation des incertitudes décrite par le GUM et appliquée au chapitre 5. d'une part, et l'exploitation des résultats des essais sur site d'autre part, conduisent à des valeurs d'incertitude équivalentes.

Annexe A

Critères de performance

Contribution à l'incertitude	Critère de performance (NF EN 14662-1 : 2005)	Organisme responsable
<u>Echantillonnage</u>		
Volume de prélèvement	Volume ≥ 5 l	Organisme de prélèvement
Débit d'échantillonnage (Étalonnage et mesurage)	Incertitude relative $\leq 2,5$ %	Organisme de prélèvement
Variation du débit lors du prélèvement	Ecart relatif entre les débits mesurés avant et après le prélèvement ≤ 5 %	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 ≤ 4 %	Organisme de prélèvement
Efficacité de prélèvement	Efficacité ≥ 99 %	Laboratoire d'analyse
<u>Masse de benzène dans l'échantillon</u>		
Stabilité	Négligeable	Laboratoire évaluateur*
<u>Mesurage de la masse de benzène</u>		
Masse de benzène dans les étalons	Incertitude relative ≤ 2 %	Laboratoire d'analyse
Ecart de linéarité de la fonction d'étalonnage	Résidus relatifs dans la gamme d'étalonnage ≤ 3 % et à la valeur limite ≤ 2 %	Laboratoire d'analyse
Dérive de réponse entre les étalonnages	Incertitude relative ≤ 5 %	Laboratoire d'analyse
Répétabilité de l'analyse	Incertitude relative ≤ 3 %	Laboratoire d'analyse
Efficacité de désorption	Efficacité ≥ 98 % à la valeur limite avec une incertitude relative ≤ 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	Laboratoire d'analyse

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

Annexe B

Exemple d'estimation de l'incertitude

Un exemple de calcul de l'incertitude associée au mesurage d'une concentration de benzène de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en utilisant des tubes à adsorption est présenté ci-après.

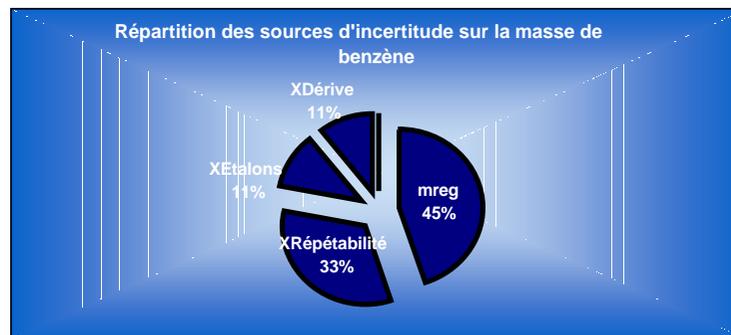
Les calculs sont basés sur des données issues d'essais réalisés par l'Ecole des Mines de Douai.

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 faisant l'objet de cet exemple numérique.

Calcul d'incertitude sur la masse mesurée de benzène par prélèvement par pompe

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

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}	0.504	μg	Influence de la linéarité sur la masse analysée	2.83 %	Données EMD	2.830E-02	8.009E-04	44.9
$X_{Répétabilité}$	1	-	Répétabilité de la méthode d'analyse	2.43 %	Données EMD	2.430E-02	5.905E-04	33.1
$X_{Étalons}$	1	-	Influence des étalons liquides préparés par gravimétrie	1.43 %	Données EMD	1.430E-02	2.045E-04	11.5
$X_{Dérive}$	1	-	Dérive entre deux étalonnages	1.37 %	Données EMD	1.370E-02	1.877E-04	10.5
$X_{Sélectivité}$	1	-	Influence de la sélectivité de la méthode (interférents)	Négligeable	Données EMD	-	-	-



Somme	1.784E-03
Incrtitude-type (%)	4.2
Incrtitude-type (μg)	0.021
U (k=2) (μg)	0.043

Calcul d'incertitude sur le débit d'échantillonnage en début de prélèvement dans les conditions standards

$$\varphi_{start,STP} = \varphi_{start} \times \frac{P_{start}}{101,3} \times \frac{293}{T_{start}}$$

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 %)
φ_{start}	10.001	ml/min	Etalonnage	0.0325 ml/min	Données EMD	3.25E-03	1.06E-05	4.9
			Répétabilité	0.0410 ml/min	Données EMD	2.37E-03	5.60E-06	2.6
P_{start}	100.207	kPa	Pression au début du prélèvement	1.00 %	Variation maximale supposée de P sur la période de prélèvement considérée	1.00E-02	1.00E-04	46.3
T_{start}	293.80	K	Température au début du prélèvement	1.00 %	Variation maximale supposée de T sur la période de prélèvement considérée	1.00E-02	1.00E-04	46.3

$\varphi_{start,STP}$ (ml/min) 9.87

Somme	2.162E-04
U(k=2) (%)	2.94
U(k=2) (ml/min)	0.29

Calcul d'incertitude sur le débit d'échantillonnage en fin de prélèvement dans les conditions standards

$$\Phi_{end,STP} = \Phi_{end} \times \frac{P_{end}}{101,3} \times \frac{293}{T_{end}}$$

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 %)
Φ_{end}	9.871	ml/min	Etalonnage	0.0325 ml/min	Données EMD	3.29E-03	1.08E-05	4.9
			Répétabilité	0.0510 ml/min	Données EMD	2.98E-03	8.90E-06	4.0
P_{end}	100.207	kPa	Pression au début du prélèvement	1.00 %	Variation maximale supposée de P sur la période de prélèvement considérée	1.00E-02	1.00E-04	45.5
T_{end}	293.80	K	Température au début du prélèvement	1.00 %	Variation maximale supposée de T sur la période de prélèvement considérée	1.00E-02	1.00E-04	45.5

$\Phi_{end,STP}$ (ml/min) 9.74

Somme	2.197E-04
U(k=2) (%)	2.96
U(k=2) (ml/min)	0.29

Calcul d'incertitude sur le volume d'air prélevé dans les conditions standards

$$V_{sam, std} = \frac{\varphi_{start, std} + \varphi_{end, std}}{2} \times t$$

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 %)
$\varphi_{start, STP}$	9.866	ml/min	Débit d'échantillonnage au début du prélèvement dans les conditions standards	0.145 ml/min	Données EMD	2.08E-02	4.34E-04	96.8
$\varphi_{end, STP}$	9.738	ml/min	Débit d'échantillonnage à la fin du prélèvement dans les conditions standards	0.144 ml/min	Données EMD			
$\Delta\varphi_{STP}$	0.13	ml/min	Dérive du débit d'échantillonnage	- -	Données EMD	3.78E-03	1.43E-05	3.2
t	10080	min	Temps de prélèvement	Négligeable	Norme NF EN 14662-1 : 2005	-	-	-

$V_{sam, STP}$ (ml) **98804**

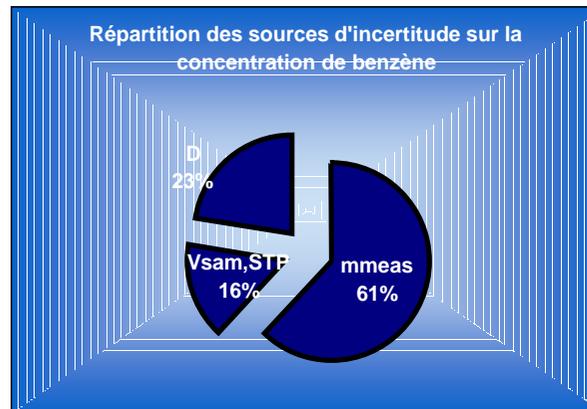
Somme	4.480E-04
U(k=2) (%)	4.23
U(k=2) (ml)	4183

Calcul d'incertitude sur la concentration de benzène par prélèvement par pompage dans les conditions standards

$$C_m = \frac{m_{sam}}{V_{sam,STP}} \times 10^6$$

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}	0.504	μg	Masse	0.021 μg	Tableau masse	0.0422	1.78E-03	61.9
$V_{sam,STP}$	98804	ml	Volume d'air prélevé	2091 ml	Tableau Volume d'air prélevé	0.0212	4.48E-04	15.5
D	1	-	Efficacité de désorption	2.55 %	Données EMD	0.0255	6.50E-04	22.6

C($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 5.10



Somme	2.882E-03
U(k=2) (%)	10.7
U(k=2) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.55