

Note technique

Évaluation des incertitudes pour la mesure des composés organiques volatils (COVs) par des systèmes compacts (certifiés MCERTS) par chromatographie gazeuse couplés à un détecteur par ionisation de flamme (GC – FID)

Novembre 2025



Groupement d'intérêt scientifique



Travaux réalisés par
IMT Nord Europe
dans le cadre du

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l’Air

Évaluation des incertitudes pour la mesure des composés organiques volatils (COVs) par des systèmes compacts (certifiés MCERTS) par chromatographie gazeuse couplés à un détecteur par ionisation de flamme (GC – FID)

Zahra Benmouhoub – IMT Nord Europe

Vérification : Liselotte Tinel, Stéphane Sauvage – IMT Nord Europe

Approbation : Nadine Locoge – IMT Nord Europe, le 17/11/2025

Liste des personnes ayant participé à l’étude

Grégory Gille – AtmoSud : Vérification et mise en opérationnel du calcul d’incertitude globale

Céline Cancedda – AtmoSud : Vérification et mise en opérationnel du calcul d’incertitude globale

Table des matières

1	CONTEXTE.....	9
2	INTRODUCTION.....	9
2.1	Résumé du protocole de mesure.....	9
2.1.1	Détermination des concentrations.....	10
2.1.2	Résumé du protocole QA/QC pour garantir la fiabilité des mesures.....	11
2.2	Approche de l'incertitude	13
3	DÉTAIL DES CALCULS.....	15
3.1	Types de gaz de référence utilisés dans l'évaluation des incertitudes.....	15
3.2	Description des composantes d'incertitude : équations et méthode de calcul.....	15
3.2.1	Incertitude-type de fidélité	15
3.2.2	Incertitude-type d'étalonnage	16
3.2.3	Incertitude-type due à l'intégration des pics chromatographiques.....	17
3.2.4	Incertitude-type due au blanc	19
3.2.5	Incertitude-type liée à la variation de pression du gaz prélevé.....	20
3.2.6	Incertitude-type liée à la variation de la température environnante	21
3.2.7	Incertitude-type liée à la tension électrique	21
3.2.8	Incertitude-type liée à la présence de vapeur d'eau.....	22
3.2.9	Incertitude-type due à l'effet mémoire	22
3.2.10	Incertitude-type due à la dérive long terme	23
3.2.11	Incertitude-type de linéarité	24
3.2.12	Incertitude-type due à la ligne de prélèvement.....	24
3.2.13	Incertitude-type due à l'influence du filtre à particules	25
4	EXEMPLE DE CALCUL D'INCERTITUDES POUR UNE CONCENTRATION DE 5 µG/M³	25
5	CONCLUSION	27
6	RÉFÉRENCES.....	29
7	LISTE DES ANNEXES.....	31



Résumé

Les composés organiques volatils (COVs) jouent un rôle clé dans la chimie atmosphérique, notamment dans la formation de l'ozone troposphérique et des aérosols organiques secondaires. Ces composés, nécessitent donc une surveillance conformément aux directives européennes (Directive (UE) 2024/2881). Cette note technique se concentre sur l'évaluation des incertitudes associées aux mesures automatiques de COVs réalisées avec des analyseurs GC-FID certifiés MCERTS, en intégrant des méthodologies basées sur la détermination de l'incertitude décrite dans la norme sur le benzène en vigueur (NF EN 14662-3) et l'approche ACTRIS (GAW report No.281). L'approche est détaillée et l'inclusion de chaque terme justifié.

Un exemple de calcul d'incertitude est donné à partir de mesures de COVs afin de démontrer l'influence de chaque source d'incertitude dans le calcul de l'incertitude de mesure. L'analyse, appliquée aux mesures de la station de Berre l'Étang (AtmoSud) montre que les paramètres internes des analyseurs (linéarité, étalonnage, intégration des pics chromatographiques) et les paramètres ambiants (température, pression) contribuent significativement à l'incertitude globale.

Cette étude met en évidence l'importance cruciale de la gestion des conditions environnementales, de la mise en place d'une méthode de prélèvement, et de l'utilisation d'étalons gazeux adaptés pour améliorer la fiabilité et la robustesse des mesures. Les résultats apportent des réponses concrètes aux exigences réglementaires et renforcent les capacités de surveillance des COVs dans un contexte de gestion de la qualité de l'air.



Abstract

Volatile organic compounds (VOCs) play a key role in atmospheric chemistry, particularly in the formation of tropospheric ozone and secondary organic aerosols (SOAs). These compounds, therefore, require strict monitoring in line with European directives (Directive (UE) 2024/2881). This technical note focuses on assessing the uncertainties associated with automatic VOC measurements carried out with M-CERTS certified GC-FID analyzers, incorporating methodologies based on the determination of uncertainty described in the benzene standard (NF EN 14662-3) and the GAW approach (GAW report No.281). The approach is discussed in detail, and the inclusion of each term justified.

An example of an uncertainty calculation based on VOC measurements is given to demonstrate the influence of each term in the total uncertainty calculation. The analysis, applied to measurements at the Berre l'Etang station (AtmoSud), shows that both internal parameters of the analyzers (linearity, calibration, integration) and environmental parameters (temperature, pressure) contribute significantly to the overall uncertainty.

This study highlights the crucial importance of controlled environmental conditions, sampling methods and the use of appropriate calibration standards to improve the robustness and reliability of the measurements. The results provide concrete answers to regulatory requirements and strengthen VOC monitoring capabilities in an air quality management context.



Remerciements et collaborations

Les auteurs remercient pour leur intérêt dans ce travail, leurs précieux retours d'expérience et pour la relecture attentive de cette note technique :

- Damien Durant (Atmo Grand Est)
- Anne-Claire Peron (Atmo Normandie)
- Florent Pin (Atmo Nouvelle-Aquitaine)

1 Contexte

La mesure des composés organiques volatils (COVs) constitue un enjeu majeur pour le suivi de la qualité de l'air et la protection de l'environnement. Les COVs, en interaction avec des oxydants tels que les radicaux hydroxyles (OH), et sous l'effet du rayonnement solaire, contribuent à la formation de polluants secondaires. Ces polluants incluent l'ozone troposphérique (O₃) et les aérosols organiques secondaires, qui ont un impact négatif sur la santé humaine, le climat et les écosystèmes.

L'Union Européenne, dans le cadre de la directive UE 2024/2881 sur la qualité de l'air ambiant, a établi une liste de 45 précurseurs d'ozone prioritaires, incluant des hydrocarbures comme le benzène, le toluène et l'éthylbenzène, ainsi que de nouveaux composés comme le 1,2-dichloroéthane et le trichloroéthylène. Cette directive renforce les exigences en matière de surveillance de ces substances et fixe des objectifs pour limiter leurs concentrations dans l'air ambiant, afin de réduire leurs impacts négatifs sur la santé humaine et l'environnement.

En parallèle, l'agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES) a mis en lumière l'importance de surveiller les polluants émergents, y compris de nouveaux COVs qui, bien que moins étudiés, pourraient représenter des risques significatifs pour la santé publique et les écosystèmes.

Dans ce contexte, les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) jouent un rôle clé en réalisant des mesures fiables et conformes aux exigences réglementaires. Elles s'appuient notamment sur des analyseurs chromatographiques équipés de détecteurs à ionisation de flamme (GC-FID), tels que ceux fournis par Chromatotec. Ces instruments sont largement utilisés pour leur capacité à détecter avec sensibilité et fidélité une large gamme de COVs.

Cependant, pour garantir la fiabilité et la robustesse des données produites, il est essentiel de quantifier les incertitudes associées à ces mesures. Cette évaluation est cruciale non seulement pour démontrer la conformité aux normes et aux directives européennes, mais également pour renforcer la confiance dans les données générées et appuyer les décisions en matière de gestion de la qualité de l'air.

Ce travail vise ainsi à développer et à appliquer un calcul rigoureux des incertitudes pour les analyseurs GC-FID utilisés par les AASQA, en contribuant à l'amélioration des méthodologies de mesure et au renforcement des capacités de surveillance des COVs et de leurs impacts.

2 Introduction

2.1 Résumé du protocole de mesure

Toutes les heures, le système auto GC-FID compact aspire l'air ambiant à partir de la sonde d'entrée pour collecter et préconcentrer les COVs de l'atmosphère prélevés, puis séparer les COV pour les quantifier à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). Un nouvel échantillon est prélevé au début de chaque heure. L'air ambiant est aspiré par les pompes de prélèvement du système et acheminé à travers une unité de traitement de l'air (AirmoCAL), qui sépare le flux prélevé vers deux GC-FID distincts, l'un pour l'analyse des COV « légers » ayant de deux à six atomes de carbone (C₂-C₆), et l'autre pour les COV « lourds » ayant de six à vingt atomes de carbone (C₆-C₂₀).

Le prélèvement contenant les composés C2-C6 est acheminé à travers un sécheur Nafion® pour éliminer l'humidité avant de faire passer l'atmosphère prélevée à travers un piège à sorbant triphasé (Carbotrap C, Carboback B, Carboxen) refroidi à environ -10°C par refroidissement Peltier pour la préconcentration. Les gaz permanents ne sont pas retenus et les COVs d'intérêt sont capturés. À la fin des 20 min de prélèvement, l'analyse de 40 min commence et le piège est désorbé par un chauffage rapide à 300°C pendant 3 min. Le piège est balayé par le gaz vecteur qui amène les COVs désorbés sur la colonne de séparation à la fin de laquelle ils sont détectés et quantifiés par le FID. À chaque fin de prélèvement, le circuit de prélèvement sera nettoyé par l'hydrogène dans le sens opposé du prélèvement.

Les composés C6-C20 sont collectés sur un piège à 2 phases maintenu à 20-25°C par refroidissement Peltier pour la préconcentration. À la fin des 20 minutes de collecte de l'échantillon, l'analyse de 40 minutes commence et le piège est désorbé par un chauffage rapide à 300 °C pendant trois minutes. Le piège est balayé par le gaz vecteur qui amène les COVs désorbés sur la colonne de séparation à la fin de laquelle ils sont détectés et quantifiés par le FID. À chaque fin de prélèvement, le circuit de prélèvement sera nettoyé par l'hydrogène dans le sens opposé du prélèvement.

Les COVs cibles sont séparés par les colonnes GC (colonne PLOT en alumine pour C2-C6 et colonne de type BP-1 pour C6-C20) dans des fours avec des programmes de température spécifiques afin d'optimiser la séparation des composés. Les composés sont identifiés en fonction du temps de rétention de l'élution (RT). La réponse en tension du FID est convertie en une concentration en fonction du facteur de réponse (sensibilité de base ou 'base sensitivity', BS) basé sur la réponse FID du butane (C2-C6) ou du benzène (C6-C20) puis ce BS est ajusté pour un « facteur de substance » ('response factor', RF) corrigeant la réponse FID de chaque composé. Outre les deux unités GC, le système auto-GC comprend un générateur d'hydrogène (Hydroxymet), des pompes de prélèvement et un système de prélèvement et d'étalonnage (AirmoCAL). Dans l'exemple présenté ci-après, ce dernier est équipé d'un four à perméation contenant des tubes à perméation.

2.1.1 Détermination des concentrations

1. **Calcul de la sensibilité de base (BS, en u.a./µg) :** Le BS correspond à l'aire obtenue par l'instrument après injection d'un mélange d'étalon pendant l'étalonnage de l'instrument, n-butane pour le C2-C6 et benzène pour le C6-C20 (composition du mélange gazeux disponible dans l'annexe 1) comme exprimé dans l'équation 1 :

$$BS = \frac{RF \times A}{c \times V} \quad (\text{équation 1})$$

Avec :

RF : le facteur de réponse (sans unité). Pour le n-butane (C2-C6) et le benzène (C6-C20) utilisés pour déterminer le BS, ce RF est égal à 1.

A : l'aire du pic de n-butane (C2-C6) ou du benzène (C6-C20) (u.a.).

c : la concentration en n-butane ou en benzène dans le mélange gazeux de référence du NPL (µg/m³).

V : le volume d'air prélevé durant le cycle de prélèvement (m³).

Par exemple, lors de l'injection de 10 µg/m³ de n-butane, la réponse de surface résultante est divisée par 10 et entrée dans le tableau de configuration GC dans VistaCHROM.

2. **Détermination des facteurs de réponse (RF)** : Pour déterminer les facteurs de réponse (sans unité) des différents composés mesurés, on s'appuie sur **l'équation 2**, dérivée de l'équation 1. On rappelle que les facteurs de réponse (RF) du n-butane et du benzène sont fixés à 1.

$$RF = \frac{BS \times c \times V}{A} \quad \text{(équation 2)}$$

Avec :

BS : la sensibilité de base pour les composés de référence de l'instrument (n-butane pour le C2-C6 et benzène pour le C6-C20) (u.a./µg)

c : la concentration du composé dans l'étalon de référence (µg/m³)

V : le volume d'air prélevé durant le cycle de prélèvement (m³)

A : l'aire du pic du composé d'intérêt (u.a.).

3. **Calcul de la concentration des composés mesurés** en air ambiant en utilisant **l'équation 3** suivante :

$$c = \frac{RF \times (A - A_{\text{blanc}})}{BS} \quad \text{(équation 3)}$$

Avec :

c : la concentration du composé mesuré dans l'air ambiant (µg/m³)

RF : le facteur de réponse déterminé pour ce composé (sans unité)

A : l'aire du pic du composé d'intérêt (u.a.)

A_{blanc} : l'aire du composé d'intérêt présent dans le blanc de contrôle (u.a.)

BS : la sensibilité de base pour les composés de référence de l'instrument (u.a./µg)

V : le volume d'air prélevé durant le cycle de prélèvement (m³)

2.1.2 Résumé du protocole QA/QC pour garantir la fiabilité des mesures

L'assurance qualité (QA) et le contrôle qualité (QC) des analyseurs airmoVOC (Chromatotec) constituent une étape cruciale pour garantir le bon fonctionnement de l'équipement et la validité des données obtenues. L'étalonnage des instruments est effectué selon une procédure rigoureuse afin de garantir la fiabilité des mesures.

Le protocole QA/QC suivi est résumé en Figure 1. Une fois par an, le facteur de réponse des analyseurs est déterminé à l'aide d'un mélange gazeux de référence du NPL (National Physical Laboratory, U.K.) contenant les composés de référence pour chacune des colonnes chromatographiques de l'instrument (n-butane pour C2-C6 et benzène pour C6-C20). Chaque mois, les facteurs de réponse sont redéterminés avec des mélanges gazeux différents, suivi de l'identification des temps de rétention (TR) et d'un contrôle des blancs pour vérifier la stabilité des mesures et éliminer toute contamination potentielle. Il est conseillé de corriger systématiquement les aires des composés avec la valeur déterminée dans le blanc précédant la mesure.

Tous les uns à cinq jours, les valeurs des aires (A) et des temps de rétention (TR) sont suivies par une carte de contrôle en fonction du temps, afin de détecter toute dérive de l'instrument, notamment due au piège de préconcentration ou au détecteur FID.

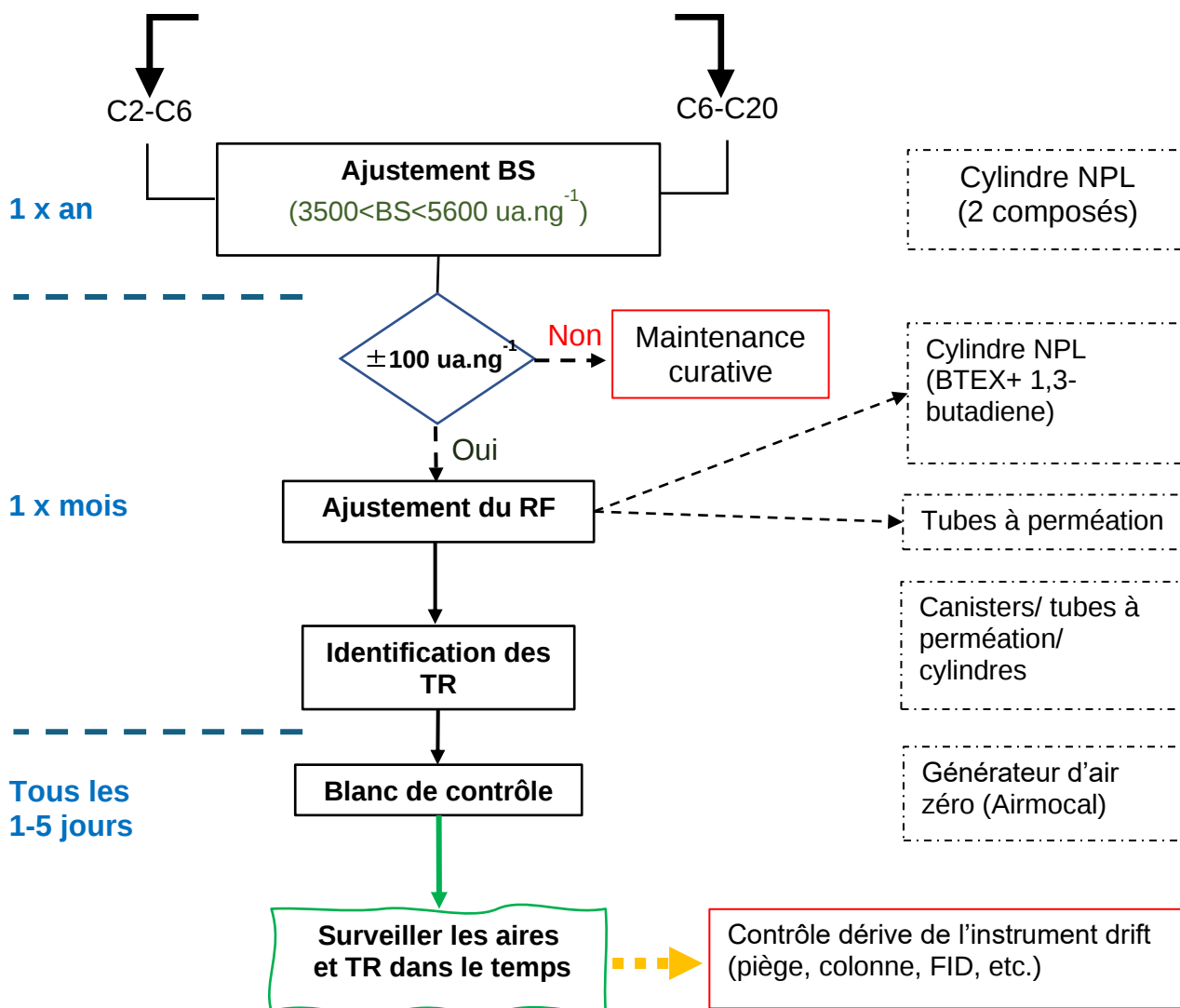


Figure 1 : Représentation schématique de la procédure de contrôle qualité

Comme schématisé sur la Figure 2, la validation des données est basée sur des seuils stricts :

- si **trois points successifs s'écartent de $\pm 5\%$** , alors une maintenance est programmée dans les sept jours suivants ;
- si **un seul point s'écarte de $\pm 10\%$** , alors une maintenance immédiate est réalisée.

Dans tous les cas, tous les résultats et interventions sont enregistrés sur une carte de contrôle.

Des tests de répétabilité avec des mélanges de gaz sont réalisés chaque année, ainsi que des tests de vérification de la ligne de prélèvement et du filtre à particules, afin de s'assurer que les écarts restent respectivement inférieurs à 2 % et 3 %, conformément aux exigences de la norme NF EN 14662-3. De plus, la linéarité des mesures est évaluée régulièrement. Conformément à la norme NF EN 14662-3, la linéarité est évaluée en quatre points, dont le point zéro, et doit respecter un écart de linéarité inférieur à 5% ou 0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. La fréquence de cette évaluation dépend de l'importance

de l'écart mesuré : si l'écart est compris entre 2 et 5 %, le test est effectué tous les ans, tandis que si l'écart est inférieur à 2 %, l'évaluation est espacée à trois ans.

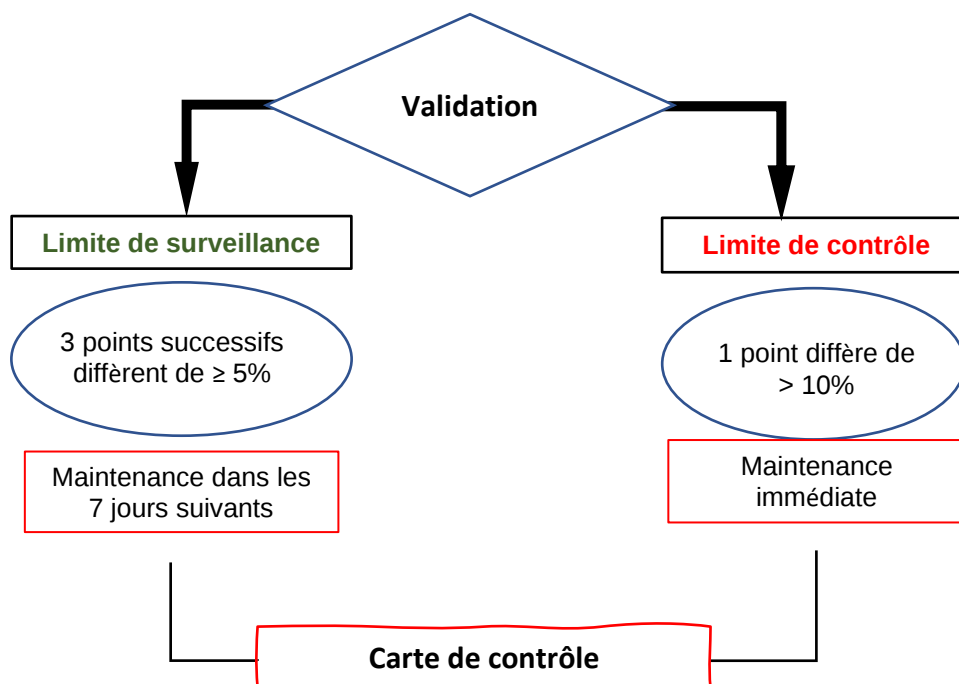


Figure 2 : Représentation schématique de la procédure d'assurance qualité

2.2 Approche de l'incertitude

Une approche combinatoire a été adoptée pour le calcul des incertitudes réalisé pour les données de mesures issues des analyseurs automatiques de composés organiques volatils (COVs) airmoVOC (Chromatotec) utilisant le principe de la chromatographie gazeuse couplée à une détection par ionisation de flamme (GC-FID). Cette approche associe le calcul des incertitudes décrit dans la norme sur le benzène (NF EN 14662-3) et la démarche adoptée dans le cadre de l'infrastructure de recherche d'observations d'ACTRIS et de GAW et décrit dans son mode opératoire standard (GAW report No.281). Le calcul d'incertitude développé dans ce guide fait appel à des données issues de la certification MCERTS. Il n'est donc valable que pour les instruments certifiés pour lesquels ces données sont disponibles dans les rapports de certification ou d'approbation de type (MCERTS, TUV, etc.).

Le choix de cette méthode de calcul est basé sur plusieurs critères :

- Approche Global Atmosphere Watch (GAW report No.281) :

L'approche GAW considère **tous les composés mesurés** par la chaîne analytique dans le calcul des incertitudes et intègre les **incertitudes liées au blanc et aux erreurs d'intégration**.

- Norme sur le benzène (NF EN 14662-3) :

La norme sur le benzène définit l'ensemble des éléments pour le **mesurage du benzène** dans l'air ambiant par mesure automatique. Elle décrit l'ensemble des caractéristiques et critères de performances exigés dans le cadre de la mesure réglementaire de benzène.

La norme sur le benzène évalue les **incertitudes liées à la pression du gaz prélevé, à la température de l'air ambiant, à la présence de vapeur d'eau dans l'air prélevé, à la tension**

électrique fournie à l'analyseur, à l'effet mémoire de l'analyseur, à la dérive et à la linéarité de l'analyseur, toutes les composantes d'incertitude qui semblent pertinentes à évaluer sur le domaine d'application de ce guide.

Le calcul des incertitudes tel que décrit dans la norme sur le benzène (NF EN 14662-3) fait appel aux coefficients de sensibilité renseignés au travers d'essais conduits par le Laboratoire National de Physique (NPL, UK) et fournis par le constructeur dans le rapport de certification/approbation de type (MCERTS dans le cas de l'airmoVOC).

Pour garantir la conformité des incertitudes pour les mesures ambiantes de benzène, la Directive UE 2024/2881 indique des incertitudes élargies maximales de 25% pour les mesures fixes pour une concentration de 5 µg/m³ en benzène dans l'air ambiant.

■ **Approche combinatoire adoptée dans ce travail :**

Dans le présent travail, nous avons combiné les deux approches pour donner l'expression de l'incertitude élargie suivante :

⇒ Cf. norme NF ISO 7504

$$U(c) = 2 \times u(c) \quad (\text{équation 4})$$

Où :

$$u^2(c) = u_{\text{fidélité}}^2(c) + u_{\text{étalonnage}}^2(c) + u_{\text{int}}^2(c) + u_{\text{blanc}}^2(c) + u_{\text{gp}}^2(c) + u_{\text{st}}^2(c) + u_v^2(c) + u_{\text{H}_2\text{O}}^2(c) + u_m^2(c) + u_{d,l}^2(c) + u_l^2(c) + u_{lp}^2(c) + u_{fp}^2(c)$$

(équation 5)

Avec :

- $U(c)$ (µg/m³) : Incertitude élargie absolue (k=2)
- $u(c)$ (µg/m³) : Incertitude-type composée
- $u_{\text{fidélité}}(c)$ (µg/m³) : Incertitude-type de fidélité
- $u_{\text{étalonnage}}(c)$ (µg/m³) : Incertitude-type d'étalonnage
- $u_{\text{int}}(c)$ (µg/m³) : Incertitude-type due à l'intégration des pics chromatographiques
- $u_{\text{blanc}}(c)$ (µg/m³) : Incertitude-type dû au blanc
- $u_{\text{gp}}(c)$ (µg/m³) : Incertitude-type due à la variation de la pression du gaz prélevé
- $u_{\text{st}}(c)$ (µg/m³) : Incertitude-type due à la variation de la température environnante
- $u_v(c)$ (µg/m³) : Incertitude-type due à la variation de la tension électrique
- $u_{\text{H}_2\text{O}}(c)$ (µg/m³) : Incertitude-type due à la présence de vapeur d'eau
- $u_m(c)$ (µg/m³) : Incertitude-type due à l'effet mémoire
- $u_{d,l}(c)$ (µg/m³) : Incertitude-type due à la dérive à long terme
- $u_l(c)$ (µg/m³) : Incertitude-type de linéarité
- $u_{lp}(c)$ (µg/m³) : Incertitude-type due à la ligne de prélèvement
- $u_{fp}(c)$ (µg/m³) : Incertitude-type due à l'influence du filtre à particules

Pour calculer l'incertitude élargie, il est communément considéré de multiplier l'incertitude-type composée par un facteur k égal à 2. Cela permet d'obtenir un intervalle élargi qui couvre approximativement 95% des valeurs possibles.

3 Détail des calculs

3.1 Types de gaz de référence utilisés dans l'évaluation des incertitudes

Le calcul des incertitudes nécessite des informations liées à plusieurs types de gaz de référence :

- Un **gaz d'essai** MCERTS pour lequel les concentrations (c_i), utilisées pour le calcul d'incertitude due aux variations de la pression, de la température et de la tension, ont été reprises directement du rapport MCERTS fourni par le fabricant Chromatotec.
- Pour les calculs des incertitudes sur l'étalonnage, qui nécessitent des mesures réalisées avec des étalons (bouteille de référence), un **mélange gazeux de référence** du NPL a été utilisé avec six COVs à des concentrations comprises entre 10 et 20 nmol/mol (le détail des COVs et leurs concentrations utilisées au cours de cette étude sont disponibles en annexe 2).
- Un gaz étalon à basse concentration est utilisé pour la détermination de l'incertitude de fidélité, notamment pour la détermination de la limite de détection. Ce gaz provient d'une dilution de **deux mélanges gazeux de « travail » préparés dans des canisters**, appelés mélange « MERA » et mélange « Chlorés ». Leurs compositions sont détaillées en annexe 3, la concentration était d'environ 1 nmol/mol pour les composés contenus dans le mélange « MERA » et aux alentours de 0,500 nmol/mol pour les composés contenus dans le mélange « Chlorés ».
- Des **tubes à perméation** contenant des COVs, ici **naphtalène et chlorure de vinyle**, à l'état liquide (les certificats de ces tubes à perméation sont présentés en annexe 4). Ces tubes sont positionnés dans un four thermostaté qui est balayé à l'aide d'air zéro. La migration des espèces est possible à travers la paroi perméable du tube et les composés gazeux sont ainsi générés sous forme gazeuse. Dans les conditions utilisées dans ce document, les tubes utilisés permettent de générer une concentration de 10 nmol/mol pour le naphtalène et une concentration de 107 nmol/mol pour le chlorure de vinyle.
- Le calcul d'incertitude lié à l'intégration des pics chromatographiques, la fidélité ainsi que **l'étalonnage du composé 1,2-dichloroéthane (DCE)**, a été réalisé en utilisant **un mélange gazeux fourni par Air Liquide**. Les détails complets de la composition de ce mélange gazeux sont disponibles dans l'annexe 5.
- Pour évaluer l'incertitude associée à la ligne de prélèvement ainsi que celle liée au filtre à particules, **un mélange gazeux fourni par Air Liquide** a été utilisé. Ce mélange contient 13 COVs à des concentrations de 10 nmol/mol pour tous les composés, à l'exception du toluène, présent à 40 nmol/mol. Le détail de ce mélange gazeux est disponible dans l'annexe 6.

3.2 Description des composantes d'incertitude : équations et méthode de calcul

3.2.1 Incertitude-type de fidélité

Pour le calcul de l'incertitude concernant la fidélité de mesure et comme présenté dans l'équation 6, il est nécessaire de disposer de la limite de détection (LD) et de la variabilité entre analyses, exprimée par l'écart-type relatif (σ^{rel}) ou le coefficient de variation (CV).

$$u_{fidélité}^2(c)(\mu g\ m^{-3}) = \left(\frac{1}{3} \times LD\right)^2 + (c_x \times \sigma^{rel})^2 \text{ (équation 6)}$$

Avec :

c_x = la concentration dans l'air ambiant mesurée à un instant (t) en $\mu g/m^3$;

σ^{rel} = l'écart-type relatif ou coefficient de variation (CV) du mélange gazeux de référence du NPL (CV = l'écart-type/la moyenne)

LD = la limite de détection en $\mu g/m^3$, déterminée selon l'équation 7 suivante :

$$LD = 2,92 \times \sigma_{blancs} \text{ (équation 7)}$$

Où σ_{blancs} = l'écart-type des blancs réalisés sur les mélanges gazeux de « travail » en canister en $\mu g/m^3$

Pour déterminer la limite de détection, la méthode GAW basée sur l'intégration de la ligne de base n'est pas applicable dans le cas des instruments Chromatotec. La méthode utilisée dans le cas présent consiste à effectuer 3 mesurages successives des mélanges gazeux de « travail » à faible concentration (annexe 3), puis à calculer l'écart-type sur les 3 mesurages. Ensuite, cet écart-type est multiplié par la valeur t du test de Student ($t_{1-\alpha}$) correspondant à une probabilité de 5%. Pour 3 répétitions, $t_{1-\alpha} = 2,92$. Les limites de détection (LD) pour les différents composés analysés, varient dans une plage allant de 10 pnmol/mol à 100 pnmol/mol. Pour les composés qui ne sont pas présents dans le mélange gazeux, la valeur de LD la plus élevée, soit 100 pnmol/mol, est utilisée. L'ensemble des limites de détection calculées pour chacune des espèces est rassemblé dans l'annexe 7.

L'écart-type relatif (σ^{rel}), est déterminé en analysant le mélange gazeux de référence du NPL contenant différents composés d'intérêt à des concentrations entre 10 nmol/mol et 20 nmol/mol (annexe 2). À l'aide de ce mélange gazeux, 6 analyses successives sont effectuées, puis le rapport de l'écart-type à la moyenne est calculé.

Pour les composés absents du mélange gazeux, dont l'incertitude a dû être estimée, la valeur de l'écart-type relatif a été fixée à la valeur maximale observée. Dans cette étude, cette valeur correspond :

- Pour les composés légers (C2-C6), à σ^{rel} du 1,3-butadiène ;
- Pour les composés lourds (C6-C20), à σ^{rel} du 1,2-dichloroéthane.

3.2.2 Incertitude-type d'étalonnage

Cette incertitude est liée à la propagation de l'incertitude du mélange gazeux étalon utilisé :

$$u_{étalonnage}^2(c)(\mu g\ m^{-3}) = \left(\frac{c_x}{c_{réf}} \times u(c_{réf})_{étal}\right)^2 \text{ (équation 8)}$$

Avec :

c_x = la concentration analysée à un instant (t) en $\mu g/m^3$

$c_{réf}$ = la concentration de référence du mélange gazeux du NPL en $\mu\text{g}/\text{m}^3$

$u(c_{réf})_{étal}$ = l'incertitude-type sur la concentration de référence du mélange gazeux du NPL en $\mu\text{g}/\text{m}^3$

La valeur indiquée sur le certificat du mélange gazeux de référence (NPL) correspond à l'incertitude élargie ($k=2$) sur la concentration de référence, et la valeur utilisée dans le calcul est donc l'incertitude élargie divisée par 2.

3.2.3 Incertitude-type due à l'intégration des pics chromatographiques

L'incertitude-type d'intégration est liée aux erreurs potentielles d'intégration des pics chromatographiques. Elle est calculée comme précisé dans l'équation 9 et obtenue à partir de 6 analyses avec les différents mélanges gazeux (NPL, 1,2-dichloroéthane Air Liquide, tubes à perméation).

$$u_{int}^2(c)(\mu\text{g m}^{-3}) = \left(\frac{f_{étal}}{V_{sample}} \times u(A_{sample}) \right)^2 + \left(\frac{c_x}{A_{étal}} \times u(A_{étal}) \right)^2 \quad (\text{équation 9})$$

Avec :

$f_{étal}$ = facteur d'étalonnage $\left(\frac{\text{mL} \times \mu\text{g}/\text{m}^3}{\text{u.a.}} \right)$

V_{sample} = volume d'échantillon d'air ambiant (mL).

$u(A_{sample})$ = incertitude-type calculée à partir de la différence d'intégration des aires des pics des échantillons d'air ambiant (u.a).

c_x = concentration analysée à un instant (t) en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

$A_{étal}$ = l'aire des pics mesurée lors de l'étalonnage (la moyenne des aires de pic des 6 mesurages obtenus lors de l'étalonnage) (u.a).

$u(A_{étal})$ (en u.a) = l'incertitude-type calculée à partir de l'intégration des aires des pics des composés des mélanges gazeux d'étalonnage, ce qui correspond à la différence entre l'aire maximum (A_{max}) et l'aire minimum (A_{min}) calculée comme suit :

$$u(A_{étal}) = \frac{A_{max} - A_{min}}{6} \quad (\text{équation 10})$$

L'incertitude-type $u(A_{sample})$ est calculée à l'aide d'un jeu de données collectées à partir des échantillons d'air ambiant sur une période d'un mois. Ces données ont permis d'identifier les valeurs maximales et minimales observées. Ensuite, une sélection d'au moins 3 concentrations intermédiaires a été faite et répartie entre les concentrations minimale et maximale. Pour chaque pic correspondant à un composé d'intérêt, les intégrations manuelles, maximale et minimale, ont alors été effectuées pour chaque concentration sélectionnée et la différence entre A_{max} et A_{min} déterminée. L'erreur sur l'intégration est à évaluer a minima une fois par an, car la qualité de l'intégration est affectée par le vieillissement de la colonne ou du piège, qui influence l'allure des pics.

Pour des composés avec des fortes variabilités sur la période, on prend en compte une erreur d'intégration des pics, plus grande sur des petits pics, en choisissant une gamme de concentrations dont on calcule le $A_{max}-A_{min}$, comme illustré dans le tableau 1 pour le benzène.

Tableau 1 : Variation des concentrations du benzène avec les aires correspondantes

c (µg/m ³)	A _{max} -A _{min,sample} (u.a)
0,042	11,322
0,280	102,250
1,634	252,133
4,407	491,500
9,176	545,333
15,077	1224,833
23,433	1711,783

Dans ce cas, une régression linéaire permet d'obtenir l'équation afin de calculer les erreurs d'intégration pour chaque concentration. La figure 3 présente la représentation graphique de la droite obtenue spécifiquement pour le benzène.

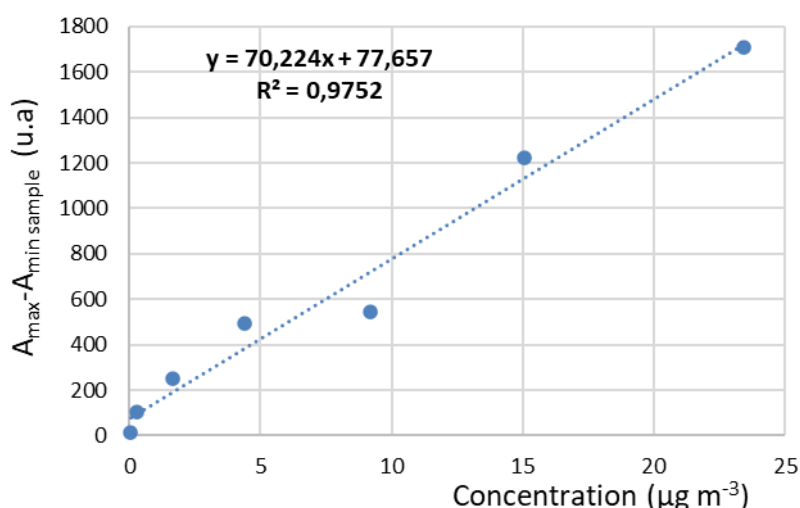


Figure 3 : Régression linéaire des aires de pics du benzène dans l'air ambiant en fonction des concentrations en benzène

Pour les composés pour lesquels les données ne varient pas beaucoup ou qui présentent des concentrations horaires généralement très faibles (très inférieures à 5 µg/m³), l'évaluation de l'erreur d'intégration peut être réalisée selon une méthode alternative. Dans de telles situations, il est envisageable de se baser sur la valeur maximale observée sur une période d'un an, puis de calculer l'erreur d'intégration en se référant à cette valeur. Cette approche est adoptée afin de tenir compte des limitations inhérentes aux mesures des faibles concentrations.

Le facteur d'étalonnage ($f_{\text{étal}}$) est déterminé comme suit :

$$f_{\text{étal}} = \frac{V_{\text{étal}} \times c_{\text{étal}}}{A_{\text{étal}} - A_{\text{blanc}}} \quad (\text{équation 11})$$

Avec :

$V_{\text{étal}}$ = volume d'échantillon de gaz d'étalonnage (mL)

$C_{\text{étal}}$ = concentration de référence du mélange gazeux du NPL, tubes à perméation et bouteille Air Liquide ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

$A_{\text{étal}}$ = aire de pic mesurée lors de l'étalonnage avec le mélange gazeux du NPL (u.a).

A_{blanc} = aire de pic des mesures de blanc (u.a).

***Note** : L'aire du blanc a été négligée pour cette étude en raison des faibles valeurs obtenues par rapport aux mesures effectuées sur les sites d'étude ($A_{\text{blanc}} = 0$).*

Dans le calcul des incertitudes-types de fidélité, d'étalonnage et d'intégration des pics chromatographiques, plusieurs gaz de référence ou de travail ont été utilisés. Néanmoins, ces gaz présentent un nombre limité de composés (Annexes 2 - 5). Par conséquent, des données sont manquantes pour plusieurs composés. Il serait donc souhaitable d'utiliser un mélange gazeux de référence ayant un nombre plus important de composés afin de pouvoir mieux évaluer les incertitudes associées.

Toutefois, pour pallier ces manques, une hypothèse a été formulée : il est supposé qu'un mélange gazeux de référence existe pour les espèces manquantes, avec une concentration de 10 nmol/mol et une incertitude de ± 1 nmol/mol. De plus, pour les termes $A_{\text{étal}}$ et $u(A_{\text{étal}})$, la valeur maximale observée parmi tous les composés mesurés sur chacun des analyseurs, pour les composés lourds et légers, a été retenue pour effectuer le calcul d'incertitude.

3.2.4 Incertitude-type due au blanc

Il est recommandé d'évaluer le blanc de l'instrument. L'évaluation se base sur 11 mesurages successifs d'un air zéro puis le calcul de la moyenne et de l'écart-type des 10 derniers mesurages. Des tests de blanc airmoCAL, ont été réalisés avec AtmoSud, d'abord avec des cartouches¹ adsorbantes permettant l'épuration du gaz d'alimentation et ensuite avec l'air zéro généré par le générateur d'air zéro du système d'étalonnage (airmoCAL). L'option airmoCAL a été retenue, car elle permet d'automatiser les mesurages.

Suivant le niveau des blancs observés (qui peut être différent suivant les composés), deux cas de figures se présentent :

- Dans le cas le plus général, où le blanc représente une valeur faible (**blanc < LD**). L'incertitude-type sur le blanc est alors considérée comme faisant partie de la fidélité de l'instrument comme déterminée par l'équation 6. Il n'y a donc pas de composante d'incertitude à ajouter ;
- Dans le cas où la valeur du blanc est relativement élevée et dépasse la valeur de la LD (**blanc > LD**), le blanc est estimé à partir de plusieurs (n) valeurs moyennes, comme décrit plus haut, c'est cette valeur moyenne qui est soustraite. Dans ce contexte, l'incertitude-type sur la valeur de blanc soustraite est à considérer comme composante additionnelle d'incertitude. La composante d'incertitude correspond à :

$$u_{\text{blanc}}^2(c)(\mu\text{g m}^{-3}) = \left(\sigma_{\text{blanc}} \times \frac{1}{\sqrt{n}} \right)^2 \quad \text{(équation 12)}$$

¹ La cartouche utilisée dans cette étude est de type CRS Zpure HC Filter.

Avec :

σ_{blanc} = écart-type des concentrations mesurées lors du test « blanc » en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.
 n = nombre de mesurages pris en compte (ici, $n = 10$).

Dans certains cas, la ligne de base des échantillons d'air ambiant peut par exemple apparaître anormalement élevée. Comme l'exemple donné en annexe 8, cette situation a été observée sur l'un des analyseurs de mesure des COVs pour l'éthylène et le propène après les maintenances mensuelles. Afin de corriger ces anomalies, une interpolation de la ligne de base entre deux valeurs de blancs a été faite pour avoir la meilleure évaluation possible d'une valeur de blanc à soustraire des mesures. Le calcul de l'incertitude-type sur le blanc doit alors se faire en considérant que c'est une erreur estimée par excès et la composante d'incertitude sera donc déterminée avec l'équation 13 (et non pas l'équation 12 qui se base sur une moyenne de n valeurs) :

$$u_{\text{blanc}}^2(c)(\mu\text{g m}^{-3}) = \left(\frac{c_{\text{blanc}}}{\sqrt{3}}\right)^2 \quad (\text{équation 13})$$

Avec :

c_{blanc} = valeur du blanc estimée, exprimée en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Il faut donc soigneusement considérer le traitement des blancs et prendre en compte les valeurs du blanc ($< \text{LD}$ ou $> \text{LD}$) afin de déterminer l'approche adaptée dans le calcul de l'incertitude-type du blanc.

3.2.5 Incertitude-type liée à la variation de pression du gaz prélevé

La pression atmosphérique dans les stations de mesure peut varier en fonction de l'emplacement de la cabine, notamment liée à l'altitude. Ces différences de pression peuvent induire une incertitude par rapport aux conditions standards. L'intégration de cette source d'incertitude liée à la pression de l'air prélevé dans le calcul de l'incertitude nécessite la connaissance du coefficient de sensibilité (b_{gp}). Celui-ci est rapporté dans le certificat d'approbation de type de l'appareil considéré (MCERTS ici).

Dans ce cas, l'incertitude-type liée à la pression est calculée en se basant sur une gamme de pressions limitée aux pressions extrêmes (min et max) observées sur une année dans les stations de mesure où les analyseurs sont installés. Pour cette étude et l'année de référence 2021, ces variations étaient comprises entre 98,9 kPa et 103,3 kPa.

$$u_{gp}^2(c)(\mu\text{g m}^{-3}) = \left(\frac{c_x}{c_t} \times b_{gp} \times \sqrt{\frac{(P_2 - P_1)^2}{3}}\right)^2 \quad (\text{équation 14})$$

Avec :

c_x = concentration mesurée en $\mu\text{g}/\text{m}^3$

b_{gp} = coefficient de sensibilité lié à la variation de la pression du gaz prélevé en $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{kPa}$ (Annexe 9)

c_t = concentration du gaz d'essai en $\mu\text{g}/\text{m}^3$

P_1 = pression minimale observée en station de mesure, soit 98,9 kPa

P_2 = pression maximale observée en station de mesure, soit 103,3 kPa

La détermination du coefficient de sensibilité (b_{gp}) est décrite dans la norme sur le benzène (NF EN 14662-3) et consiste à faire 5 mesurages successifs sur chacune des pressions (P_1 et P_2). Ensuite, la moyenne des 4 derniers mesurages est prise en compte pour le calcul du coefficient. Les coefficients de sensibilité utilisés dans ce calcul sont reportés du certificat MCERTS fourni par le constructeur des analyseurs (Chromatotec) pour quelques composés à deux pressions différentes et sur deux instruments.

3.2.6 Incertitude-type liée à la variation de la température ambiante

Le calcul de l'incertitude-type liée aux variations de la température ambiante nécessite la connaissance du coefficient de sensibilité dû à la variation de température (b_{st}). Celui-ci est rapporté dans le certificat d'approbation de type de l'appareil considéré (MCERTS ici).

$$u_{st}^2(c)(\mu g\ m^{-3}) = \left(\frac{c_x}{c_t} \times b_{st} \times \sqrt{\frac{(T_{s,2} - T_{s,1})^2}{3}} \right)^2 \quad (\text{équation 15})$$

Avec :

c_x = concentration mesurée en $\mu g/m^3$

c_t = concentration du gaz d'essai en $\mu g/m^3$

b_{st} = coefficient de sensibilité lié à la variation de la température ambiante en $(\mu g/m^3)/K$ (Annexe 10)

$T_{s,1}$ = température ambiante, prise comme la température minimale (294,75K) observée dans la station de mesure

$T_{s,2}$ = température ambiante, prise comme la température maximale (300,75K) observée sur la station de mesure

Les coefficients de sensibilité liés à la variation de la température (b_{st}) rapportés dans le certificat MCERTS fourni par le constructeur des analyseurs (Chromatotec), sont calculés selon la procédure décrite dans la norme sur le benzène (NF EN 14662-3) sur les deux températures fixées (T_1 et T_2). Ces températures sont les températures extrêmes (min et max) observées sur une année à l'intérieur des stations de mesure où les analyseurs sont installés. Pour cette étude et l'année de référence 2021, ces variations étaient comprises entre 21,6°C et 27,6°C.

3.2.7 Incertitude-type liée à la tension électrique

Le calcul de l'incertitude-type liée aux variations de la tension électrique nécessite la connaissance du coefficient de sensibilité dû à la variation de la tension électrique. Comme les variations de tension sont surveillées dans les stations de mesure, il a été constaté que ces variations restent dans la plage des valeurs minimales et maximales observées sur le réseau électrique en France, qui fournit des données réputées très fiables. Par conséquent, les valeurs des réseaux électriques ont été utilisées pour effectuer le calcul requis.

$$u_v^2(c)(\mu g\ m^{-3}) = \left(\frac{c_x}{c_t} \times b_v \times \sqrt{\frac{(V_2 - V_1)^2}{3}} \right)^2 \quad (\text{équation 16})$$

Avec :

c_x = concentration mesurée en $\mu\text{g}/\text{m}^3$

c_t = concentration du gaz d'essai en $\mu\text{g}/\text{m}^3$

b_v = coefficient de sensibilité lié à la variation de la tension électrique ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)/V (*Annexe 11*)

V_1 = tension électrique (V), ici $V_1 = 220$ V

V_2 = tension électrique (V), ici $V_2 = 240$ V

Les coefficients de sensibilité liés à la variation de la tension électrique (b_v) sont repris ici du certificat MCERTS fourni par le constructeur des analyseurs (Chromatotec) et sont calculés selon la norme sur le benzène (NF EN 14662-3).

3.2.8 Incertitude-type liée à la présence de vapeur d'eau

L'incertitude-type due à l'interférence provoquée par la présence d'eau est calculée comme suit :

$$u_{H_2O}^2(c)(\mu\text{g m}^{-3}) = \left(\frac{c_x}{c_t} \times b_{H_2O} \times \sqrt{\frac{c_{H_2O,max}^2 + c_{H_2O,max} \times c_{H_2O,min} + c_{H_2O,min}^2}{3}} \right)^2$$

(équation 17)

Avec :

c_x = concentration mesurée en $\mu\text{g}/\text{m}^3$

c_t = concentration du gaz d'essai en $\mu\text{g}/\text{m}^3$

b_{H_2O} = coefficient de sensibilité lié à l'interférence provoquée par la présence de vapeur d'eau en $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{mmol}/\text{mol}$ (*Annexe 12*), ce coefficient de sensibilité prend en compte la variation des concentrations moyennes en benzène mesurées dans 2 conditions hygrométriques différentes

$c_{H_2O,max}$ = concentration maximale en vapeur d'eau fixée à 21 mmol/mol, comme précisé par la norme sur le benzène (NF EN 14662-3)

$c_{H_2O,min}$ = concentration minimale en vapeur d'eau fixée à 6 mmol/mol, comme précisé par la norme sur le benzène (NF EN 14662-3)

Ces valeurs minimales et maximales de la teneur en eau, 6 mmol/mol et 21 mmol/mol, sont choisies pour assurer une évaluation précise de la concentration de benzène dans l'échantillon conformément à la norme NF EN 14662-3.

3.2.9 Incertitude-type due à l'effet mémoire

L'effet mémoire peut résulter de la rétention du composé sur les surfaces internes des instruments ou au niveau du piège de préconcentration pendant l'étape de prélèvement. L'incertitude-type associée à cet effet mémoire doit être prise en compte pour le mesurage de chaque espèce, étant donné que ce phénomène peut être différent d'une espèce à une autre.

$$u_m^2(c)(\mu g\ m^{-3}) = \left(c_m \times \frac{c_x}{c_t \times \sqrt{3}} \right)^2 \quad (\text{équation 18})$$

Avec :

c_x = concentration mesurée en $\mu g/m^3$.

c = concentration du gaz d'essai en $\mu g/m^3$

c_m = influence de l'effet mémoire en $\mu g/m^3$, cette influence est ici extraite du rapport MCERTS (Annexe 13).

Hypothèses autour du choix des coefficients de sensibilité :

Les différentes incertitudes-types liées à la pression du gaz prélevé, la température environnante, la tension électrique, la vapeur d'eau dans l'air prélevé et l'effet mémoire sont régies par des équations qui nécessitent des données de coefficient de sensibilité.

Le certificat MCERTS inclut une évaluation des différents coefficients de sensibilité (décrits dans les sections 3.2.5 à 3.2.9 et basés sur les tableaux MCERTS portés dans les annexes 9 à 13) sur deux analyseurs de type 'AirmoVOC' (issus de séries différentes). Afin d'alléger les calculs d'incertitudes et étant donné le faible écart entre les variations des deux instruments, la moyenne des coefficients de sensibilité a été utilisée pour la détermination des incertitudes.

Cependant, ces données ont été évaluées uniquement pour quelques composés « lourds » dans les essais conduits sur les analyseurs utilisés par le NPL. Pour les composés légers, les coefficients de sensibilité n'ont pas été testés. Pour combler ce manque de données, une hypothèse est formulée pour évaluer les incertitudes. Nous calculons le ratio entre le coefficient de sensibilité (b) considéré et la concentration d'essai (C_i) pour chaque espèce qui a été évaluée par le MCERTS au travers des essais. Par la suite, une moyenne des ratios obtenus est calculée. Les valeurs moyennes obtenues pour chaque terme sont ensuite utilisées dans les équations pour estimer une nouvelle incertitude pour les composés pour lesquels ces données sont absentes.

3.2.10 Incertitude-type due à la dérive long terme

Cette incertitude-type fait référence à l'erreur potentielle qui se produit au fil du temps dans les mesures des composés. Cette dérive peut être liée à plusieurs facteurs tels que l'usure des équipements, le vieillissement des composants, les fluctuations environnementales ou d'autres influences externes. Afin de surveiller cette dérive, des étalonnages sont réalisés chaque mois sur les instruments de chaque site. Ces étalonnages périodiques permettent de suivre l'évolution de la dérive au fil de temps et de prendre des mesures appropriées en cas de détection de problèmes. Cette démarche garantit un suivi continu de la qualité des mesures et la possibilité d'intervenir rapidement sur les sites d'études si nécessaire.

$$u_{d,l}^2(c)(\mu g\ m^{-3}) = \left(\frac{D_{l,s}}{100} \times \frac{c_x}{\sqrt{3}} \right)^2 \quad (\text{équation 19})$$

Avec :

c_x = concentration mesurée en $\mu g/m^3$

$D_{l,s}$ = dérive à long terme, en %, déterminée d'après des étalonnages périodiques sur la période de réévaluation de l'incertitude de mesure

À la suite d'un premier calcul de l'incertitude-type due à la dérive à long terme, déterminé sur des données d'AtmoSud pour l'année 2022 (résultats en annexe 14), il a été observé que les résultats ne représentaient pas une dérive, mais plutôt une variation de répétabilité (variabilité faible et aléatoire dans le temps). Or, la variabilité est déjà incluse dans l'incertitude-type de fidélité du coefficient de variation. Il est alors décidé de ne pas inclure l'incertitude-type due à la dérive à long terme dans le calcul de l'incertitude de mesure pour l'instant, mais de la surveiller. A noter, qu'en fonction des retours d'expérience à venir, cette source d'incertitude pourrait être réintégrée si un changement était constaté sur des résultats.

3.2.11 Incertitude-type de linéarité

L'écart-type de linéarité représente l'écart maximal par rapport à une droite de régression linéaire. Pour réaliser ce calcul, des séries de mesurages à différentes concentrations ont été effectuées. Dans le cas de cette étude, des séries de 6 mesurages ont été réalisées pour les concentrations suivantes : 1 µg/m³, 6 µg/m³, 11 µg/m³ et 0 µg/m³ (= air zéro). Ces concentrations ont été choisies selon les spécifications de la norme sur le benzène (NF EN 14662-3). La moyenne des 5 derniers mesurages de chaque série a été utilisée pour le calcul final. Après régression linéaire sur ces valeurs, les différentes valeurs des résidus de la régression sont obtenues pour chaque série de concentration. Le résidu maximal est ensuite utilisé dans l'équation suivante

$$u_l^2(c)(\mu g\ m^{-3}) = \left(\frac{r_{max}}{100} \times \frac{c_x}{\sqrt{3}} \right)^2 \quad \text{(équation 20)}$$

Avec :

c_x = concentration mesurée en µg/m³

r_{max} = résidu maximal de la régression linéaire, en %

Il n'a pas été possible de déterminer l'incertitude-type de linéarité sur tous les composés en raison de l'indisponibilité de mélanges gazeux contenant tous les composés visés. Par conséquent, l'incertitude-type de linéarité du 1,3-butadiène a été considérée comme représentative pour les composés légers et appliquée pour tous les composés mesurés par l'analyseur (C2-C6), tandis que celle du benzène a été choisie pour représenter les composés lourds mesurés par l'analyseur (C6-C20).

3.2.12 Incertitude-type due à la ligne de prélèvement

Cette incertitude-type se réfère à l'erreur qui peut être engendrée dans les mesures en raison de l'utilisation d'une ligne de prélèvement lors de la collecte des échantillons. Elle peut être influencée par des facteurs tels que la contamination, l'instabilité des composés ou les variations des conditions de prélèvement. Pour évaluer cette incertitude, des mesures sont effectuées en utilisant un mélange gazeux de référence. Pour cette étude, des mesures consécutives ont été effectuées sur un mélange gazeux étalon contenant 13 composés organiques volatils (COVs), fourni par Air Liquide (annexe 6). Cela a été réalisé en utilisant la ligne de prélèvement pour les 5 premières mesures, puis sans la ligne de prélèvement pour les 5 mesures suivantes, permettant ainsi au mélange gazeux étalon d'être prélevé directement par l'analyseur sans passer par la ligne de prélèvement.

Les 4 derniers résultats de chaque série de mesures ont été utilisés pour calculer la moyenne.

$$u_{lp}^2(c)(\mu g\ m^{-3}) = \left(c_x \times \frac{\Delta c_{lp}}{100}\right)^2 \quad \text{(équation 21)}$$

Avec :

c_x = concentration mesurée en $\mu g/m^3$

Δc_{lp} = l'écart des concentrations mesurées sur le mélange gazeux de référence avec et sans la ligne de prélèvement, en %

3.2.13 Incertitude-type due à l'influence du filtre à particules

Pour évaluer l'influence du filtre à particules², présent sur la ligne de prélèvement, une analyse est réalisée en introduisant un mélange gazeux étalon (annexe 6). Cinq mesures consécutives sont effectuées, dans un premier temps avec le filtre à particules et dans un second temps sans le filtre. La moyenne des 4 dernières mesures est ensuite utilisée dans le calcul de l'incertitude, selon l'équation suivante :

$$u_{fp}^2(c)(\mu g\ m^{-3}) = \left(c_x \times \frac{\Delta c_{fp}}{100}\right)^2 \quad \text{(équation 22)}$$

Avec :

c_x = concentration mesurée en $\mu g/m^3$

Δc_{fp} = l'écart des concentrations mesurées sur les passages d'un gaz de référence avec et sans filtre à particules, en %

Note : Afin d'évaluer les incertitudes liées à la ligne de prélèvement, ainsi que l'impact du filtre à particules sur l'ensemble des composés mesurés, des écarts maximums tolérés ont été déterminés. Des phases de contrôle doivent être mises en place pour vérifier que les écarts maximums tolérés n'ont pas été dépassés : un écart de 2 % pour la différence due à la ligne de prélèvement et un écart de 3 % pour la différence due au filtre à particules. Pour réaliser ce calcul, dans les équations 18 & 19, la concentration mesurée (c_x) doit être divisée par racine de 3.

4 Exemple de calcul d'incertitudes pour une concentration de 5 $\mu g/m^3$

Le tableau 2 ci-dessous présente le calcul d'incertitude réalisé spécifiquement pour la station de mesure de Berre l'Etang pour un total de **23 COVs** dans le cadre de cette étude. Les valeurs affichées dans le tableau correspondent à chaque source d'incertitude décrite dans la section précédente, ainsi qu'à l'incertitude élargie calculée pour une concentration du COV de 5 $\mu g/m^3$. Les **cellules colorées en bleu** dans le tableau 2 représentent les composés présents dans le mélange

² Le filtre à particules utilisé dans cette étude est de la marque Swagelok, avec un seuil de filtration de 2 microns.

gazeux de référence utilisé pour déterminer les différents paramètres d'incertitude. Les cases blanches indiquent qu'il n'a pas été possible d'effectuer le calcul en raison de l'absence d'un mélange gazeux de référence approprié. Les noms complets des polluants mentionnés dans le tableau 2, accompagnés de leurs formules chimiques et de leurs codes ISO, sont présentés en détail dans l'annexe 15. $u_{\text{étal}}^2(c)(c)(c)$

Tableau 2 : Résultats du calcul d'incertitude réalisé sur l'analyseur de la station de Berre l'Étang (AtmoSud) pour une concentration de 5 µg/m³

	$u_{gp}^2(c)$	$u_{st}^2(c)$	$u_v^2(c)$	$u_{H_2O}^2(c)$	$u_m^2(c)$	$u_{ip}^2(c)$	$u_{fp}^2(c)$	$u_l^2(c)$	$u_{blanc}^2(c)$	$u_{fidélité}^2(c)$	$u_{\text{étal}}^2(c)$	$u_{int}^2(c)$	Incert. élargie
Unité	(µg/m³)²	(µg/m³)²	(µg/m³)²	(µg/m³)²	(µg/m³)²	(µg/m³)²	(µg/m³)²	(µg/m³)²	(µg/m³)²	(µg/m³)²	(µg/m³)²	(µg/m³)²	%
éthane	0,008	0,007	0,001	0,001	0,010	0,003	0,008	0,020	0,018	0,002	0,063	0,035	17
éthylène	0,008	0,007	0,001	0,001	0,010	0,003	0,008	0,020	0,044	0,013	0,062	0,008	17
propane	0,008	0,007	0,001	0,001	0,010	0,003	0,008	0,020	0,000	0,005	0,063	0,037	16
propène	0,008	0,007	0,001	0,001	0,010	0,003	0,008	0,020	0,002	0,003	0,063	0,006	15
i-butane	0,008	0,007	0,001	0,001	0,010	0,003	0,008	0,020	0,000	0,019	0,062	0,006	15
n-butane	0,008	0,007	0,001	0,001	0,010	0,003	0,008	0,020	0,001	0,008	0,003	0,018	12
trans-2-butène	0,008	0,007	0,001	0,001	0,010	0,003	0,008	0,020	0,001	0,019	0,063	0,007	15
1-butène	0,008	0,007	0,001	0,001	0,010	0,003	0,008	0,020	0,002	0,015	0,063	0,008	15
CVM	0,008	0,007	0,001	0,001	0,010	0,003	0,008	0,020	0,000	0,009	0,066	0,007	15
acétylène	0,008	0,007	0,001	0,001	0,010	0,003	0,008	0,020	0,001	0,012	0,062	0,005	15
i-pentane	0,008	0,007	0,001	0,001	0,010	0,003	0,008	0,020	0,005	0,021	0,062	0,018	16
n-pentane	0,008	0,007	0,001	0,001	0,010	0,003	0,008	0,020	0,000	0,019	0,062	0,013	16
1,3-buta diène	0,008	0,007	0,001	0,001	0,010	0,003	0,008	0,020	0,004	0,015	0,003	0,004	12
cis-2-pentène	0,008	0,007	0,001	0,001	0,010	0,003	0,008	0,020	0,000	0,023	0,062	0,010	16
2-ME-pentane	0,008	0,007	0,001	0,001	0,010	0,003	0,008	0,010	0,000	0,089	0,063	0,002	18
1,2-dichloroéthane	0,008	0,007	0,001	0,001	0,010	0,003	0,008	0,023	0,000	0,441	0,250	0,515	45
benzène	0,005	0,001	0,001	0,000	0,001	0,003	0,008	0,010	0,000	0,001	0,006	0,014	9
cyclohexane	0,008	0,007	0,001	0,001	0,010	0,003	0,008	0,010	0,000	0,004	0,062	0,007	14
toluène	0,003	0,000	0,001	0,000	0,003	0,003	0,008	0,033	0,000	0,018	0,004	0,028	13
ethylbenzène	0,008	0,007	0,000	0,001	0,003	0,003	0,008	0,010	0,000	0,016	0,004	0,002	10
m,p- xylène	0,008	0,013	0,000	0,000	0,005	0,003	0,008	0,039	0,001	0,018	0,006	0,007	13
styrène	0,008	0,007	0,001	0,001	0,010	0,003	0,008	0,010	0,000	0,032	0,063	0,003	15
o-xylène	0,008	0,080	0,001	0,002	0,006	0,003	0,008	0,022	0,010	0,001	0,004	0,010	16

Parmi les **23 COVs**, un seul composé, le benzène, affiche une incertitude élargie inférieure à 10 %. Ce polluant réglementé présente une incertitude nettement inférieure à la limite maximale de 25 % fixée par la Directive UE2024/2881 pour les mesures fixes à une concentration de 5 µg/m³ dans l'air ambiant. Par conséquent, les mesures de concentrations de benzène respectent les critères de qualité requis, garantissant des résultats fiables et conformes aux exigences réglementaires. Les 21 autres composés présentent une incertitude élargie comprise entre 10 % et 20 %. Ces résultats témoignent de bonnes performances de l'instrument pour les mesures de la majorité des COV étudiés.

En revanche, un seul composé qui est le 1,2-dichloroéthane, dépasse les 20 % d'incertitude. En effet, le 1,2-dichloroéthane présente une incertitude maximale de 45 %. Cette incertitude élevée s'explique par les résultats obtenus à partir du mélange gazeux de référence, lesquels ont révélé

des concentrations différentes de celles indiquées sur le certificat d'étalonnage du mélange gazeux. Des tests supplémentaires, effectués avec plusieurs mélanges gazeux de référence, ont montré que le facteur de réponse du 1,2-dichloroéthane utilisé ne correspondait pas à sa véritable valeur. Cela a conduit à une augmentation de l'incertitude associée à ce composé. Toutefois, après modification du facteur de réponse, l'incertitude a pu être réduite à 25 % pour une concentration de 5 µg/m³ (données non présentées ici), donc bien en-dessous de la valeur d'incertitude initialement obtenue.

Les résultats du tableau 2 présentent les différents termes utilisés pour le calcul de l'incertitude de mesure, tout en mettant en évidence les données manquantes, comme celle liées à la fidélité, à l'étalonnage et à l'intégration des pics chromatographiques. Ces lacunes découlent de l'absence de certains composés dans les mélanges gazeux de référence. L'utilisation des différentes hypothèses détaillées dans les sections au-dessus, ont tout de même permis d'estimer l'incertitude des composés absents. Avec cette approche, la valeur maximale obtenue pour l'incertitude finale atteint 18 %, un résultat comparable à celui des composés inclus dans le mélange gazeux sans hypothèse. Cette démarche assure une évaluation transparente de la fiabilité des données tout en tenant compte des limites inhérentes à l'incertitude de certains composés.

L'objectif de l'approche utilisée dans cette étude est d'identifier tous les paramètres susceptibles de générer une incertitude. En effet, le calcul d'incertitude qui détaille les incertitudes liées aux différentes sources d'incertitude souligne l'importance de différencier les espèces chimiques des COV et l'intérêt de détailler l'analyse de l'incertitude pour comprendre les facteurs qui influencent les variations d'incertitude.

Ensuite, on peut répartir l'incertitude globale entre ces différents paramètres, comme illustré dans la partie suivante (5. Conclusion). Cela mettra en lumière la part d'incertitude attribuable à chaque paramètre, permettant ainsi de proposer des axes d'amélioration pour optimiser les performances de la méthode analytique.

5 Conclusion

Pour conclure, le calcul d'incertitude réalisé sur les analyseurs automatiques de COVs, en tenant compte des sources d'incertitude identifiées dans la norme sur le benzène (NF EN 14662-3), mais aussi de la méthodologie déployée dans l'approche GAW, a permis d'identifier et de comprendre la contribution de chaque source intervenant dans l'incertitude globale.

La figure 4, présente la contribution des différents termes utilisés pour le calcul de l'incertitude élargie sur des concentrations de 5 µg m⁻³ pour 5 COVs, mesurées à la station de Berre l'Étang. Les 5 composés choisis sont présents dans le mélange gazeux de référence du NPL, et présentent ponctuellement de grandes variations de concentration sur le site de mesure. Il apparaît que ces COVs présentent des différences notables dans les contributions de chaque source d'incertitude.

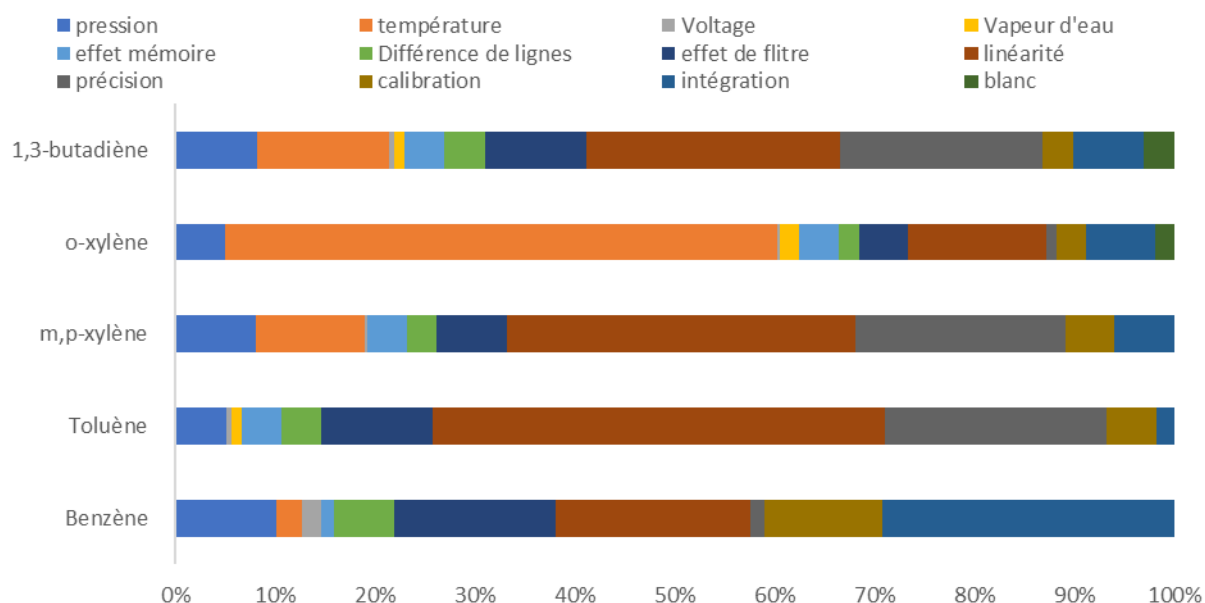


Figure 4 : Contributions relatives des différentes sources d'incertitude sur l'incertitude élargie pour 5 COVs mesurés avec un airmoVOC (Chromatotec) à une concentration de 5 µg/m³ sur la station de Berre l'Étang

La figure 4 met en lumière la contribution des sources d'incertitude liée à des paramètres internes aux analyseurs tels que la linéarité, l'étalonnage, l'intégration des pics chromatographiques et le blanc. Par exemple, la contribution de la linéarité varie entre 9 % et 37 % selon les composés. Cette variabilité souligne l'importance de ces paramètres dans l'évaluation de l'incertitude globale, notamment l'incertitude de linéarité qui est significative alors qu'elle est souvent considérée négligeable dans le cas des GC-FID.

La contribution de la mise en œuvre de l'instrument, en particulier la ligne de prélèvement, a également été analysée. Ces aspects, souvent techniques, jouent un rôle crucial dans la qualité des mesures et doivent être rigoureusement contrôlés pour minimiser leurs impacts. Dans cette analyse, la contribution de l'incertitude liée à la ligne de prélèvement est inférieure à 6 % et celle liée à l'usage d'un filtre à particules comprise entre 7 et 16%.

Les sources d'incertitude liées à des paramètres externes, comme la tension électrique, et à des paramètres environnementaux, tels que la température (T°), la pression (P) et l'humidité relative (HR), ont été également étudiés. La figure 4 montre clairement que l'incertitude liée à la température représente une part importante de l'incertitude globale, atteignant la valeur maximale pour l'o-xylène, à 56 % de l'incertitude globale. L'incertitude due à la pression, quant à elle, contribue également significativement dans certains cas, comme par exemple à hauteur de 10 % dans le cas du benzène. Ces résultats mettent en évidence l'importance de surveiller ces paramètres pour réduire l'incertitude des mesures.

L'analyse des incertitudes réalisée pour ces composés a permis d'identifier les contributions spécifiques de chaque source d'incertitude à l'incertitude globale. Cette approche souligne que, outre la partie étalonnage, la maîtrise des conditions environnementales et des caractéristiques techniques de l'instrumentation est essentielle pour la qualité des mesures.

La méthodologie d'estimation des incertitudes pour les mesures de COVs par compact GC-FID décrite ici, a été intégrée par Atmo Nouvelle Aquitaine dans l'outil «Incert'R », qui permet d'automatiser ces calculs d'incertitude pour chaque mesure. Cet outil intègre toutes les sources d'incertitude détaillées dans le présent rapport pour toutes les espèces (hormis pour les composés non présents dans le mélange gazeux étalon). L'outil Incert'R est développé sous R studio et est en libre accès sur <https://sourceforge.net/projects/incert/r/>



6 Références

- Directive (UE) 2024/2881 du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2024 concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe
- NF EN 14662-3 12-2015-Standard method for the determination of benzene in ambient air-Part 3: Method with automated gas chromatographs
- GAW report N° 281. Guide for Measurements of Non-Methane Hydrocarbons in the Troposphere. WMO, 2023

7 Liste des annexes

Annexes	Titres
Annexe 1	Certificat du mélange gazeux du NPL – Mélange D933523
Annexe 2	Certificat du mélange gazeux du NPL – Mélange D982581
Annexe 3	Certificats du mélange gazeux étalon de travail « MERA » et du mélange gazeux étalon de travail « chlorés »
Annexe 4	Certificats des tubes à perméation (CVM et naphtalène)
Annexe 5	Certificat du mélange gazeux d’Air Liquide
Annexe 6	Certificat du mélange gazeux d’Air Liquide pour 13 COV
Annexe 7	Tableaux récapitulatifs des résultats obtenus pour les LD sur trois stations de mesure (en rouge : valeurs des composés sans standards authentiques)
Annexe 8	Présentation de la série temporelle de l'éthylène dans l'air ambiant et dans le blanc mesuré par l'analyseur C2-C6
Annexe 9	Tableaux représentant les coefficients de sensibilité liés à la variation de la pression sur deux analyseurs issus des essais MCERTS (page 272, 273, 274 & 275 of 517)
Annexe 10	Tableaux représentant les passages réalisés pour calculer les coefficients de sensibilité liée à la variation de la température sur deux analyseurs issus des essais MCERTS (page 381, 382, 383 & 384 of 517)
Annexe 11	Tableaux représentant les différents passages réalisés pour calculer les coefficients de sensibilité liée à la variation de la tension électrique sur deux analyseurs issus des essais M-CERTS (page 366, 367, 368 & 369 of 517)
Annexe 12	Tableaux représentant les différents passages effectués pour calculer les coefficients de sensibilité liés à la présence de la vapeur d'eau sur deux analyseurs issus des essais M-CERTS (page 406, 407, 408 & 409 of 517)
Annexe 13	Tableaux représentant l'influence de l'effet mémoire sur deux analyseurs issus des essais M-CERTS (page 359 of 517)
Annexe 14	Présentation des données de dérives obtenues sur la station de Lavéra pour l'année 2022 en %
Annexe 15	Tableaux récapitulatifs des composés organiques volatils avec leurs formules chimiques et leurs codes ISO

Annexe 1 : Certificat d'étalonnage du mélange gazeux du NPL



NATIONAL PHYSICAL LABORATORY
Teddington Middlesex UK TW11 0LW Telephone +44 20 8977 3222

Certificate of Calibration



4002

NPL PRIMARY REFERENCE MATERIAL

Cylinder Number: D933523

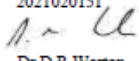
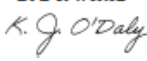
This certificate is issued in accordance with the laboratory accreditation requirements of the United Kingdom Accreditation Service. It provides traceability of measurement to the SI system of units and/or to units of measurement realised at the National Physical Laboratory or other recognised national metrology institutes. This certificate may not be reproduced other than in full, except with the prior written approval of the issuing laboratory.

CUSTOMER: AtmoSud
ADDRESS: Etablissement de Martigues, Route de la Vierge, 13500
MARTIGUES, France
CALIBRATION DATE: 29 April 2021
AMOUNT FRACTIONS:

Component	Amount fraction / (nmol/mol)
n-butane	10.16 ± 0.21
n-hexane	9.99 ± 0.25
Benzene	10.05 ± 0.21
Nitrogen	Balance

The reported expanded uncertainties are based on standard uncertainties multiplied by a coverage factor $k = 2$, providing a coverage probability of approximately 95 %. The uncertainty evaluation has been carried out in accordance with UKAS requirements.

METHODS: Preparation: gravimetry; Analysis: gas chromatography (FID)
TRACEABILITY: The values on this certificate are traceable to NPL Primary Standards
EXPIRY: Certificate valid for 5 years from the date of issue
PRESSURE: Fill pressure: 100 bar; Minimum utilisation pressure: 10 bar
STORAGE: No special precautions are required
HANDLING: Refer to ISO 16664
OUTLET: DIN 477 No. 1 valve
INTENDED USE: Calibration standard

Reference: 2021020151 **Date of issue:** 05 May 2021
Signed:  (Authorised Signatory)
Name: Dr D R Worton (on behalf of NPLML)
Checked by:  **Page 1 of 1**

NPLC06-09/23



This certificate is consistent with the capabilities that are included in Appendix C of the MRA drawn up by the CIPM. Under the MRA, all participating institutes recognise the validity of each other's calibration and measurement certificates for the quantities, ranges and measurement uncertainties specified in Appendix C (for details see <http://www.bipm.org>).

Annexe 2 : Certificat d'étalonnage du mélange gazeux du NPL



NATIONAL PHYSICAL LABORATORY

Teddington Middlesex UK TW11 0LW Telephone +44 20 8977 3222

Certificate of Calibration

NPL PRIMARY REFERENCE MATERIAL



4002

Cylinder Number: D982581

This certificate is issued in accordance with the laboratory accreditation requirements of the United Kingdom Accreditation Service. It provides traceability of measurement to the SI system of units and/or to units of measurement realised at the National Physical Laboratory or other recognised national metrology institutes. This certificate may not be reproduced other than in full, except with the prior written approval of the issuing laboratory.

CUSTOMER: AtmoSud
ADDRESS: Etablissement de Martigues, Route de la Vierge, 13500
MARTIGUES, France
CALIBRATION DATE: 03 March 2022
AMOUNT FRACTIONS:

Component	Amount fraction / (nmol/mol)
1,3-butadiene	9.92 ± 0.20
Benzene	9.83 ± 0.30
Toluene	9.56 ± 0.24
Ethylbenzene	10.34 ± 0.26
<i>m</i> -xylene + <i>p</i> -xylene	20.1 ± 0.6
<i>o</i> -xylene	9.89 ± 0.25
Nitrogen	Balance

The reported expanded uncertainties are based on standard uncertainties multiplied by a coverage factor $k = 2$, providing a coverage probability of approximately 95 %. The uncertainty evaluation has been carried out in accordance with UKAS requirements.

Annexe 3 : Certificats du mélange gazeux étalon de travail « MERA » et du mélange gazeux étalon de travail « chlorés »

PRODUCTS AIR  Version 001 001
Cott. N° 01121-08-AD LON-UKAS



Nippon Gases Belgium NV
Nijverheidstraat 4
B-2260 Oevel - België

Tel : +32(0)14/250.611

N° de Production : 10000776233
Date de Validité : 5/10/2008

Certificat

Produit	Formule	Concentration Déclarée	Concentration Révisée	Précision Absolue	Unité	Précision Relative	Méthode de Préparation	Méthode d'Analyse
N-HEXANE	C6H14	1	0.99 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
1,2,4-TRIMETHYLBENZÈNE	C9H12	1	0.99 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
O-XYLENE	C8H10	1	0.99 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
N-OCTANE	C8H18	1	0.99 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
N-HEPTANE	C7H16	1	1.00 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
ISOOCTANE	C8H18	1	0.97 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
N-HEXANE	C6H14	1	1.01 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
3-METHYLPENTANE	C7H16	1	1.00 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
N-HEPTANE	C7H16	1	0.99 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
2,5-DIPENTENE	C10H18	1	1.02 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
ISOPENTANE	C5H12	1	1.01 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
1-BUTENE	C4H8	1	1.05 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
PROPYLENE	C3H6	1	1.00 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
ISOBUTANE	C4H10	1	0.98 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
N-BUTANE	C4H10	1	0.99 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
ETHYLENE	C2H4	1	0.99 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
1,2,3-TRIMETHYLBENZÈNE	C9H12	1	1.00 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
1,2,4-TRIMETHYLBENZÈNE	C9H12	1	1.04 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
M-XYLENE	C8H10	1	1.00 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
ETHYLBENZÈNE	C8H10	1	1.00 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
TOLUÈNE	C7H8	1	1.01 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
BENZÈNE	C6H6	1	1.04 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
1-HEXÈNE	C6H12	1	0.98 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
ISOCHEXANE	C6H12	1	1.01 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
TRANS-2-PENTÈNE	C5H10	1	1.03 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
1-PENTÈNE	C5H10	1	1.00 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
1,3-DIISOBUTÈNE	C6H12	1	0.98 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
ACÉTYLÈNE	C2H2	1	0.98 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
CIS-2-BUTÈNE	C4H8	1	0.99 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
TRANS-2-BUTÈNE	C4H8	1	0.99 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
ETHANE	C2H6	1	1.00 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
PROPANE	C3H8	1	1.04 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
N-NOXANE	C6H14	1	1.00 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
2,2-DIMETHYLPENTANE	C7H16	1	1.00 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
P-XYLENE	C8H10	1	1.01 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
2,3-DIMETHYLPENTANE	C7H16	1	0.99 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
ISOPENTANE	C5H12	1	1.01 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
CYCLOPENTÈNE	C5H8	1	1.00 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
CYCLOHEXANE	C6H12	1	1.01 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
3,3-DIMETHYLPENTANE	C7H16	1	1.01 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
2,4-DIMETHYLPENTANE	C7H16	1	0.99 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
2,2,3-TRIMETHYLBUTANE	C6H14	1	1.01 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
2,3-DIMETHYLBUTANE	C6H14	1	0.98 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
CYCLOPENTANE	C5H10	1	1.00 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
2,2-DIMETHYLBUTANE	C6H14	1	0.99 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
2-METHYL-2-BUTÈNE	C6H12	1	1.00 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
2-METHYL-1-BUTÈNE	C6H12	1	0.99 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
3-METHYL-1-BUTÈNE	C6H12	1	0.98 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
METHYLACÉTYLÈNE	C4H6	1	0.98 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
ETHYLACÉTYLÈNE	C4H6	1	0.95 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
ISOBUTÈNE	C4H8	1	1.00 ± 0.1	ppm mol	± 5%	Gra	GD	GD
AZOTE	N2	99.9	99.9 ± 0.1	% mol	± 0.2%	Gra	C	C

Détails Supplémentaires
Mesures Certifiées : Gra = Gravimétrique
Méthode de préparation : G = Gravimétrique D = Dilution
Ne pas utiliser en dessous d'une pression de 3 bar
Maintenir la température d'utilisation et de stockage entre -10 à 50 °C
Informations : Phases de risques et de sécurité, n° FDS, Client et autres sont disponibles sur l'étiquette.
Relevé aux données internationales : Mesures Etalons n° 99892

Détails de la Commande
Numéro Bouille : 783892
Client : Taille Bouille : 859
Référence Client : Raccord de Sortie : TYPE C
Volume de gaz @ 15°C 1013 mbar : 7.3 m³ Date de Certification : 05/07/2005
Pression de Remplissage @ 15°C : 150 bar Gerencio Etom
Poids Net de remplissage : 8.64 kg Signature :
Pour toute nouvelle commande, téléphoner au 0637182176
Référence à préciser : 35741

Date : 23/09/20
Ref. Nr. : 415,131,001
Ordre : 450222217-376699

N° du Cylindre : BN27561F

Cylindre : 50HA
Vanne : RACCORD C HPBR

A : MESSER FRANCE SA
32 RUE DENIS PAPIN
Z.I. MITRY COMPANS
77290 MITRY MORY
FRANKRIJK

Pression : 150.0 bara
Contenu : 7500 Liter

Page 1/1

CERTIFICAT D'ANALYSE : MELANGE CALIBRATION

ETALON CERTIFIE GAZEUX

COMPOSANTS	SPECIFICATION	RESULTATS	INCERTITUDE (%)
TETRACHLORURE D'ETHYLENE	200.0 MOLPPB	224	MOLPPB ± 10 REL.
TRICHLOROETHYLENE	200.0 MOLPPB	201	MOLPPB ± 10 REL.
CIS-1,2-DICHLOROETHYLENE	250 MOLPPB	216	MOLPPB ± 10 REL.
CHLORURE DE VINYLE	440 MOLPPB	446	MOLPPB ± 10 REL.
AZOTE	BALANCE	BALANCE	

ANALYST :
PETER NEVELSTEEN

Nous garantissons la stabilité de ce produit jusqu'au 24/09/21 dans la mesure où il aura été utilisé dans
aura été utilisé dans des conditions appropriées.

Remarques :

- Ne pas utiliser/stocker en dessous de -20 °C et dessus de 50°C.
- Les incertitudes sont égales à deux fois les écarts-types estimés.
- Les résultats rapportés sont rattachés aux normes et aux standards (internationaux).

Certified ISO 9001 ISO 14001

Annexe 4 : Certificats des tubes à perméation (CVM et naphthalène)



CALIBRATION CERTIFICATE

CERTIFICATE		
Customer: ATMO SUD	Distributor:	
Serial N°: 20211117-4675	Type: STD	Substance: VINYL CHLORIDE
Gas flow: Air	Storage conditions: Store in a cold and dry place	
Lifespan and certification: 12 months from the certificate date at 40°C (in continual use)		
CERTIFICATION:	By reference *	☒
	By double weighing	☐
	By successive weighings + statistics	☐
* Measured by Gas Chromatography calibrated with the standard CPE-03287 TAKAGIHNO PAMS cylinder N-BUTANE: 7.1 ppb ± 5%		
Total dilution flow in permeation oven: 243.9 ml/min measured with flow meter Definer 220L		
Accuracy ± 1% between 15 and 30°C		
Concentration obtained on alimolVOC B54411121 on 30/11/2021: 111.45 ppb so 282.56 µg/m³ (at 25°C and 1013 hPa)		
Permeation rate: P (40°C) = 69 ng/min (±10 %)		
Saint-Antoine, 01/12/2021		
Analytical Department Manager Michel ROBERT	Technical Service Carine GENESTE	



CALIBRATION CERTIFICATE

CERTIFICATE		
Customer: ATMO SUD	Distributor:	
Serial N°: 20211117-1521	Type: STD	Substance: NAPHTHALENE
Gas Flow: Air	Storage conditions: Store in a cold and dry place	
Lifespan and certification: 24 months from the certificate date at 60°C (in continual use)		
CERTIFICATION:	By reference *	☐
	By double weighing	☒
	By successive weighings + statistics	☐
Permeation rate: P (60°C) = 13 ± 2 ng/min		
Saint-Antoine, 23/11/2021		
Analytical Department Manager Michel ROBERT	Technical Service Carine GENESTE	

Annexe 5 : Certificat du mélange gazeux d’Air Liquide



ATMOSUD -RESEAU DE MESURE
S VIENNOT
ROUTE DE LA VIERGE
13500 MARTIGUES
N° de Commande: 002818

Agence AL : Centre Bourgogne
Code Produit : SD190089242
Référence AL : 27618853 / 1309344377
Article / Emb.: KON4M/ 20 L. Loué(s)
Centre logistique : FR40/DE

Mélange CRYSTAL

N°: 9643194002			
CERTIFICAT			
PAGE 1 / 1			
Composants	Teneur demandée	Résultat	Incertitude * = % rel.
1,2-DICHLOROETHANE	10	(10,0 ± 2,0) Mol-ppb	20
ETHYLBENZENE	10	(10,0 ± 2,0) Mol-ppb	20
BUTADIENE-1.3	10	(10,0 ± 2,0) Mol-ppb	20
BENZENE	10	(9,7 ± 1,9) Mol-ppb	20
O-XYLENE	10	(10,1 ± 2,0) Mol-ppb	20
P-XYLENE	10	(10,1 ± 2,0) Mol-ppb	20
M-XYLENE	10	(10,1 ± 2,0) Mol-ppb	20
TOLUENE	20	(19,4 ± 3,9) Mol-ppb	20
AZOTE		QS	

*intervalle de confiance : 95% (2 incertitudes-type)

N° bouteille : H3W11A5	Volume bouteille : 20 L. Loué(s)	Raccord : AFNOR C
Date limite d'utilisation : 21.04.2022	T° stockage-utilisation : -10 à 50 °C	Pression mini d'utilisation : 10 Bar
Date d'autorisation : 21.01.2022	Pression à 15°C : 150 Bar	

Il s'agit d'un certificat réalisé par ordinateur, qui est valable sans signature.

Air Liquide CPM Europe Rue Gay Lussac, F-77292 MITRY-MORY Certification ISO 9001 n° 2000 / 14695.14	Visa : LEYRIS
---	------------------

Annexe 6 : Certificat du mélange gazeux d'Air Liquide pour 13 COV



Mélange SAPHIR
Certificat n° 9522913001

Avertissement date de péremption

19.08.2018

N° de Commande : 000461

Date limite d'utilisation : 19.08.2018

Code Produit : SD190065729
Référence AL : 27497806

Composants	Teneur demandée	Résultat	Incertitude* ± % rel.
BENZENE	10	11,3 ± 3,4 Mol-ppb	30
BUTADIENE-1.3	10	10,0 ± 3,0 Mol-ppb	30
CYCLOHEXANE	10	10,0 ± 3,0 Mol-ppb	30
CIS-1.2-DICHLOROETHYLENE	10	10,0 ± 3,0 Mol-ppb	30
ETHYLBENZENE	10	11,0 ± 3,3 Mol-ppb	30
LIMONENE	10	10,0 ± 3,0 Mol-ppb	30
STYRENE	10	9,9 ± 3,0 Mol-ppb	30
TETRACHLOROETHYLENE	10	10,0 ± 3,0 Mol-ppb	30
TRICHLOROETHYLENE	10	10,0 ± 3,0 Mol-ppb	30
M-XYLENE	10	11,1 ± 3,3 Mol-ppb	30
O-XYLENE	10	11,0 ± 3,3 Mol-ppb	30
P-XYLENE	10	11,1 ± 3,3 Mol-ppb	30
TOLUENE	40	45,7 ± 9,1 Mol-ppb	20
AZOTE		Q5	

* intervalle de confiance : 95% (2 incertitudes-type)

N° bouteille : H27HMH5
Volume bouteille : 20 L Loué(s)
Pression à 15°C : 150 Bar
Pression mini d'utilisation : 10 Bar
T° stockage-utilisation : -10 à 50 °C
Raccord : AFNOR C

Date d'autorisation : 19.02.2018

Il s'agit d'un certificat réalisé par ordinateur, qui est valable sans signature.

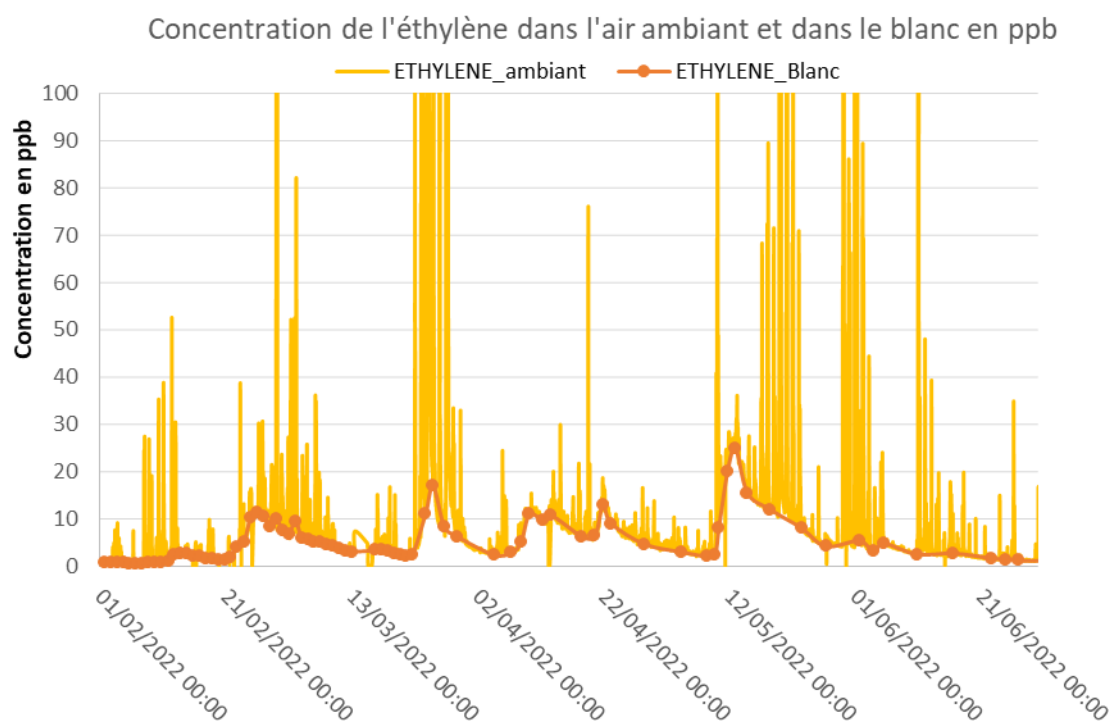
Air Liquide GPM Europe
Rue Gay Lussac, F-77292 MITRY-MORY
Certification ISO 9001 n° 2000 / 14695.14
Visa :
LACHAUD

Annexe 7 : Tableaux récapitulatifs des résultats obtenus pour les LD sur trois stations de mesure (en rouge : valeurs des composés non-présents dans le mélange d'étalonnage)

COV	LD/Berre ppb	LD/Pdb ppb	LD/Lavéra ppb
Légers			
Ethane	0,1	0,1	0,1
Ethylene	0,1 pollution	0,1 pollution	0,11
Propane	0,1 coelution	0,09	0,1
Propène	0,08	0,1	0,08
I-BUTANE	0,1	0,05	0,1
N-butane	0,1	0,09	0,1
TRANS-2-BUTENE	0,1	0,09	0,1
1-butene	0,08	0,08	0,09
CVM	0,1	0,04	0,1 plus de gaz
CIS-2-BUTENE	0,1	0,07	0,1 coelution
Cyclopentane	0,1	0,09	0,04
I-PENTANE	0,1	0,08	0,09
N-PENTANE	0,09	0,03	0,08
1,3-butadiène	0,09	0,03	0,03
TRANS-2-PENTENE	0,1	0,1	0,09
1-PENTENE	0,2	0,2	0,08
CIS-2-PENTENE	0,1	0,04	0,1
2-2-DIME-BUTANE	0,08	0,05	0,03
ME-CYCLOPENTANE	0,1	0,1	0,1
2-ME-Pentane	0,09	0,1	0,06
3-ME-PENTANE	0,04	0,1	0,09
2-3-DIME-BUTANE	0,03	0,08	0,05
N-HEXANE	0,08	0,08	0,07
Isoprène	0,1	0,09	0,1

COV	LD/Berre ppb	LD/Pdb ppb	LD/Lavéra ppb
Lourds			
2-4-DIME-PENTANE	0,03	0,01	0,08
2-3-DIME-PENTANE	0,1	0,1	0,1
1-Hexene	0,04	0,01	0,02
1-2 dichloroéthane	0,1	0,1	0,1
Benzène	0,02	0,01	0,06
Cyclohexane	0,02	0,02	0,05
Trichloroéthylène	0,1	0,1	0,1 plus de gaz
224-TME-PENTANE	0,1	0,1	0,1
N-HEPTANE	0,07	0,06	0,1
ME-cyclohexane	0,1	0,1	0,1
Toluène	0,1	0,04	0,08
Tétrachloroéthylène	0,06	0,08	0,1 plus de gaz
N-OCTANE	0,05	0,03	0,01
Ethylbenzène	0,08	0,03	0,01
M-P xylène	0,09	0,02	0,07
Styrène	0,1	0,1	0,1
O-xylène	0,02	0,03	0,03
N-nonane	0,05	0,02	0,03
N-PROPYLBENZENE	0,1	0,1	0,1
135-TMB	0,1	0,1	0,1
124-TMB	0,1	0,1	0,1
1-4-DICL-BENZENE	0,1	0,1	0,1
123-TMB	0,1	0,1	0,1
Naphtalène	0,1	0,1	0,1

Annexe 8 : Présentation de la série temporelle de l'éthylène dans l'air ambiant et dans le blanc mesuré par l'analyseur C2-C6



Annexe 9 : Tableaux représentant les coefficients de sensibilité liés à la variation de la pression sur deux analyseurs issus des essais MCERTS (page 272, 273, 274 & 275 of 517)

Dependence on sample gas pressure test results for Chromatotec GC 866 FID airmoVOC (Model A21022, serial number 20190309), carried out at the benzene limit concentration value (and the corresponding concentration values agreed by the certification body for determinands other than benzene). Results at 110kPa.

	N-HEXANE	BENZENE	I-OCTANE	N-HEPTANE	TOLUENE	N-OCTANE
Delivered Conc / $\mu\text{g m}^{-3}$	5.50	5.01	7.33	6.31	5.84	7.26
Sensitivity Coefficient b_p ($\mu\text{g m}^{-3} \text{ kPa}^{-1}$)	N/A	0.032	0.051	0.101	0.021	0.052
	ETHYLBENZENE	M&P-XYLENES	O-XYLENE	135-TMB	124-TMB	123-TMB
Delivered Conc / $\mu\text{g m}^{-3}$	6.83	13.62	6.74	7.27	7.29	7.10
Sensitivity Coefficient b_p ($\mu\text{g m}^{-3} \text{ kPa}^{-1}$)	0.043	0.084	0.039	0.042	0.064	0.016

Dependence on sample gas pressure test results for Chromatotec GC 866 FID airmoVOC (Model A21022, serial number 20730509), carried out at the benzene limit concentration value (and the corresponding concentration values agreed by the certification body for determinands other than benzene).

	N-HEXANE	BENZENE	I-OCTANE	N-HEPTANE	TOLUENE	N-OCTANE
Delivered Conc / $\mu\text{g m}^{-3}$	5.50	5.01	7.33	6.31	5.84	7.26
Sensitivity Coefficient b_p ($\mu\text{g m}^{-3} \text{ kPa}^{-1}$)	0.040	0.017	0.053	0.043	0.021	0.053
	ETHYLBENZENE	M&P-XYLENES	O-XYLENE	135-TMB	124-TMB	123-TMB
Delivered Conc / $\mu\text{g m}^{-3}$	6.83	13.62	6.74	7.27	7.29	7.10
Sensitivity Coefficient b_p ($\mu\text{g m}^{-3} \text{ kPa}^{-1}$)	0.045	0.091	0.045	0.046	0.048	0.019

Annexe 10 : Tableaux représentant les passages réalisés pour calculer les coefficients de sensibilité liée à la variation de la température sur deux analyseurs issus des essais MCERTS (page 381, 382, 383 & 384 of 517)

Temperature test for Chromatotec GC 866 FID airmoVOC (Model A21022, serial number 20730509), carried out at the span concentration for benzene (and the corresponding concentration values agreed by the certification body for determinands other than benzene) at 18°C and 24°C.

	ug m-3	N-HEXANE	BENZENE	1-OCTANE	N-HEPTANE	TOLUENE	N-OCTANE
18°C	13/05/2011 13:39	49.27	44.62	65.48	55.89	50.64	63.04
	13/05/2011 14:09	49.62	44.94	65.92	56.32	51.56	64.83
	13/05/2011 14:39	49.82	45.12	65.94	56.76	52.44	65.04
	13/05/2011 15:09	49.68	44.87	65.79	56.48	52.10	65.04
	13/05/2011 15:39	49.33	44.97	65.69	56.12	52.25	64.86
	13/05/2011 16:09	49.17	44.80	65.58	56.45	52.22	64.95
	MEAN / ug m-3	49.50	44.94	65.75	56.45	52.25	64.97
24°C	16/05/2011 14:09	50.13	44.74	Not Recognised	Not Recognised	Not Recognised	64.54
	16/05/2011 14:39	50.47	45.47	Not Recognised	Not Recognised	Not Recognised	65.97
	16/05/2011 15:09	50.34	45.49	Not Recognised	Not Recognised	Not Recognised	66.34
	16/05/2011 15:39	50.24	45.27	Not Recognised	Not Recognised	Not Recognised	66.30
	16/05/2011 16:09	50.29	45.04	Not Recognised	Not Recognised	Not Recognised	65.75
	16/05/2011 16:39	50.20	45.28	67.04	57.69	Not Recognised	65.59
	MEAN / ug m-3	50.27	45.27	67.04	57.69	Not Recognised	65.99

Temperature test for Chromatotec GC 866 FID airmoVOC (Model A21022, serial number 20190309), carried out at the span concentration for benzene (and the corresponding concentration values agreed by the certification body for determinands other than benzene) at 18°C and 24°C.

	ug m-3	N-HEXANE	BENZENE	1-OCTANE	N-HEPTANE	TOLUENE	N-OCTANE
18°C	13/05/2011 13:39	49.20	44.66	65.51	56.27	51.16	63.24
	13/05/2011 14:09	49.56	45.00	65.86	56.64	52.21	64.76
	13/05/2011 14:39	49.19	45.04	65.90	56.75	52.31	64.93
	13/05/2011 15:09	49.15	44.97	65.81	56.63	52.40	65.14
	13/05/2011 15:39	48.91	44.92	65.65	56.54	52.26	64.83
	13/05/2011 16:09	49.17	44.80	65.58	56.45	52.22	64.95
	MEAN / ug m-3	49.11	44.93	65.74	56.59	52.30	64.96
24°C	16/05/2011 14:09	48.76	44.93	65.22	55.95	51.12	63.16
	16/05/2011 14:39	48.81	45.32	65.61	56.36	52.22	64.69
	16/05/2011 15:09	49.02	45.37	65.69	56.47	52.38	64.53
	16/05/2011 15:39	48.89	45.33	65.58	56.42	52.33	64.83
	16/05/2011 16:09	48.73	45.25	65.50	56.28	52.28	64.85
	16/05/2011 16:39	48.53	45.13	65.36	56.18	52.17	64.72
	MEAN / ug m-3	48.79	45.27	65.53	56.33	52.29	64.73

Temperature test for Chromatotec GC 866 FID airmoVOC (Model A21022, serial number 20730509), carried out at the span concentration for benzene (and the corresponding concentration values agreed by the certification body for determinands other than benzene) at 18°C and 24°C.

	ug m-3	ETHYLBENZENE	M&P-XYLENES	O-XYLENE	135-TMB	124-TMB	123-TMB
18°C	13/05/2011 13:39	56.72	109.16	50.49	54.70	Not Recognised	Not Recognised
	13/05/2011 14:09	59.69	116.19	54.07	61.41	Not Recognised	Not Recognised
	13/05/2011 14:39	60.42	117.80	54.94	63.50	Not Recognised	Not Recognised
	13/05/2011 15:09	60.93	121.47	60.22	64.21	64.19	Not Recognised
	13/05/2011 15:39	60.95	121.60	60.19	64.62	Not Recognised	Not Recognised
	13/05/2011 16:09	61.06	121.82	60.26	65.00	65.20	63.53
	MEAN / ug m-3	60.84	120.67	58.90	64.33	64.69	63.53
24°C	16/05/2011 14:09	58.98	111.75	52.37	57.39	55.66	53.13
	16/05/2011 14:39	61.56	117.65	55.32	63.18	62.92	60.40
	16/05/2011 15:09	62.11	119.01	56.11	64.70	64.77	62.86
	16/05/2011 15:39	62.21	119.34	56.27	65.38	65.61	63.89
	16/05/2011 16:09	62.33	119.50	56.31	65.61	66.06	64.49
	16/05/2011 16:39	62.15	119.37	56.21	65.60	66.27	64.43
	MEAN / ug m-3	62.20	119.30	56.23	65.32	65.68	63.92

Temperature test for Chromatotec GC 866 FID airmoVOC (Model A21022, serial number 20190309), carried out at the span concentration for benzene (and the corresponding concentration values agreed by the certification body for determinands other than benzene) at 18°C and 24°C.

	ug m-3	ETHYLBENZENE	M&P-XYLENES	O-XYLENE	135-TMB	124-TMB	123-TMB
18°C	13/05/2011 13:39	57.95	114.02	55.89	55.75	53.19	50.30
	13/05/2011 14:09	60.53	120.20	59.26	62.31	61.44	59.07
	13/05/2011 14:39	61.06	121.42	60.02	63.97	63.66	61.65
	13/05/2011 15:09	61.16	121.85	60.29	64.58	64.54	62.72
	13/05/2011 15:39	61.13	121.86	60.30	64.90	65.00	63.30
	13/05/2011 16:09	61.06	121.82	60.26	65.00	65.20	63.53
	MEAN / ug m-3	61.10	121.74	60.21	64.61	64.60	62.80
24°C	16/05/2011 14:09	59.03	111.08	52.11	57.06	55.33	52.78
	16/05/2011 14:39	61.30	116.21	54.75	62.63	62.13	60.25
	16/05/2011 15:09	61.77	117.30	55.34	64.00	63.96	62.39
	16/05/2011 15:39	61.85	117.54	55.47	64.53	64.73	63.25
	16/05/2011 16:09	61.87	117.69	55.54	64.77	65.08	Not Recognised
	16/05/2011 16:39	61.73	117.53	55.47	64.83	65.24	63.89
	MEAN / ug m-3	61.81	117.51	55.45	64.53	64.75	63.18

Annexe 11 : Tableaux représentant les différents passages réalisés pour calculer les coefficients de sensibilité liée à la variation de la tension électrique sur deux analyseurs issus des essais MCERTS (page 366, 367, 368 & 369 of 517)

Voltage test for Chromatotec GC 866 FID aimoVOC (Model A21022, serial number 20730509), carried out at the span concentration for benzene (and the corresponding concentration values agreed by the certification body for determinands other than benzene) at 220 V and 240 V.

	ug m-3	N-HEXANE	BENZENE	I-OCTANE	N-HEPTANE	TOLUENE	N-OCTANE
220 V	09/05/2011 10:09	48.89	44.48	65.20	56.30	50.62	62.20
	09/05/2011 10:39	48.91	44.71	65.49	56.35	51.52	64.21
	09/05/2011 11:09	49.22	44.87	65.42	56.52	51.76	64.64
	09/05/2011 11:39	49.06	44.70	65.40	56.49	51.35	64.61
	09/05/2011 12:09	49.02	44.71	65.10	56.40	51.57	64.29
	09/05/2011 12:39	48.78	44.51	64.96	56.07	51.22	64.32
	MEAN / ug m-3	49.02	44.70	65.22	56.37	51.48	64.46
240 V	09/05/2011 13:39	48.84	44.59	65.40	56.52	51.12	64.37
	09/05/2011 14:09	49.17	44.74	65.42	56.36	51.76	64.70
	09/05/2011 14:39	49.09	44.64	65.28	56.65	51.47	64.70
	09/05/2011 15:09	49.12	44.55	65.11	56.47	51.32	64.52
	09/05/2011 15:39	48.88	44.10	65.01	56.35	51.10	64.34
	09/05/2011 16:09	48.68	44.35	64.93	55.88	51.70	64.30
	MEAN / ug m-3	48.94	44.41	65.08	56.34	51.40	64.46

Voltage test for Chromatotec GC 866 FID aimoVOC (Model A21022, serial number 20190309), carried out at the span concentration for benzene (and the corresponding concentration values agreed by the certification body for determinands other than benzene) at 220 V and 240 V.

	ug m-3	N-HEXANE	BENZENE	I-OCTANE	N-HEPTANE	TOLUENE	N-OCTANE
220 V	09/05/2011 10:09	49.64	44.92	66.14	56.58	51.51	64.02
	09/05/2011 10:39	49.83	45.15	66.51	57.15	52.43	65.34
	09/05/2011 11:09	49.81	45.20	66.42	57.10	52.57	65.57
	09/05/2011 11:39	49.69	45.15	66.21	56.84	52.52	65.47
	09/05/2011 12:09	49.58	45.00	66.18	56.87	52.47	65.25
	09/05/2011 12:39	49.29	44.95	66.03	56.78	52.32	65.37
	MEAN / ug m-3	49.60	45.07	66.21	56.90	52.47	65.42
240 V	09/05/2011 13:39	49.14	44.54	65.45	56.37	51.68	64.32
	09/05/2011 14:09	49.16	44.64	65.41	56.25	51.97	64.73
	09/05/2011 14:39	48.94	44.51	65.34	56.12	51.89	64.61
	09/05/2011 15:09	49.03	44.50	65.14	55.97	51.84	64.63
	09/05/2011 15:39	48.70	44.34	65.09	56.13	51.69	64.40
	09/05/2011 16:09	48.68	44.35	64.93	55.88	51.70	64.30
	MEAN / ug m-3	48.84	44.43	65.12	56.03	51.78	64.49

Voltage test for Chromatotec GC 866 FID aimoVOC (Model A21022, serial number 20730509), carried out at the span concentration for benzene (and the corresponding concentration values agreed by the certification body for determinands other than benzene) at 220 V and 240 V.

	ug m-3	ETHYLBENZENE	M&P-XYLENES	O-XYLENE	135-TMB	124-TMB	123-TMB
220 V	09/05/2011 10:09	57.16	112.75	55.47	55.79	53.64	51.08
	09/05/2011 10:39	59.76	118.76	58.59	61.28	60.29	57.99
	09/05/2011 11:09	60.24	119.85	59.21	62.82	62.21	60.06
	09/05/2011 11:39	60.46	120.29	59.47	63.64	63.25	61.29
	09/05/2011 12:09	60.32	120.36	59.30	63.65	63.41	61.52
	09/05/2011 12:39	60.29	120.18	59.37	63.80	63.73	61.86
	MEAN / ug m-3	60.33	120.17	59.34	63.48	63.15	61.18
240 V	09/05/2011 13:39	59.51	118.51	58.60	62.49	62.30	60.24
	09/05/2011 14:09	60.49	120.71	59.72	64.07	64.01	62.26
	09/05/2011 14:39	60.51	120.76	59.72	64.47	64.37	62.54
	09/05/2011 15:09	60.49	120.76	59.75	64.30	64.57	62.77
	09/05/2011 15:39	60.45	120.59	59.70	64.42	64.50	62.81
	09/05/2011 16:09	60.45	120.60	59.65	64.34	64.55	62.89
	MEAN / ug m-3	60.47	120.68	59.71	64.38	64.50	62.76

Voltage test for Chromatotec GC 866 FID aimoVOC (Model A21022, serial number 20190309), carried out at the span concentration for benzene (and the corresponding concentration values agreed by the certification body for determinands other than benzene) at 220 V and 240 V.

	ug m-3	ETHYLBENZENE	M&P-XYLENES	O-XYLENE	135-TMB	124-TMB	123-TMB
220 V	09/05/2011 10:09	58.25	112.59	52.46	57.07	55.11	52.64
	09/05/2011 10:39	60.57	120.45	59.42	62.29	61.09	59.16
	09/05/2011 11:09	61.03	121.74	60.08	63.73	62.99	61.23
	09/05/2011 11:39	61.24	121.96	60.25	64.43	64.24	62.43
	09/05/2011 12:09	61.03	121.86	60.17	64.27	64.12	62.24
	09/05/2011 12:39	61.00	122.01	60.27	64.52	64.46	62.64
	MEAN / ug m-3	61.07	121.89	60.19	64.24	63.95	62.14
240 V	09/05/2011 13:39	59.75	119.23	58.76	62.30	62.07	60.26
	09/05/2011 14:09	60.70	120.95	59.76	64.14	64.17	62.50
	09/05/2011 14:39	60.47	120.88	59.68	64.06	64.10	62.39
	09/05/2011 15:09	60.62	120.94	59.74	64.39	64.52	62.88
	09/05/2011 15:39	60.33	120.67	59.57	64.06	64.17	62.49
	09/05/2011 16:09	60.45	120.60	59.65	64.34	64.55	62.89
	MEAN / ug m-3	60.47	120.77	59.66	64.21	64.34	62.67

Annexe 12 : Tableaux représentant les différents passages effectués pour calculer les coefficients de sensibilité liés à la présence de la vapeur d'eau sur deux analyseurs issus des essais MCERTS (page 406, 407, 408 & 409 of 517)

Cross sensitivity with humidity test results for Chromatotec GC 866 FID aimoVOC (Model A21022, serial number 20730609), carried out at the span concentration for benzene (and the corresponding concentration values agreed by the certification body for determinands other than benzene).								Cross sensitivity with humidity test results for Chromatotec GC 866 FID aimoVOC (Model A21022, serial number 20730509), carried out at the span concentration for benzene (and the corresponding concentration values agreed by the certification body for determinands other than benzene).							
	ug m ⁻³	N-HEXANE	BENZENE	I-OCTANE	N-HEPTANE	TOLUENE	N-OCTANE		ug m ⁻³	ETHYLBENZENE	M&P-XYLENES	O-XYLENE	135-TMB	124-TMB	123-TMB
Without Interferrent	07/09/2011 06:14	48.23	43.70	63.45	54.39	50.27	63.16	Without Interferrent	07/09/2011 06:14	58.82	116.91	57.81	62.09	61.95	61.04
	07/09/2011 06:44	48.36	43.76	63.49	54.80	50.72	62.80		07/09/2011 06:44	59.26	117.59	58.26	62.33	62.56	61.73
	07/09/2011 07:14	48.39	43.66	63.53	54.77	50.76	63.33		07/09/2011 07:14	59.08	117.64	58.02	62.07	62.04	60.86
	07/09/2011 07:44	48.32	43.64	63.44	54.69	50.10	63.63		07/09/2011 07:44	59.18	117.77	58.25	62.62	63.10	61.75
	07/09/2011 08:14	48.29	43.63	63.46	54.87	50.71	63.47		07/09/2011 08:14	59.15	117.76	58.08	62.16	62.33	61.57
	07/09/2011 08:44	48.29	43.91	63.35	54.59	50.66	63.38		07/09/2011 08:44	59.29	119.12	61.58	61.50	62.80	61.71
	MEAN / ug m ⁻³	48.32	43.71	63.45	54.73	50.56	63.45		MEAN / ug m ⁻³	59.18	118.07	58.98	62.09	62.57	61.47
With Interferrent	08/09/2011 06:14	47.95	43.81	63.29	54.51	50.53	63.21	With Interferrent	08/09/2011 06:14	59.25	117.51	57.96	62.36	62.58	61.23
	08/09/2011 06:44	48.04	43.64	63.20	54.75	50.36	63.68		08/09/2011 06:44	59.40	118.26	58.96	63.03	63.31	61.97
	08/09/2011 07:14	48.01	43.83	63.36	54.35	50.23	63.53		08/09/2011 07:14	59.43	118.40	58.44	62.82	63.26	61.83
	08/09/2011 07:44	47.99	43.56	63.29	54.71	50.91	63.21		08/09/2011 07:44	59.27	117.69	58.18	62.90	63.26	62.04
	08/09/2011 08:14	48.02	43.77	63.40	54.97	50.94	63.66		08/09/2011 08:14	59.61	118.44	58.49	63.22	63.82	62.34
	08/09/2011 08:44	48.01	43.69	63.39	54.95	50.93	63.39		08/09/2011 08:44	59.62	118.76	58.68	63.26	63.52	61.93
	MEAN / ug m ⁻³	48.01	43.71	63.36	54.74	50.75	63.45		MEAN / ug m ⁻³	59.48	118.32	58.45	63.05	63.47	62.04
Cross sensitivity with humidity test results for Chromatotec GC 866 FID aimoVOC (Model A21022, serial number 20190309), carried out at the span concentration for benzene (and the corresponding concentration values agreed by the certification body for determinands other than benzene).								Cross sensitivity with humidity test results for Chromatotec GC 866 FID aimoVOC (Model A21022, serial number 20190309), carried out at the span concentration for benzene (and the corresponding concentration values agreed by the certification body for determinands other than benzene).							
	ug m ⁻³	N-HEXANE	BENZENE	I-OCTANE	N-HEPTANE	TOLUENE	N-OCTANE		ug m ⁻³	ETHYLBENZENE	M&P-XYLENES	O-XYLENE	135-TMB	124-TMB	123-TMB
Without Interferrent	07/09/2011 06:14	47.38	42.96	62.73	54.09	49.93	62.40	Without Interferrent	07/09/2011 06:14	58.43	115.15	54.42	63.09	61.91	60.53
	07/09/2011 06:44	47.51	43.02	62.76	54.50	50.37	62.04		07/09/2011 06:44	58.87	115.82	54.84	63.34	62.52	61.20
	07/09/2011 07:14	47.53	42.92	62.81	54.46	50.41	62.57		07/09/2011 07:14	58.69	115.87	54.62	63.07	61.99	60.34
	07/09/2011 07:44	47.47	42.90	62.71	54.39	49.76	62.87		07/09/2011 07:44	58.78	115.99	54.83	63.63	63.05	61.23
	07/09/2011 08:14	47.44	42.89	62.73	54.56	50.36	62.71		07/09/2011 08:14	58.76	115.99	54.68	63.17	62.29	61.05
	07/09/2011 08:44	47.43	43.16	62.62	54.28	50.31	62.62		07/09/2011 08:44	58.90	117.33	57.98	62.49	62.75	61.19
	MEAN / ug m ⁻³	47.47	42.97	62.72	54.42	50.21	62.69		MEAN / ug m ⁻³	58.78	116.30	55.53	63.09	62.52	60.95
With Interferrent	08/09/2011 06:14	47.10	43.07	62.57	54.20	50.18	62.46	With Interferrent	08/09/2011 06:14	58.85	115.74	54.56	63.37	62.53	60.71
	08/09/2011 06:44	47.19	42.90	62.47	54.44	50.02	62.92		08/09/2011 06:44	59.01	116.48	55.13	64.05	63.26	61.45
	08/09/2011 07:14	47.16	43.08	62.64	54.05	49.89	62.77		08/09/2011 07:14	59.04	116.62	55.01	63.83	63.22	61.30
	08/09/2011 07:44	47.14	42.82	62.56	54.41	50.56	62.46		08/09/2011 07:44	58.88	115.92	54.77	63.91	63.22	61.52
	08/09/2011 08:14	47.17	43.03	62.67	54.66	50.59	62.89		08/09/2011 08:14	59.22	116.65	55.06	64.24	63.78	61.81
	08/09/2011 08:44	47.17	42.95	62.67	54.64	50.58	62.63		08/09/2011 08:44	59.22	116.97	55.25	64.28	63.48	61.41
	MEAN / ug m ⁻³	47.16	42.97	62.64	54.44	50.40	62.69		MEAN / ug m ⁻³	59.09	116.54	55.02	64.07	63.42	61.51

Annexe 13 : Tableaux représentant l'influence de l'effet mémoire sur deux analyseurs issus des essais M-CERTS (page 359 of 517)

Carry-over (memory effect) test results for Chromatotec GC 866 FID airmoVOC (Model A21022, serial number 20730509), carried out at the span concentration for benzene (and the corresponding concentration values agreed by the certification body for determinands other than benzene).

ug m-3	N-HEXANE	BENZENE	I-OCTANE	N-HEPTANE	TOLUENE	N-OCTANE
07/05/2010 14:46	0.22	0.44	0.19	0.46	1.35	1.33
07/05/2010 15:16	0.00	0.41	0.00	0.28	0.96	0.71

ug m-3	ETHYLBENZENE	M&P-XYLENES	O-XYLENE	135-TMB	124-TMB	123-TMB
07/05/2010 14:46	2.07	5.07	3.15	7.59	10.40	12.00
07/05/2010 15:16	1.19	2.93	1.76	2.98	5.83	6.30

Carry-over (memory effect) test results for Chromatotec GC 866 FID airmoVOC (Model A21022, serial number 20190309), carried out at the span concentration for benzene (and the corresponding concentration values agreed by the certification body for determinands other than benzene).

ug m-3	N-HEXANE	BENZENE	I-OCTANE	N-HEPTANE	TOLUENE	N-OCTANE
07/05/2010 14:46	0.25	0.43	0.27	0.44	1.23	1.13
07/05/2010 15:16	0.20	0.36	0.22	0.30	1.03	0.67

ug m-3	ETHYLBENZENE	M&P-XYLENES	O-XYLENE	135-TMB	124-TMB	123-TMB
07/05/2010 14:46	1.95	4.80	2.97	7.21	9.69	11.71
07/05/2010 15:16	1.12	2.80	1.45	3.20	5.15	6.15

Annexe 14 : Présentation des données de dérives obtenues sur la station de Lavéra pour l'année 2022 en %

Date	1-3 butadiène	benzène	toluène	ethylbenzène	m,p- xylène	o- xylène
07/03/2022	3.24	-0.07	-14.6	-2.8	-17.2	1.5
04/04/2022	3.42	-0.1	-1.9	0.33	-11.2	2.74
09/05/2022	2.82	0.3	-4.5	-0.32	-3.6	1.65
09/06/2022	4.4	-0.59	-4.4	-0.59	32	0.88
29/06/2022	-0.71	-0.4	-1.04	-1.06	-0.32	0.61
25/08/2022	-3.1	-0.71	0.32	-3.77	-2	-3.07
03/10/2022	-2.2	-0.81	-0.1	0.29	-0.85	-0.51
16/11/2022	0.2	0.41	-2.96	-4.25	-4.43	-4.75
15/12/2022	-3.7	-0.81	1.04	2.22	1.74	0.81

Annexe 15 : Tableaux récapitulatifs des composés organiques volatils avec leurs formules chimiques et leurs codes ISO

Polluants	Code polluants	Code ISO	Polluants	Code polluants	Code ISO
ethane	C ₂ H ₆	V8	2-méthylpentane	C ₆ H ₁₄	WC
éthylène	C ₂ H ₄	V9	1,2-dichloroéthane	C ₂ H ₄ Cl ₂	H9
propane	C ₃ H ₈	VN	benzène	C ₆ H ₆	V4
propène	C ₃ H ₆	VP	cyclohexane	C ₆ H ₁₂	OA
isobutane	C ₄ H ₁₀	V5	toluène	C ₇ H ₈	VQ
n-butane	C ₄ H ₁₀	V6	ethylbenzène	C ₈ H ₁₀	VA
trans-2-butène	C ₄ H ₈	V2	m,p-xylène	C ₈ H ₁₀	VU
1-butène	C ₄ H ₈	V1	styrène	C ₈ H ₈	R2
CVM	C ₂ H ₃ Cl	0N	o-xylène	C ₈ H ₁₀	VV
isopentane	C ₅ H ₁₂	VI	acétylène	C ₂ H ₂	V3
n-pentane	C ₅ H ₁₂	VK			
1,3-butadiène	C ₄ H ₆	V0			
Cis-2-pentène	C ₅ H ₁₀	WI			

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est un groupement d'intérêt scientifique créé en 2005 et constitué des laboratoires de l'IMT Nord Europe, de l'Ineris et du LNE. Depuis 1991, ses équipes d'experts mènent des études et des recherches sur la qualité de l'air, en appui au ministère chargé de l'environnement, et en étroite collaboration avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Le LCSQA est désigné par le ministère pour assurer la coordination technique nationale du dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France. Il est également l'organisme de référence requis par les directives européennes et ses missions sont définies par l'arrêté du 16 avril 2021 relatif au dispositif national de surveillance de la qualité de l'air ambiant.

L'objectif principal du LCSQA est ainsi de contribuer à l'amélioration continue du dispositif de surveillance en apportant un appui scientifique et technique au ministère et aux AASQA.

Ses travaux portent, d'une part, sur l'ensemble de la chaîne de surveillance : la qualité des mesures en air ambiant (du prélèvement à l'analyse), les inventaires d'émissions, la modélisation des concentrations et leur cartographie, la centralisation ainsi que le traitement et la mise à disposition des données, et d'autre part, sur les méthodes d'évaluation des plans d'actions. Cette action s'inscrit à la fois dans le cadre des réglementations nationales et européennes, et dans une démarche prospective visant à anticiper les besoins de la surveillance de demain.

Direction du LCSQA

Ineris - Parc technologique Alata 2 -
BP2 - F60550 Verneuil-en-Halatte
Tél : 03 44 55 69 16

www.lcsqa.org