



Ministère de l'Ecologie
et du Développement Durable

PREAMBULE

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique aux AASQA.

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

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

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

**Caroline CHMIELIEWSKI
Michèle DESENFANT
Jacques LACHENAL
Tatiana MACE
Christophe SUTOUR**

Convention : 05000052

Novembre 2005

ECOLE DES MINES DE DOUAI
DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

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

Hervé PLAISANCE et François MATHE

Novembre 2005

Rédaction de guides pratiques de calcul d'incertitudes

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Convention 05000051

**Financée par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques
(DPPR)**

**Personnes ayant participé à l'étude : J. POULLEAU – C. RAVENTOS
Direction des Risques Chroniques – Unité Qualité de l'air**

INERIS-DRC/AIRE-05-64979-CRa-n° 756

RESUME

Au niveau réglementaire, les directives européennes relatives à la surveillance de la qualité de l'air fixent des valeurs d'incertitude sur les concentrations mesurées par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air « dans la région de la valeur limite appropriée ».

En marge de ces directives, plusieurs normes décrivant comment effectuer des calculs d'incertitude associée aux mesurages ont été répertoriées dans le domaine spécifique de la qualité de l'air. Le séminaire organisé par le LCSQA en octobre 2004 a permis de les hiérarchiser les unes par rapport aux autres. Toutefois, une lecture attentive de ces normes montre qu'elles ne sont pas toujours très faciles d'application et qu'elles peuvent être interprétées de diverses façons, ce qui peut conduire à des résultats très différents.

Par conséquent, pour répondre aux exigences des directives et pour permettre d'harmoniser les pratiques d'estimation des incertitudes au sein des AASQA, le LCSQA a proposé de rédiger des guides pratiques d'utilisation (GUT) pour estimer l'incertitude sur les mesures effectuées à l'air ambiant. L'approche est basée sur les normes et documents existants, et en particulier sur les méthodes de calcul proposées dans les normes européennes rédigées par les groupes de normalisation CEN TC 264/WG12 et par CEN TC 264/WG13.

L'objectif est donc de rédiger des guides pratiques d'utilisation (GUT) pour l'estimation des incertitudes sur :

- ü Les mesures « automatiques » de SO₂, NO, NO₂, NO_x, O₃ et CO réalisées par les réseaux en station de mesure (ces guides seront basés sur les normes du CEN TC 264/WG 12),
- ü Les mesures « manuelles » de benzène et de NO₂ réalisées avec des tubes passifs sur site par les réseaux de mesure (ces guides tiendront compte des exigences minimales fixées par les normes EN 14662-4 & 5 du CEN TC 264/WG 13 pour le benzène et du guide ADEME pour le NO₂).

De plus, il avait été demandé que le LCSQA propose une première approche d'estimation des incertitudes sur les concentrations massiques de particules effectuées en automatique (avec le TEOM ou la jauge β par exemple).

Il a été décidé de rédiger un guide unique structuré en quatre parties. L'avancement des travaux est résumé ci-après :

- ü La **partie 1** « Généralités sur les incertitudes et description des étapes pour établir le budget d'incertitude dans le cas des systèmes de mesure automatiques et manuels de composés gazeux » **est complètement rédigée et avalisée par les AASQA membres du GT « Incertitudes ».**
- ü La **partie 2** « Estimation des incertitudes sur les mesurages automatiques de SO₂, NO, NO₂, NO_x, O₃ et CO réalisés sur site » **est rédigée** et comprend les différents chapitres suivants :
 - **Estimation de l'incertitude élargie sur une mesure ¼ horaire** : ce chapitre a fait l'objet de nombreux commentaires, discussions et propositions de la part des AASQA lors des réunions du GT incertitudes ; sa rédaction est terminée,
 - **Cas particulier de la mesure de la concentration massique quart-horaire du dioxyde d'azote (NO₂)** : ce chapitre a été rédigé, mais n'a pas été étudié en GT « Incertitudes »,

- **Estimation de l'incertitude élargie associée à une concentration moyenne temporelle** : ce chapitre a été rédigé, mais n'a pas été étudié en GT « Incertitudes ».
- ü La **partie 3** « Estimation des incertitudes sur les mesurages de benzène réalisés sur site par la méthode manuelle du tube à diffusion suivie d'une désorption thermique en laboratoire » **est rédigée** : de nombreux commentaires ont été apportés par les AASQA, lors de la réunion du 29 septembre 2005 ; le texte sera donc modifié en fonction de ces commentaires.
- ü La **partie 4** « Estimation des incertitudes sur les mesurages de dioxyde d'azote réalisés sur site par la méthode manuelle du tube à diffusion suivie d'une analyse spectrophotométrique en laboratoire » **n'est pas complètement rédigée**, car il a fallu d'abord déterminer le modèle mathématique de calcul des concentrations en NO₂ avec les AASQA membres du GT « Incertitudes » lors de la réunion du 29 septembre 2005.

Outre la validation des deux dernières parties (parties 3 et 4), il est prévu en 2006 de compléter la partie 3 du guide d'une part par des exemples d'application numériques, et d'autre part par la présentation de l'approche adoptée par certains réseaux, qui consiste à établir les budgets d'incertitudes non pas sur la base de la caractérisation d'un modèle d'analyseur, mais sur la base de la caractérisation de chaque méthode de mesure en exploitant les contrôles métrologiques de l'ensemble du parc d'analyseurs.

Par ailleurs, la rédaction de ces 4 parties a demandé un travail très conséquent (cf. Annexe 6) ; par conséquent, la première approche d'estimation des incertitudes sur les concentrations massiques de particules effectuées en automatique (avec le TEOM ou la jauge β par exemple) n'a pas pu être réalisée en 2005 : elle sera effectuée au cours de l'année 2006.

SOMMAIRE

1. CONTEXTE	1
2. OBJECTIF	1
3. COMPOSITION DU GT « INCERTITUDES ».....	2
4. ORGANISATION DU TRAVAIL.....	2
5. POINT SUR LES REUNIONS ORGANISEES	3
6. ETAT D'AVANCEMENT DES TRAVAUX.....	5
7. PERSPECTIVES.....	5
8. ANNEXES.....	6
8.1. ANNEXE 1 : PROGRAMME DE TRAVAIL 2005	7
8.2. ANNEXE 2 : CONVOCATION POUR LA PREMIERE REUNION DU GT « INCERTITUDES » DU 9 FEVRIER 2005	10
8.3. ANNEXE 3 : COMPTE-RENDU DE LA REUNION DU 09/02/2005 DU GT « INCERTITUDES »	13
8.4. ANNEXE 4 : RELEVÉ DE DECISIONS DE LA REUNION DU 19/04/2005 DU GT « INCERTITUDES »	20
8.5. ANNEXE 5 : RELEVÉ DE DECISIONS DE LA REUNION DU 29/09/2005 DU GT « INCERTITUDES »	23
8.6. ANNEXE 6 : PROJETS DE GUIDE	35

1. CONTEXTE

Au niveau réglementaire, les directives européennes relatives à la surveillance de la qualité de l'air fixent des valeurs d'incertitude sur les concentrations mesurées par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air « dans la région de la valeur limite appropriée ».

En marge de ces directives, plusieurs normes décrivant comment effectuer des calculs d'incertitude associée aux mesurages ont été répertoriées dans le domaine spécifique de la qualité de l'air. Le séminaire organisé par le LCSQA en octobre 2004 a permis de les hiérarchiser les unes par rapport aux autres. Toutefois, une lecture attentive de ces normes montre qu'elles ne sont pas toujours très faciles d'application et qu'elles peuvent être interprétées de diverses façons, ce qui peut conduire à des résultats très différents.

Par conséquent, pour répondre aux exigences des directives et pour permettre d'harmoniser les pratiques d'estimation des incertitudes au sein des AASQA, le LCSQA a proposé de rédiger des guides pratiques d'utilisation (GUT) pour estimer l'incertitude sur les mesures effectuées à l'air ambiant. L'approche est basée sur les normes et documents existants, et en particulier sur les méthodes de calcul proposées dans les normes européennes rédigées par les groupes de normalisation CEN TC 264/WG12 et par CEN TC 264/WG13.

2. OBJECTIF

L'objectif est donc de rédiger des guides pratiques d'utilisation (GUT) pour l'estimation des incertitudes sur :

- ü Les mesures « automatiques » de SO₂, NO, NO₂, NO_x, O₃ et CO réalisées par les réseaux en station de mesure (ces guides seront basés sur les normes du CEN TC 264/WG 12),
- ü Les mesures « manuelles » de benzène et de NO₂ réalisées avec des tubes passifs sur site par les réseaux de mesure (ces guides tiendront compte des exigences minimales fixées par les normes EN 14662-4 & 5 du CEN TC 264/WG 13 pour le benzène et du guide ADEME pour le NO₂).

Les travaux de définition des processus d'évaluation des incertitudes et de rédaction des guides ont été menés par le LNE, l'INERIS et l'EMD.

Les documents élaborés par le LNE, l'INERIS et l'EMD ont été soumis régulièrement à un groupe de travail GT « Incertitudes » animé par le LNE et composé de l'INERIS, de l'EMD et de réseaux de mesure qui avait pour objectif de les examiner et de les valider.

Par ailleurs, il avait été demandé que le LCSQA propose une première approche d'estimation des incertitudes sur les concentrations massiques de particules effectuées en automatique (avec le TEOM ou la jauge β par exemple).

NB : Le programme de travail défini initialement pour l'année 2005 est fourni en annexe 1.

3. COMPOSITION DU GT « INCERTITUDES »

Le groupe de travail GT « Incertitudes » a été constitué par le biais de l'ADER dès janvier 2005 et est composé des membres suivants.

Animation : T. Macé (LNE)
Secrétariat : T. Macé (LNE)

Organisme	Nom du participant
AIR LR	C. Marzolf
ESPOL	D. Durant
GIERSA	D. Loré
AIRPARIF	C. Debert
ATMO PC	S. Lucas
ASQAB	A. Bouchain
AIR NORMAND	M. Bobbia
AIRFOBEP	F. Marty
AIR PL	M. Charuel
ASPA	A. Tristram
AIR APS	M. Duval
INERIS	J. Poulleau C. Raventos
EMD	F. Mathé H. Plaisance
LNE	M. Désenfant C. Chmieliewski C. Sutour J. Lachenal

Tableau 1 : Composition du GT « Incertitudes »

4. ORGANISATION DU TRAVAIL

Le travail a été organisé de la façon suivante :

1. Chaque entité du LCSQA rédige une partie des projets de guides.
2. Ces projets de guides sont examinés lors de réunions internes (LCSQA) et des modifications y sont apportées.
3. Ces projets de guides sont ensuite envoyés aux AASQA membres du GT « Incertitudes ».

4. Les AASQA membres du GT « Incertitudes » font parvenir leurs commentaires par écrit au LCSQA qui les compile.
5. Ces commentaires sont examinés lors des réunions du GT « Incertitudes ».
6. Après intégration des commentaires et poursuite de la rédaction des guides, le LCSQA se réunit à nouveau (cf. point 1.).

5. POINT SUR LES REUNIONS ORGANISEES

Les deux premières réunions ont été déterminantes. En effet,

- Û La réunion interne LCSQA (EMD/INERIS/LNE) du 27 janvier 2005 a permis de définir la structure des guides.
- Û La réunion du GT « Incertitude » du 9 février 2005 a permis :
 - D'examiner la structure des guides proposés par le LCSQA et de trouver un consensus avec les AASQA membres du GT,
 - De définir les modèles mathématiques utilisés par les réseaux pour mesurer les différents polluants.

Grâce à ces réunions, il a été décidé de rédiger un guide en 4 parties :

- Û PARTIE 1 : Généralités sur les incertitudes et description des étapes pour établir le budget d'incertitude dans le cas des systèmes de mesure automatiques et manuels de composés gazeux.
- Û PARTIE 2 : Estimation des incertitudes sur les mesurages automatiques de SO₂, NO, NO₂, NO_x, O₃ et CO réalisés sur site.
- Û PARTIE 3 : Estimation des incertitudes sur les mesurages de benzène réalisés sur site par la méthode manuelle du tube à diffusion suivie d'une désorption thermique en laboratoire.
- Û PARTIE 4 : Estimation des incertitudes sur les mesurages de dioxyde d'azote réalisés sur site par la méthode manuelle du tube à diffusion suivie d'une analyse spectrophotométrique en laboratoire.

Les réunions internes LCSQA et celles organisées dans le cadre du GT incertitudes en 2005, ainsi que l'avancement des travaux à chacune de ces réunions sont récapitulés dans le tableau qui suit.

Nature de la réunion	Date	Thème	Travaux réalisés
Interne LCSQA	27-jan-05	Définition générale des guides	Rédaction de l'ordre du jour de la réunion du 9 février 2005 (cf. Annexe 2)
GT "Incertitudes"	09-févr-05	Définitions des modèles mathématiques pour les mesures automatiques et les mesures manuelles « Benzène »	Rédaction du compte-rendu de la réunion du 9 février 2005 (cf. Annexe 3)
Interne LCSQA	4 (am) et 5 (matin) avril 2005	Partie 1 (Version 1) + Partie 2 (Version 1)	Rédaction des parties 1 et 2
GT "Incertitudes"	19-avr-05	Partie 1 (Version 1) + Partie 2 (Version 1)	- Examen des parties 1 et 2 - Rédaction du relevé de décisions de la réunion du 19 avril 2005 (cf. Annexe 4)
Interne LCSQA	30-mai-05	Partie 3 (Version 1)	Rédaction de la partie 3
Interne LCSQA	07-juin-05	Partie 1 (Version 3) + Partie 2 (Version 2) + Mesures automatiques NO2	Rédaction des parties 1 et 2
GT "Incertitudes"	28-juin-05	Partie 1 (Version 3) + Partie 3 (Version 1)	Examen des commentaires sur les parties 1 et 3
Interne LCSQA	18-juil-05	Partie 1 (Version 4) + Mesures automatiques NO2 + Moyenne horaire	Examen de la partie 1 et des chapitres « Mesures automatiques NO2 + Moyenne horaire » de la partie 2
Interne LCSQA	20-sept-05	Partie 3 (Version 2)	Examen de la partie 3
GT "Incertitudes"	29-sept-05	Partie 1 (Version 4) + Partie 2 (Version 3) + Partie 3 (Version 2) + Partie 4 (Version 1)	- Examen des commentaires sur les parties 1, 2, 3 et 4 - Rédaction du relevé de décisions de la réunion du 29 septembre 2005 (cf. Annexe 5)

Tableau 2 : Liste des réunions organisées en 2005

6. ETAT D'AVANCEMENT DES TRAVAUX

Les projets de guides sont rassemblés dans l'annexe 6. L'avancement des travaux est résumé ci-après :

- Ü La **partie 1** « Généralités sur les incertitudes et description des étapes pour établir le budget d'incertitude dans le cas des systèmes de mesure automatiques et manuels de composés gazeux » **est complètement rédigée et avalisée par les AASQA membres du GT « Incertitudes ».**
- Ü La **partie 2** « Estimation des incertitudes sur les mesurages automatiques de SO₂, NO, NO₂, NO_x, O₃ et CO réalisés sur site » **est rédigée** et comprend les différents chapitres suivants :
 - **Estimation de l'incertitude élargie sur une mesure ¼ horaire** : ce chapitre a fait l'objet de nombreux commentaires, discussions et propositions de la part des AASQA lors des réunions du GT incertitudes ; sa rédaction est terminée,
 - **Cas particulier de la mesure de la concentration massique quart-horaire du dioxyde d'azote (NO₂)** : ce chapitre a été rédigé, mais n'a pas été étudié en GT « Incertitudes »,
 - **Estimation de l'incertitude élargie associée à une concentration moyenne temporelle** : ce chapitre a été rédigé, mais n'a pas été étudié en GT « Incertitudes ».
- Ü La **partie 3** « Estimation des incertitudes sur les mesurages de benzène réalisés sur site par la méthode manuelle du tube à diffusion suivie d'une désorption thermique en laboratoire » **est rédigée** : de nombreux commentaires ont été apportés par les AASQA, lors de la réunion du 29 septembre 2005 ; le texte sera donc modifié en fonction de ces commentaires.
- Ü La **partie 4** « Estimation des incertitudes sur les mesurages de dioxyde d'azote réalisés sur site par la méthode manuelle du tube à diffusion suivie d'une analyse spectrophotométrique en laboratoire » **n'est pas complètement rédigée**, car il a fallu d'abord déterminer le modèle mathématique de calcul des concentrations en NO₂ avec les AASQA membres du GT « Incertitudes » lors de la réunion du 29 septembre 2005.

7. PERSPECTIVES

Outre la validation des deux dernières parties (parties 3 et 4), il est prévu en 2006 de compléter la partie 3 du guide d'une part par des exemples d'application numériques, et d'autre part par la présentation de l'approche adoptée par certains réseaux, qui consiste à établir les budgets d'incertitudes non pas sur la base de la caractérisation d'un modèle d'analyseur, mais sur la base de la caractérisation de chaque méthode de mesure en exploitant les contrôles métrologiques de l'ensemble du parc d'analyseurs.

Par ailleurs, la rédaction des 4 parties a demandé un travail très conséquent (cf. Annexe 6).

Par conséquent, la première approche d'estimation des incertitudes sur les concentrations massiques de particules effectuées en automatique (avec le TEOM ou la jauge β par exemple) n'a pas pu être réalisée en 2005 : elle sera effectuée au cours de l'année 2006.

8. ANNEXES

8.1. ANNEXE 1 : PROGRAMME DE TRAVAIL 2005

Thème I : Assurance qualité

Programme nouveau

REDACTION DE GUIDES PRATIQUES DE CALCUL D'INCERTITUDE

(Etude conjointe LNE/INERIS/EMD)

1. OBJECTIF

D'ores et déjà, les directives européennes fixent des valeurs d'incertitude sur les concentrations mesurées par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air « dans la région de la valeur appropriée ».

En marge de ces directives, plusieurs normes permettant de réaliser des calculs d'incertitude ont été répertoriées dans le domaine spécifique de la qualité de l'air. Le séminaire organisé par le LCSQA en octobre 2004 a permis de les hiérarchiser les unes par rapport aux autres. Toutefois, une lecture attentive de ces normes montre qu'elles ne sont pas toujours très faciles d'application et qu'elles peuvent être interprétées de diverses façons, ce qui peut conduire à des résultats très différents.

Par conséquent, pour répondre aux exigences des directives et pour éviter de mauvaises interprétations des normes pouvant conduire à des résultats erronés, le LCSQA a proposé de rédiger des guides pratiques d'utilisation (GUT) pour estimer l'incertitude sur les mesures effectuées à l'air ambiant en se basant sur les normes et documents existants, et en particulier sur l'approche calculatoire proposée dans les 4 futures normes européennes rédigées par le CEN TC 264/WG12.

De plus, ces guides pratiques d'utilisation devraient permettre d'harmoniser les différentes pratiques d'estimation des incertitudes mises en œuvre par les réseaux de mesure.

2. TRAVAUX ANTERIEURS

Le LNE a rédigé un document de référence sur la mise en place des chaînes nationales d'étalonnage (Version 1) après plusieurs réunions avec les niveaux 2. Ce document a été diffusé à l'ensemble des réseaux de mesure en novembre 2001.

Cependant, il s'est avéré que ce document de référence était trop complet pour pouvoir être remis à jour régulièrement : il n'y aura donc pas d'autre version que la version 1 pour ce document de référence.

Toutefois, comme les réseaux de mesure avaient besoin au quotidien d'un document sur les raccordements pouvant être révisé rapidement, le LNE et les laboratoires d'étalonnage ont décidé de rédiger un document plus succinct à partir d'éléments déjà existants dans le "Document de référence" : l'objectif de ce "guide des bonnes pratiques de raccordement des résultats de mesure aux étalons" était de décrire dans le détail les procédures de raccordement des mesures de concentrations effectuées par les réseaux de mesure aux étalons de référence, ainsi que les calculs d'incertitudes liés à la chaîne d'étalonnage.

La première version du guide a été diffusée en avril 2003.

3. TRAVAUX PROPOSES POUR 2005

3.1. ESTIMATION DES INCERTITUDES SUR LES MESURES AUTOMATIQUES DE SO₂, NO/ NO₂, O₃ ET CO ET SUR LES MESURES DE BTX ET DE NO₂ EFFECTUEES A L'AIDE DE TUBES A DIFFUSION

En 2005, le LCSQA propose de :

- Û Rédiger des guides pratiques d'utilisation (GUT) pour l'estimation de l'incertitude sur les mesures automatiques de SO₂, NO/ NO₂, O₃ et CO effectuées dans l'air ambiant (ces guides seront basés sur les normes du CEN TC 264/WG 12),
- Û Rédiger des guides pratiques d'utilisation (GUT) pour l'estimation de l'incertitude sur les mesures de BTX et de NO₂ effectuées dans l'air ambiant à l'aide de tubes à diffusion (ces guides tiendront compte des exigences minimales fixées par les projets de normes prEN 14662-4 & 5 du CEN TC 264/WG 13).

Les travaux de définition des processus d'évaluation des incertitudes et de rédaction des guides seront menés par le LNE et l'INERIS pour les méthodes de mesures automatiques de SO₂, NO, O₃, CO et NO₂, et par le LNE et l'EMD en ce qui concerne l'incertitude associée à la mesure des BTX

Un groupe de travail animé par le LNE et composé de l'INERIS, de l'EMD et de réseaux de mesure sera mis en place afin d'examiner et valider les documents qui seront élaborés.

Ces guides pourront être ensuite présentés lors d'une journée technique réunissant les différents acteurs du dispositif de surveillance de la qualité de l'air.

A la suite de cette étude, une assistance pratique du LNE, de l'INERIS et de l'EMD pourra être apportée aux réseaux de mesure qui en feront la demande, pour les aider à mettre en application ces guides pratiques d'utilisation dans le cadre de leurs mesures de qualité de l'air.

3.2. ETUDE PRELIMINAIRE SUR L'ESTIMATION DES INCERTITUDES SUR LES MESURES AUTOMATIQUES DE PARTICULES

Une réunion a été organisée le 24 novembre 2004 afin de faire un point sur l'état d'avancement en matière de mesure des concentrations massiques de particules dans l'air ambiant.

Au cours de cette réunion, la question s'est posée de savoir quelle était la démarche à adopter pour pouvoir estimer les incertitudes sur les mesures réalisées.

Pour essayer de répondre à cette question, il a été demandé que le LCSQA propose une première approche d'estimation des incertitudes sur les concentrations massiques de particules effectuées en automatique (avec le TEOM ou la jauge β par exemple).

4. COLLABORATION

- Ü Réseaux de mesure
- Ü EMD, INERIS
- Ü MEDD, ADEME

5. DUREE DES TRAVAUX

Ces travaux seront effectués sur un an.

6. PERSONNEL EN CHARGE DES TRAVAUX

- Ü Tatiana Macé (coordinateur)
- Ü Caroline Chmieliewski, Michèle Désenfant, Christophe Sutour, Jacques Lachenal

**8.2. ANNEXE 2 : CONVOCATION POUR LA PREMIERE REUNION DU GT « INCERTITUDES » DU 9
FEVRIER 2005**

**CONVOCATION POUR LA PREMIERE REUNION
DU GT « INCERTITUDES » DU 9 FEVRIER 2005**

Destinataires :

C. Marzolf (AIR LR)
D. Durant (ESPOL)
D. Loré (GIERSA)
C. Debert (AIRPARIF)
S. Lucas (ATMO PC)
A. Bouchain (ASQAB)
M. Bobbia (AIR NORMAND)
F. Marty (AIRFOBEP)
M. Duval (AAPS)
M. Charuel (AIR PL)
A. Tristram (ASPA)
J. Poulleau, C. Raventos (INERIS)
F. Mathé, H. Plaisance (EMD)
T. Macé, M. Désenfant, J. Lachenal, C. Chmieliewski (LNE)

Date et lieu :

9 février 2005 à 9h30 au LNE (salle 113) :
ü 9h00 - 12h15 : Incertitude sur les mesures automatiques
ü 13h30 - 17h00 : Incertitude sur les mesures réalisées
avec les tubes à diffusion

Objectifs du GT « Incertitudes » :

L'objectif de ce groupe de travail « Incertitudes » est de rédiger des guides pratiques d'utilisation (GUT) pour l'estimation des incertitudes sur :

- ü Les mesures « automatiques » de SO₂, NO/ NO₂, O₃ et CO réalisées par les réseaux en station de mesure,
- ü Les mesures « manuelles » de BTX et de NO₂ réalisées avec des tubes à diffusion sur site par les réseaux de mesure.

Méthode de travail proposée :

Après concertation entre les différents intervenants du LCSQA, il est proposé la méthode de travail suivante.

La rédaction des différents GUT sera basée sur les projets de normes existants à savoir :

- ü Les 4 projets de normes du CEN TC 264/WG 12 (prEN 14625, prEN 14626, prEN 14211 et prEN 14212) pour les mesures « automatiques » de SO₂, NO/ NO₂, O₃ et CO,
- ü Les 2 projets de normes du CEN TC 264/WG 13 (prEN 14662-4 & 5) pour les mesures « manuelles » de BTX et de NO₂.

Parallèlement, il a été retenu de demander aux réseaux de mesure, membres du GT « Incertitudes », une description complète de leurs processus de mesure.

Une analyse de ces processus de mesure (et de leurs variantes) sera réalisée en mettant en œuvre la méthode des 5 M, ce qui permettra d'aboutir à l'écriture du modèle mathématique.

Puis, après avoir réalisé cette analyse, on confrontera les modèles mathématiques trouvés et ceux des différents projets de norme, afin de déterminer si les différentes approches sont en adéquation ou non (moyennant peut-être quelques variantes).

Enfin, un outil de calcul (tableur excel, programme...) à destination des réseaux de mesure pourrait être développé par le LCSQA.

Par ailleurs, il ne semble pas raisonnable de lancer la rédaction de l'ensemble des guides en même temps.

Par conséquent, il est proposé de se consacrer à 2 polluants représentatifs de chaque sujet :

- ü l'ozone pour les mesures « automatiques » de SO₂, NO/ NO₂, O₃ et CO,
- ü les BTX pour les mesures « manuelles » de BTX et de NO₂.

Puis, les guides « types » seront déclinés aux autres polluants moyennant bien évidemment quelques ajustements propres à chaque polluant.

Ordre du jour de la réunion du 9 février 2005 :

En fonction de la méthode de travail décrite précédemment, chaque demi-journée sera organisée de la façon suivante :

Définition du mesurande en fonction des besoins des réseaux de mesure :

Il sera important dans un premier temps de bien définir ce que l'on mesure.

Quelques axes de réflexion sont donnés ci-après, mais la liste n'est pas exhaustive.

Par exemple :

- Ü Sur quelle mesure va-t-on estimer les incertitudes ? (Valeur instantanée, quart-horaire, horaire, annuelle... ? \Rightarrow dans les normes, les incertitudes sont calculées aux valeurs limites horaires et annuelles),
- Ü Sur quel domaine de concentration ? (Sur toute la gamme, aux valeurs limites... ?),
- Ü Prendra-t-on en compte la ligne de prélèvement ? (ce qui n'est pas le cas dans les projets de normes),
- Ü Prendra-t-on en compte l'incertitude liée aux données manquantes ? (Norme NF ISO 11222)....

Analyse des processus de mesure :

Dans un second temps, il sera étudié les processus de mesure mis en œuvre par les réseaux de mesure pour effectuer :

- Ü Les mesures « automatiques » de SO₂, NO/ NO₂, O₃ et CO,
- Ü Les mesures « manuelles » de BTX et de NO₂ avec les tubes à diffusion.

Il est fortement recommandé de pouvoir disposer lors de cette réunion des procédures techniques écrites (non gérées bien évidemment) comme documents de travail.

Ecriture du modèle mathématique :

L'analyse des processus de mesure devrait nous conduire au terme de ces demi-journées à l'écriture de 2 modèles mathématiques.

Date de la prochaine réunion et contenu :

La date de la prochaine réunion devra être fixée à la fin de la réunion, ainsi que son contenu.

En fonction de l'avancement des travaux, un planning de réunions pourrait être envisagé.

8.3. ANNEXE 3 : COMPTE-RENDU DE LA REUNION DU 09/02/2005 DU GT « INCERTITUDES »

**COMPTE-RENDU DE LA REUNION DU 09/02/2005
DU GT « INCERTITUDES »**

Participants :

C. Marzolf (AIR LR)
D. Durant (ESPOL)
D. Loré (GIERSA)
C. Debert (AIRPARIF)
S. Lucas (ATMO PC)
A. Bouchain (ASQAB)
M. Bobbia (AIR NORMAND)
M. Charuel (AIR PL)
A. Tristram (ASPA)
J. Poulleau, C. Raventos (INERIS)
F. Mathé, H. Plaisance (EMD)
T. Macé, M. Désenfant, J. Lachenal (LNE)

Date :

9 février 2005

Destinataires :

C. Marzolf (AIR LR)
D. Durant (ESPOL)
D. Loré (GIERSA)
C. Debert (AIRPARIF)
S. Lucas (ATMO PC)
A. Bouchain (ASQAB)
M. Bobbia (AIR NORMAND)
F. Marty (AIRFOBEP)
M. Charuel (AIR PL)
A. Tristram (ASPA)
J. Poulleau, C. Raventos (INERIS)
F. Mathé, H. Plaisance (EMD)
T. Macé, M. Désenfant, J. Lachenal, C. Chmieliewski, B.
Lalère, G. Hervouet, C. Sutour (LNE)
Rémi Stroebel, Hervé Pernin (ADEME)
Marc Rico, Nadia Herbelot (MEDD)

Rédacteur :

Tatiana Macé

Ordre du jour de la réunion :

Après l'accueil des participants, un tour de table est effectué.

Puis, une rapide introduction est faite pour rappeler le contexte dans lequel le travail est réalisé et les objectifs à atteindre.

Il est donc indiqué que le LCSQA a été mandaté par le MEDD, l'ADEME et l'ADER pour animer un groupe de travail sur l'estimation des incertitudes (GT « Incertitudes »).

Dans ce cadre, la mission de ce GT est de rédiger, pour la fin de l'année 2005, des guides pratiques d'utilisation (GUT) pour l'estimation des incertitudes sur :

- ü Les mesures « automatiques » de SO₂, NO/ NO₂, O₃ et CO réalisées par les réseaux en station de mesure,
- ü Les mesures « manuelles » de BTX et de NO₂ réalisées avec des tubes passifs sur site par les réseaux de mesure.

Vu l'ampleur du travail, le LCSQA s'est réuni dès janvier 2005 pour pouvoir définir une démarche de travail à proposer au GT « Incertitudes ».

Au cours de cette réunion, il est apparu que la rédaction des différents GUT devait être basée sur les projets de normes existants à savoir :

- ü Les 4 projets de normes du CEN TC 264/WG 12 (prEN 14625, prEN 14626, prEN 14211 et prEN 14212) pour les mesures « automatiques » de SO₂, NO/ NO₂, O₃ et CO,
- ü Les 2 projets de normes du CEN TC 264/WG 13 (prEN 14662-4 & 5) pour les mesures « manuelles » de BTX et si possible de NO₂.

Parallèlement, il a été retenu de demander aux réseaux de mesure, membres du GT « Incertitudes », une description complète de leurs processus de mesure.

Une analyse de ces processus de mesure (et de leurs variantes) sera réalisée en mettant en œuvre la méthode des 5 M, ce qui permettra d'aboutir à l'écriture du modèle mathématique.

Puis, après avoir réalisé cette analyse, les modèles mathématiques trouvés et ceux des différents projets de norme seront confrontés, afin de déterminer si les différentes approches sont en adéquation ou non (moyennant peut-être quelques variantes).

Enfin, un outil de calcul (tableur excel, programme...) à destination des réseaux de mesure pourrait être développé par le LCSQA.

En fonction de la méthode de travail décrite précédemment, il a été décidé d'organiser une première réunion du GT « Incertitudes » le 09/02/2005 en consacrant une demi-journée (matinée du 09/02/2005) à l'estimation des incertitudes pour les mesures automatiques et une demi-journée (après-midi du 09/02/2005) à l'estimation des incertitudes pour les mesures « manuelles » avec tubes passifs.

L'ordre du jour de chaque demi-journée a été organisé autour des points suivants :

- Définition du mesurande,
- Analyse des processus de mesure,
- Ecriture du modèle mathématique.

A la fin de cette première réunion, il est envisagé de se fixer un planning de réunions.

Synthèse des premiers travaux menés sur l'estimation des incertitudes pour les mesures « automatiques » de SO₂, NO/ NO₂, O₃ et CO :

Définition du mesurande

Après concertation, une définition commune du mesurande est adoptée. Elle est explicitée ci-après.

Le mesurande est une concentration massique en SO₂, NO, NO₂, O₃ ou CO mesurée sur n'importe quel site avec n'importe lequel des analyseurs, intégrée sur un pas de temps **quart-horaire** (la valeur ¼ horaire étant considérée comme valeur de base) et **horaire** (pour définir la méthodologie de calcul de l'incertitude associée à une concentration égale à la moyenne de plusieurs valeurs, et introduire le cas de la couverture incomplète des données qui doit conduire à l'application de la norme ISO 11222) en tête de ligne de prélèvement,

- après conversion des valeurs analogiques en valeurs numériques,
- après application du facteur de conversion (nmol/mol en µg/m³ et mmol/mol en mg/m³),
- après transmission au poste central,
- pour les gammes de mesures couramment utilisées par les réseaux de mesure sur les appareils de station (tableau ci-après).

Mesurande	Gamme de mesure
SO ₂	0-1000 nmol/mol
NO	0-5000 nmol/mol
NO ₂	0-5000 nmol/mol
NO _x	0-5000 nmol/mol
O ₃	0-500 nmol/mol
CO	0-50 µmol/mol

Le mesurande (au niveau du poste central) est exprimé en µg/m³ pour les composés SO₂, NO, NO₂ et O₃ et en mg/m³ pour le composé CO (conditions standards : 20°C et 1013,25 hPa).

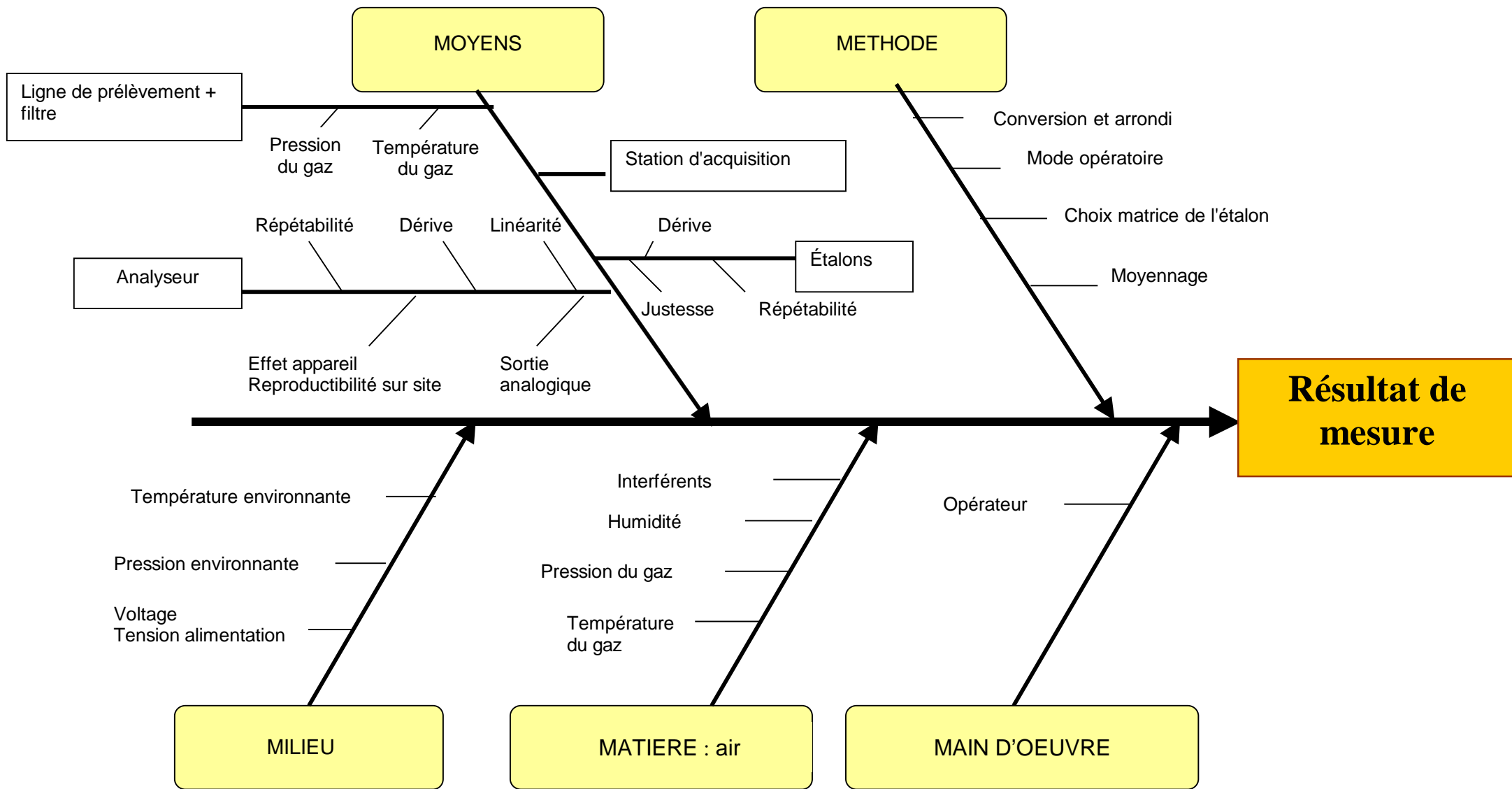
Note : Cette définition du mesurande a été adoptée pour fixer les conditions dans laquelle le calcul d'incertitude sera effectué, quel que soit le mesurande et le modèle d'analyseur utilisé. La démarche de calcul sera donc la même pour tous les appareils, avec toutefois des adaptations dans le cas des analyseurs de NOx liées au mode de détermination du NO₂.

Si les valeurs des caractéristiques de performance utilisées pour le calcul des incertitudes-types sont celles déterminées lors de l'évaluation du modèle, alors le résultat pour un modèle donné d'analyseur variera uniquement en fonction des conditions du site sur lequel il est installé. Le calcul d'incertitude pourra également être effectué pour chaque appareil si les caractéristiques de performance ont spécifiquement été déterminées.

Méthode des « 5 M » - recherche des causes d'erreurs

La technique des « 5 M » permet, à partir d'une très bonne connaissance du processus de mesure, de répertorier toutes les causes possibles d'incertitude.

Cette méthode a été appliquée au mode opératoire utilisé pour réaliser les mesures « automatiques » de SO₂, NO/ NO₂, O₃ et CO (cf. schéma ci-après).



Suite des travaux

A partir de la définition du mesurande et des causes possibles d'incertitude mis en évidence par le biais de la méthode des « 5 M », le LCSQA préparera pour la prochaine réunion un document de travail pouvant être appliqué pour les composés SO₂, NO, O₃ et CO (le composé NO₂ étant traité dans un deuxième temps) comprenant :

- ü l'écriture du modèle mathématique,
- ü un budget d'incertitude.

Synthèse des premiers travaux menés sur l'estimation des incertitudes pour les mesures « manuelles » de NO₂ et de benzène effectuées avec des tubes passifs :

Définition du mesurande

Après concertation, il est décidé d'estimer les incertitudes sur les mesures de benzène et non sur celles de BTX et une définition commune du mesurande est adoptée. Elle est explicitée ci-après.

Le mesurande est la concentration massique de NO₂ ou de benzène piégé sur l'adsorbant d'un tube passif, mesurée dans n'importe quel portoir, avec n'importe quel dispositif de protection, sur n'importe quel site pour les temps de prélèvement et les gammes de mesure indiqués dans le tableau ci-après.

Mesurande	Gamme de mesure	Temps de prélèvement
NO ₂	10 - 120 µg/m ³	14 jours
Benzène	0,5 - 50 µg/m ³	7 et 14 jours

Le mesurande est exprimé en µg/m³ pour les composés NO₂ et benzène (conditions standards : 20°C et 1013,25 hPa).

Écriture du modèle mathématique

Faute de temps, il n'a pas été possible d'appliquer la technique des « 5 M » au mode opératoire utilisé pour réaliser les mesures de concentration par tubes passifs.

Par contre, le modèle mathématique pour la mesure des concentrations en benzène par tubes passifs a pu être écrit, à savoir :

$$C(\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{m_{\text{Tube}} - m_{\text{Blanc}}}{D \times t}$$

- Avec : C la concentration massique en benzène (µg/m³)
m_{Tube} la masse de benzène adsorbée sur le tube après prélèvement (µg)
m_{Blanc} la masse de benzène résiduelle sur un tube témoin (sans qu'il y ait eu prélèvement) (µg)
D le débit de prélèvement (m³/h)
t le temps de prélèvement (h)

Suite des travaux

Concernant la mesure des concentrations en benzène par tubes passifs, il est convenu de faire une synthèse en termes de budget d'incertitude à partir :

- ü des travaux menés par H. Plaisance (EMD),
- ü des travaux menés par le LNE,
- ü des calculs d'incertitudes effectués dans les 2 projets de normes du CEN TC 264/WG 13 (prEN 14662-4 & 5).

Concernant la mesure des concentrations en NO₂ par tubes passifs, il est convenu :

- ü de se procurer, puis d'étudier le guide émis dans le cadre du GT « Tubes passifs » (Groupe de travail ADEME),
- ü de contacter Mr Gerbolès (Erlap), car il semble qu'il ait réalisé une étude sur le sujet en 2004.

Planification des réunions :

Au terme de la réunion, il est fixé un planning de réunions au cours desquelles seront étudiés les projets élaborés par le LCSQA sur les bases des travaux réalisés dans le cadre du GT « Incertitudes ».

Ce planning est le suivant : mardi 19 avril 2005, mardi 28 juin et jeudi 29 septembre 2005.

Après avoir remercié le groupe de travail pour son active et efficace collaboration, la séance est levée.

**8.4. ANNEXE 4 : RELEVÉ DE DÉCISIONS DE LA RÉUNION DU 19/04/2005 DU GT
« INCERTITUDES »**

**RELEVÉ DE DÉCISIONS DE LA RÉUNION DU 19/04/2005
DU GT « INCERTITUDES »**

Participants :

C. Marzolf (AIR LR)
M. Nourigat (AIR LR)
D. Durant (ESPOL)
D. Loré (GIERSA)
C. Debert (AIRPARIF)
S. Lucas (ATMO PC)
A. Bouchain (ASQAB)
M. Bobbia (AIR NORMAND)
M. Charuel (AIR PL)
A. Tristram (ASPA)
F. Marty (AIRFOBEP)
J. Poulleau, C. Raventos (INERIS)
F. Mathé (EMD)
M. Désenfant, J. Lachenal, T. Macé (LNE)

Date :

19 avril 2005

Destinataires :

C. Marzolf (AIR LR)
M. Nourigat (AIR LR)
D. Durant (ESPOL)
D. Loré (GIERSA)
C. Debert (AIRPARIF)
S. Lucas (ATMO PC)
A. Bouchain (ASQAB)
M. Bobbia (AIR NORMAND)
F. Marty (AIRFOBEP)
M. Charuel (AIR PL)
A. Tristram (ASPA)
M. Duval (AIR APS)
J. Poulleau, C. Raventos (INERIS)
F. Mathé, H. Plaisance (EMD)
T. Macé, M. Désenfant, J. Lachenal, C. Chmieliewski, B. Lalère, G. Hervouet, C. Sutour (LNE)
Rémi Stroebel, Hervé Pernin (ADEME)
Marc Rico, Nadia Herbelot (MEDD)

Rédacteur :

Tatiana Macé

Ordre du jour :

Suite à la réunion du 9 février 2005, le LCSQA a élaboré des projets de guides pour les mesures automatiques et les mesures manuelles en se basant sur la méthodologie appliquée dans le domaine de l'émission (fascicule de documentation AFNOR FD X43-131), c'est à dire :

- une partie 1 commune à toutes les mesures présentant les généralités sur les évaluations des incertitudes,
- une partie 2 pour les mesures automatiques en SO₂, CO, NO/NO₂/NO_x et O₃,
- une partie 3 pour les mesures manuelles de benzène réalisées avec les tubes à diffusion.

L'objectif de la réunion du 19 avril 2005 est donc d'examiner ces différents projets afin de recueillir les différents commentaires et remarques des membres du GT « Incertitudes ».

Relevé de décisions :

La partie 1 a été examinée dans son intégralité et la partie 2 jusqu'au calcul de l'incertitude-type de linéarité (§1.5.4.), tandis que la partie 3 n'a pas pu être abordée, faute de temps.

q Partie 1 :

Les commentaires principaux ont porté sur :

- L'introduction (à compléter),
- Les textes de référence (à compléter pour les mesures manuelles),
- Les définitions (à compléter en fonction des définitions retenues dans le cadre du CEN TC 264 / WG22 « Certification des appareils automatiques » ⇒ **F. Mathé**),
- Les annexes (à modifier ; **annexe A** ⇒ **à modifier par F. Mathé**).

q Partie 2 :

Le modèle mathématique décrit au paragraphe 1.4. a été approuvé par l'ensemble du groupe de travail.

Les commentaires principaux ont porté sur :

- Le rajout d'un paragraphe comprenant un certain nombre de définitions,
- L'évaluation des incertitudes-types dues aux gaz pour étalonnage (§ 1.5.1.),
- L'évaluation des incertitudes-types sur les lectures (§ 1.5.2 et § 1.5.3.),
- L'évaluation de l'incertitude-type de linéarité (§ 1.5.4.).

q Partie 3 :

Faute de temps et en l'absence de H. Plaisance, il a été décidé d'aborder la partie 3 du guide lors de la prochaine réunion.

Conclusions :

Pour pouvoir tester le modèle mathématique avec des valeurs numériques, il a été demandé des contributions aux membres du groupe de travail, à savoir :

- Résultats de reproductibilité des étalons de transfert 2-3 dans le temps pour NO, O₃, SO₂ et CO ⇒ **M. Bobbia, A. Tristram et D. Loré**
- Résultats de répétabilité pour NO, O₃, SO₂ et CO ⇒ **C. Debert et A. Tristram**
- Résultats de linéarité pour NO, O₃, SO₂ et CO ⇒ **C. Debert et A. Tristram**

De plus, il a été demandé au groupe de travail de faire **rapidement** parvenir au LCSQA les remarques et commentaires qui n'ont pas pu être formulés au cours de la réunion sur les parties 2 & 3 (⇒ **GT « Incertitudes »**).

Après avoir remercié le groupe de travail pour sa participation, la séance est levée.

La prochaine réunion est fixée au 28 juin 2005 au cours de laquelle sera examinée en premier lieu, la partie 3 du projet de guides.

8.5. ANNEXE 5 : RELEVÉ DE DÉCISIONS DE LA RÉUNION DU 29/09/2005 DU GT
« INCERTITUDES »

**RELEVÉ DE DÉCISIONS DE LA RÉUNION DU 29/09/2005
DU GT « INCERTITUDES »**

Participants : D. Durant (ESPOL)
D. Loré (GIERSA)
C. Debert (AIRPARIF)
S. Lucas (ATMO PC)
A. Bouchain (ASQAB)
M. Charuel (AIR PL)
A. Tristram (ASPA)
F. Marty (AIRFOBEP)
M. Duval (AIR APS)
J. Poulleau, C. Raventos (INERIS)
F. Mathé, H. Plaisance (EMD)
C. Chmieliewski, M. Désenfant, C. Sutour, T. Macé (LNE)

Date : 29 septembre 2005

Destinataires : C. Marzolf (AIR LR)
D. Durant (ESPOL)
D. Loré (GIERSA)
C. Debert (AIRPARIF)
S. Lucas (ATMO PC)
A. Bouchain (ASQAB)
M. Bobbia (AIR NORMAND)
F. Marty (AIRFOBEP)
M. Charuel (AIR PL)
A. Tristram (ASPA)
M. Duval (AIR APS)
J. Poulleau, C. Raventos (INERIS)
F. Mathé, H. Plaisance (EMD)
T. Macé, M. Désenfant, J. Lachenal, C. Chmieliewski, B. Lalère,
G. Hervouet, C. Sutour (LNE)
Rémi Stroebel, Hervé Pernin (ADEME)
Marc Rico, Nadia Herbelot (MEDD)

Rédacteur : Tatiana Macé

Ordre du jour :

Suite à la réunion du 28 juin 2005, le LCSQA a complété les projets de guides pour les mesures automatiques et pour les mesures manuelles.

Courant semaine 38, ces projets ont été envoyés aux AASQA membres du GT « Incertitudes » pour commentaires : les AASQA sont remerciées pour avoir fait de nombreux commentaires, dans des délais très courts.

L'objectif de la réunion du 29 septembre 2005 est donc :

- ü d'examiner les différents commentaires formulés sur les parties 1, 2 et 3 du guide par les AASQA membres du GT,
- ü de déterminer le modèle mathématique à utiliser dans le cadre des mesurages de dioxyde d'azote réalisés sur site par la méthode manuelle du tube à diffusion (Partie 4).

Par ailleurs, il est expliqué qu'un certain nombre de documents (normes, rapports de l'EMD, travaux de M. Gerbolès (JRC), guides ADEME...) ont dû être exploités pour pouvoir rédiger les 4 parties du guide, ce qui a induit un travail très important.

De ce fait, il est conclu que, pour la fin de l'année, il serait rendu au MEDD et à l'ADEME des guides « théoriques » et que ces guides seraient ensuite complétés courant 2006 :

- ü en intégrant des applications numériques,
- ü en tenant compte du retour d'expérience et des pratiques des utilisateurs.

Relevé de décisions :

q Partie 1 :

La **partie 1** « Généralités sur les incertitudes et description des étapes pour établir le budget d'incertitude dans le cas des systèmes de mesure automatiques et manuels de composés gazeux » **est complètement rédigée**.

Les commentaires des AASQA sur la partie 1 sont donnés en annexe 1 et **ont été examinés en totalité**.

Après examen des commentaires, il est conclu que la **rédaction de la partie 1 était considérée comme étant terminée**.

q Partie 4 :

La **partie 4** « Estimation des incertitudes sur les mesurages de dioxyde d'azote réalisés sur site par la méthode manuelle du tube à diffusion suivie d'une analyse spectrophotométrique en laboratoire » **n'est pas complètement rédigée**, car il faut d'abord déterminer le modèle mathématique de calcul des concentrations en NO₂.

Il a été décidé que :

- Û L'incertitude de mesure serait calculée pour les tubes de type Palmes,
- Û Le modèle mathématique explicité dans la partie 3 serait repris pour les mesures manuelles de NO₂,
- Û L'incertitude sur le débit d'échantillonnage serait calculée à partir de la formule théorique comportant le coefficient de diffusion, la longueur et le diamètre du tube (cf. page 71 du guide ADEME),
- Û La correction de la concentration de NO₂ mesurée avec les tubes à diffusion par rapport aux mesures de NO₂ réalisées avec les analyseurs « classiques » basés sur la chimiluminescence ne serait pas prise en compte dans le modèle mathématique.

La partie 4 sera donc complétée en tenant compte des décisions prises ci-dessus.

q Partie 3 :

La **partie 3** « Estimation des incertitudes sur les mesurages de benzène réalisés sur site par la méthode manuelle du tube à diffusion suivie d'une désorption thermique en laboratoire » **est rédigée**.

Les commentaires des AASQA sur la partie 3 sont donnés en annexe 2 et **ont été examinés en totalité**.

La partie 3 sera donc complétée en tenant compte des commentaires des AASQA.

De plus, il est **demandé aux AASQA un volontaire pour fournir l'ensemble de ses résultats pour l'analyse d'un tube à diffusion** (droite d'étalonnage, répétabilité...) **en 2006**. De cette façon, l'incertitude de mesure pourrait être calculée avec des mesures directement effectuées par les réseaux. **L'ASPA s'est proposée**, mais se renseigne auprès de sa hiérarchie pour déterminer la faisabilité de cette opération.

q Partie 2 :

La **partie 2** « Estimation des incertitudes sur les mesurages automatiques de SO₂, NO, NO₂, NO_x, O₃ et CO réalisés sur site » **est rédigée** et comprend les différents chapitres suivants :

- **Estimation de l'incertitude élargie sur une mesure ¼ horaire :** Tous les commentaires formulés par les AASQA n'ont pu être examinés, vu le temps imparti.
- **Cas particulier de la mesure de la concentration massique quart-horaire du dioxyde d'azote (NO₂) :** chapitre rédigé mais non discuté en GT « Incertitudes ».
- **Estimation de l'incertitude élargie associée à une concentration moyenne temporelle :** chapitre rédigé mais non discuté en GT « Incertitudes ».

Les commentaires des AASQA sur la partie 2 sont donnés en annexe 3.

q Conclusions :

L'ensemble des commentaires formulés par les AASQA sur la partie 2 n'ayant pu être examinés en totalité en séance, le LCSQA s'est fixé la date du 28 novembre 2005 pour une réunion interne (LNE/INERIS/EMD) afin de terminer leur examen.

A la suite de cette réunion, une nouvelle date de réunion du GT « Incertitudes » sera proposée.

Formulaire pour commentaires : ANNEXE 2

Organisme : AASQA	Date : 29/09/2005	Document : Guide Incertitudes « Partie 3 »
-------------------	-------------------	--

1	2	3	4	5	6	7
N°	Article (ex : 3) Paragraphe (ex : 3.1) Annexe (ex : A ou A.1)	Alinéa Figure/ Tableau/Note (ex : Alinéa 2 Tableau 1)	Type commentaire (ge, te, ed) (1)	Vos commentaires	Votre proposition de texte modifié	Ne rien inscrire dans cette colonne qui sera utilisée pour donner suite à vos commentaires
1	Introduction	Dernier parag	ge	Reporter le titre complet de la partie 4 avec le type d'analyse	PARTIE 4 : Estimation des incertitudes sur les mesurages manuels de NO ₂ réalisés sur site par <i>la méthode manuelle</i> du tube à diffusion <i>suivie d'une analyse spectrophotométrique en laboratoire</i>	
2	1.1	/	ge	La norme NF EN ISO/CEI 17025 n'est plus de 2000 mais de 2005		
3	Page 3	Dernier paragraphe intro	ge	Il est dit que ceux qui sont COFRAC doivent estimer leurs incertitudes	Cela ne concerne t il pas tout le monde puisque les directives font ou feront référence aux normes CEN en ce qui concerne la méthode de référence de mesure. Devons nous appliquer toute la norme en lien avec la Directive ou juste la méthode de référence pour la mesure ? Néanmoins il nous faut tous quand même par rapport aux exigences de la directive prouver que l'on est <15%. Donc je propose d'ajouter que tout le monde doit calculer ses incertitudes et en particulier ceux qui sont COFRAC.	
4	3.3.3.5 et 3.3.4.2		ed	L'annexe C est annoncée page 13 avant l'annexe B page 15	Je ne sais si d'un point de vue rédactionnel cela pose un pb moi cela m'a surpris donc je propose d'inverser les annexes	
5	3.3.4.1		te	On dit que les méthodes de type B se fondent sur l'expérience sur des essais, ...	Pour ne pas semer la confusion entre les méthodes de type A et B peut être faut il ajouter que pour les méthodes de type B ce sont des essais réalisés ultérieurement sur lesquels on se fonde	
6	Page 19	Annexe A	Ed	(5) mesurages conjoints	Remplacé par mesurages conjoints	

(1) Type de commentaire : ge = général te = technique ed = éditorial (rédactionnel)

Formulaire pour commentaires : ANNEXE 2

Organisme : AASQA

Date : 29/09/2005

Document : Guide Incertitudes « Partie 3 »

1	2	3	4	5	6	7
N°	Article (ex : 3) Paragraphe (ex : 3.1) Annexe (ex : A ou A.1)	Alinéa Figure/ Tableau/Note (ex : Alinéa 2 Tableau 1)	Type commentaire (ge, te, ed) (1)	Vos commentaires	Votre proposition de texte modifié	Ne rien inscrire dans cette colonne qui sera utilisée pour donner suite à vos commentaires
1	3	Note 4	te	Peut on préciser pourquoi on doit utiliser les tubes Radiello sur 7 jours	En fait je pense que cela dépend de l'objectif de surveillance peut être que pour des campagnes prospectives les incertitudes sur 14 jours sont satisfaisantes par rapport aux objectifs de la directive	
2	4.2	/	te	Est-ce que l'influence du corps diffusifs peut être considéré comme une source d'incertitude. Des essais au LIC ont prouvé que les corps diffusifs nécessitaient un nettoyage régulier et que au bout d'un certain temps le nettoyage n'était plus efficace d'où la nécessité de le remplacer.	On voit ici que suivant le mode opératoire utilisé (remplacement du corps diffusif systématiquement, nettoyage ou non nettoyage) on peut sous estimer plus ou moins les résultats.	
3	5.1	/	te	Quid des blancs radiello , est ce que l'équation (2) convient pour les tubes radiello ? quid quand le blanc est > 2ng ? quid de l'incertitude type du blanc	La phrase du projet précédent me convenait bien lorsque l'on parlait des essais EMD sur les blancs radiello et que l'on pouvait également négliger la valeur et l'incertitude type du blanc.	
4	5.2 et 5.3	/	ed	Réalisée appliquée	Un des deux	
5	5.2	Dernier paragraphe	ed	Un mot de trop	Les facteurs de correction sont tous égaux à 1 car aucune correction n'a été réalisée appliquée	
6	5.3	Dernier paragraphe	ed	Un mot de trop	Idem 5.2	
7	6.2.1	/	te	Quel est l'intérêt de prendre la moyenne des débits d'échantillonnage ?	/	
8	6.2.1	/	te	Comment est déterminé S _D ?	/	
9	6.2.3	/	te	m _{alt} mal défini	m _{alt} = la masse moyenne des échantillonneurs exposés alternativement à une concentration de 10µg/m ³ et à une concentration de zéro	
10	Partie 3	/	ge	On pourrait faire comme dans la partie 2 un tableau qui résume la provenance de chaque incertitude type.	/	

Formulaire pour commentaires : ANNEXE 2

Organisme : AASQA	Date : 29/09/2005	Document : Guide Incertitudes « Partie 3 »
-------------------	-------------------	--

1	2	3	4	5	6	7
N°	Article (ex : 3) Paragraphe (ex : 3.1) Annexe (ex : A ou A.1)	Alinéa Figure/ Tableau/Note (ex : Alinéa 2 Tableau 1)	Type commentaire (ge, te, ed) (1)	Vos commentaires	Votre proposition de texte modifié	Ne rien inscrire dans cette colonne qui sera utilisée pour donner suite à vos commentaires
1	Document entier			Afficher "en clair" dans le corps du texte les composantes qui ne sont pas à estimer par les AASQA, en complément du tableau récapitulatif afin de faciliter la lecture du document.		
2	Page 3	/	ed	Introduction	Enlever introduction	
3	Partie 2	/	ge	Par moment dans le détail du calcul des incertitudes types ont dit qu'elles peuvent être obtenues soit par valeurs issues de tests INERIS soit par des tests terrains, d'autres moment il n'y a aucune indication.	Il faudrait préciser quelque part au début que le paragraphe 2.5.15 et l'annexe C récapitulent la provenance possible de chaque incertitude type. Ceci permettrait de rassurer le lecteur qui lorsqu'il voit le calcul des incertitudes ne peut s'empêcher de réfléchir sur la manière de les obtenir.	
4	Partie 2		ge	Les titres des différentes incertitude-types ont entre parenthèses des Unité mol alors que les résultats de la plupart des incertitude-types sont en %	Mettre en % les titres	
5	2.3.3		ed	...Valeurs instantanées des concentrations volumiques, sur la conversion...	enlevé sur	
6	2.3.5	/	ed	"Caractéristique" est féminin	Les caractéristiques de l'air prélevé doivent être prises en compte car elles peuvent ...	
7	2.5.1		ed	L'incertitude sur l'étalon ou dispositif de transfert zéro peut-être issue d'un calcul suite à son étalonnage, ou du postulat national	Préciser les estimations possible de l'incertitude sur l'étalon zéro	
8	2.5.1/2.5.6/2.5.7		te	Même remarque que la dernière fois concernant la dérive étalon, dérive analyseur et reproductibilité. Dans le document on prend à part chaque composante et en ce qui concerne la dérive analyseur et la repro uniquement les données issues des tests d'approbation de type	C'est une possibilité effectivement mais ne peut on pas ajouter qu'il y a aussi la possibilité d'intégrer l'ensemble de ces données dans la prise en compte des résultats des réglages périodiques en station (sous certaines conditions) cela permet d'une part de valoriser le travail en station et d'intégrer un nombre bien plus important de données (tous les opérateurs, tous les étalons, tous les analyseurs, de marque différentes, d'ages différents...). Cela mérite d'en discuter et de voir si la repro est prise en compte par	

Formulaire pour commentaires : ANNEXE 2

Organisme : AASQA	Date : 29/09/2005	Document : Guide Incertitudes « Partie 3 »
-------------------	-------------------	--

1	2	3	4	5	6	7
N°	Article (ex : 3) Paragraphe (ex : 3.1) Annexe (ex : A ou A.1)	Alinéa Figure/ Tableau/Note (ex : Alinéa 2 Tableau 1)	Type commentaire (ge, te, ed) (1)	Vos commentaires	Votre proposition de texte modifié	Ne rien inscrire dans cette colonne qui sera utilisée pour donner suite à vos commentaires
					cette moyen ou pas (en tout cas la dérive étalon et la dérive analyseur oui).	
9	2.5.2 ; 2.5.3	Formule de calcul	ed	Il n'est pas nécessaire de préciser l'écriture de l'écart –type étant donné que le s_r est calculé lors de l'évaluation des analyseurs	Simplification de la formule	
10	2.5.4.		ge	L'incertitude type de linéarité, ne tient pas compte du résidu possible en Zéro. Si $C_{vol,QH}$ est nul : l'incertitude type de linéarité est nulle ?	Réaliser des tunnels d'erreurs absolus Ou une formule magique en %	
11	2.5.6		ed	Préciser la notion de "long terme"	L'estimation de la dérive long terme des analyseurs est à réaliser sur une période de ... ou dépend de la fréquence des maintenances sur les analyseurs,...	
12	2.5.6	/	Ed	On parle de dérive en sensibilité. Ce terme n'est pas défini	le définir dans la déf de la dérive ou l'enlever	
13	2.5.6.		ge	Peut on expliquer dans la pratique, comment exploiter les dérives en Zéro (Par exemple Zéro Ref pour l'AF21M) Comment différencier selon les marques les phénomènes de translation ou de rotation de la droite de réglage	Aucune idée	
14	2.5.7.		te	Cette incertitude du fait de son calcul ne représente pas la reproductibilité d'un analyseur mais une incertitude reflétant la typologie du site sur lequel la manip est réalisé Exemple fait sur du NO courant 2005 : Site rural : Uc : 10 à 15 % Site de fond : Uc : 8% Site de fond influencé : Uc : 5 à 6 % Site de Prox : Environ 15 % (Site de AUTEUIL) Le tout pour les mêmes analyseurs	Définir l'incertitude a partir du suivi de l'analyseur (Ex : Suivi des raccordements sur site), la comparer avec l'incertitude 2.5.7. et prendre la plus élevée. Définir précisément la typologie du site d'essai Le cas du NO2 ? A préciser	

Formulaire pour commentaires : ANNEXE 2

Organisme : AASQA	Date : 29/09/2005	Document : Guide Incertitudes « Partie 3 »
-------------------	-------------------	--

1	2	3	4	5	6	7
N°	Article (ex : 3) Paragraphe (ex : 3.1) Annexe (ex : A ou A.1)	Alinéa Figure/ Tableau/Note (ex : Alinéa 2 Tableau 1)	Type commentaire (ge, te, ed) (1)	Vos commentaires	Votre proposition de texte modifié	Ne rien inscrire dans cette colonne qui sera utilisée pour donner suite à vos commentaires
15	2.5.10	/	Te	Cette partie est à discuter	/	
16	2.5.11	Cas de simplification	Ed	L'exemple à disparu dommage. De plus l'exemple était pour la tension. Il était également vrai si je ne me trompe pas pour la température ambiante (cf Cécile Raventos étude n°2.1 rapport 5 évaluation et certif d'instruments décembre 2003)	Remettre les exemples et discuter du point sur la température.	
17	2.5.11		ed	Précise les tests à réaliser par l'AASQA (durée, méthode,...)		
18	2.5.11.1	/	Te	Quand on ne mesure pas la température de la station on doit utiliser les extrémités de l'intervalle de variation. On ne sait pas comment déterminer cet intervalle	Apporter des précisions	
19	2.5.11.2 – 2.5.11.3 et 2.5.11.4	/	te	Même remarque que précédemment pour la tension, la pression du gaz et la température du gaz		
20	2.5.11.4	/	Te	Le rapport de Cécile indique qu'on ne pourrait pas tenir compte de cette incertitude type	Reprendre les arguments de Cécile en complément de ce qui est déjà indiqué dans ce paragraphe	
21	2.5.12	/	te	Sommes nous sur que les tests en labo nous permettent d'avoir des coeff de sensibilité pour tous les interférents ? Que faire quand ils ne sont pas dispo à l'heure actuelle ? Comment estimer les intervalles de variation des interférents ?	Voir les données que l'on a et indiquer ce qu'on fait quand elles ne sont pas présentes. La norme NF EN ISO 14956 donne des intervalles pour certains interférents ou les normes CEN	
22	2.5.13.		ge	Le calcul en %HR ou en ppb d'eau comme la norme revient il au même ?	Harmoniser les unités nmol/mol	
23	2.5.14	/	te	On manque d'info sur le calcul des incertitudes types sur les facteurs de conversion	Soit l'ajouter en annexe soit au moins donner des références (sources....)	

Formulaire pour commentaires : ANNEXE 2

Organisme : AASQA	Date : 29/09/2005	Document : Guide Incertitudes « Partie 3 »
-------------------	-------------------	--

1	2	3	4	5	6	7
N°	Article (ex : 3) Paragraphe (ex : 3.1) Annexe (ex : A ou A.1)	Alinéa Figure/ Tableau/Note (ex : Alinéa 2 Tableau 1)	Type commentaire (ge, te, ed) (1)	Vos commentaires	Votre proposition de texte modifié	Ne rien inscrire dans cette colonne qui sera utilisée pour donner suite à vos commentaires

24	2.6.1.		ge	Le calcul des normes EN est fait pour évaluer l'incertitude a des valeurs limites (Donc assez Loing de Zéro) Lorsque nous avons défini notre Mesurande, nous l'avons réalisé sur une Gamme de zéro à plusieurs centaine de ppb De ce fait pourquoi, la plupart des variances pour zéro sont nulles Dans le cas de la norme, je comprend ce raccourci, dans notre cas non	Trouver un modèle mathématique, prenant en compte des incertitude en zéro Tel que le u de CQH BRUTE	
25	3	/	ge	Il faudrait voir sur un exemple numérique si on tient les 15% ??	/	
26	3.3.3	/	te	Il me semble que la TPG se fait plutôt avec excès de NO	A corriger (cf 8.4.14 norme 14211)	
27	3.2.	Page 31	ge	Même avec une seule chambre, les circuits fluides ont deux voies et ces différences fluidiques peuvent aboutir à des répé différentes sur le NO et NOX Ainsi que des résidus en linéarité	Ne pas faire d'exception : traiter dans tout les cas le NO et le NOx	
28	3.2.		ge	L'exploitation de l'équation $NO_2 = (NO_x - NO) / \text{rend.}$ Est valable pour toutes les incertitudes de type analytique. Par contre l'absorption du prélèvement, de la voie gaz et échantillon, de l'acquisition, de l'arrondi, ne dépend que du NO2 et non du NO ou NOx	Faire le calcul avec des incertitude type dépendant du NO-NOx et d'autre dépendant du NO2	

Formulaire pour commentaires : ANNEXE 2

Organisme : AASQA	Date : 29/09/2005	Document : Guide Incertitudes « Partie 3 »
-------------------	-------------------	--

1	2	3	4	5	6	7
N°	Article (ex : 3) Paragraphe (ex : 3.1) Annexe (ex : A ou A.1)	Alinéa Figure/ Tableau/Note (ex : Alinéa 2 Tableau 1)	Type commentaire (ge, te, ed) (1)	Vos commentaires	Votre proposition de texte modifié	Ne rien inscrire dans cette colonne qui sera utilisée pour donner suite à vos commentaires

29	3.3.6.	Tableau	te	<p>Les analyseurs avec deux cellules de réaction ont en général le même PM, donc tout les facteurs d'influences : température ... influe en générale de la même façon sur les deux voies</p> <p>Les repé peuvent être différent du aux différences de débit et pression dans les deux circuits</p> <p>Chaque interfèrent doit être traité séparément : tel que le NH3, peuvent être converti en NO</p> <p>Le facteur de corrélation entre NO et NOx ???</p>	<p>Discuter et valider ce tableau en réunion</p> <p>Définir les facteurs de corrélation</p>	
30	3.4	P36 Dernier -	te	Ce n'est pas la covariance entre les concentrations NO et NOx mais la covariance entre les sources d'incertitudes		
31	4	Note 2	ge	Qu'apporte cette remarque si ce n'est le fait de remettre en question le guide ADEME. Je suis d'accord avec ce qui est dit et conscient du petit problème que cela pose. Il faudrait connaître quels ont été les arguments pour choisir cette règle.	/	
32	4.2.1	/	ed	Il manque un point à la fin de la phrase qui commence par « Par exemple, une grandeur d'influence comme la sensibilité à la pression...	/	
33	4.2.2.3	Equation 66		Etes vous sûr du 5040? N'est-ce pas $24 \times 19 \times 18 = 8208$?		
34	4.2.2.3		ge	Le calcul de l'incertitude type associée à la moyenne temporelle va nécessiter un traitement des données systématique (détection des données manquantes, valeurs les plus dispersées) : Question : Comment		

Formulaire pour commentaires : ANNEXE 2

Organisme : AASQA	Date : 29/09/2005	Document : Guide Incertitudes « Partie 3 »
-------------------	-------------------	--

1	2	3	4	5	6	7
N°	Article (ex : 3) Paragraphe (ex : 3.1) Annexe (ex : A ou A.1)	Alinéa Figure/ Tableau/Note (ex : Alinéa 2 Tableau 1)	Type commentaire (ge, te, ed) (1)	Vos commentaires	Votre proposition de texte modifié	Ne rien inscrire dans cette colonne qui sera utilisée pour donner suite à vos commentaires
				réaliser au mieux ce traitement de données permettant la détermination de cette incertitude type? Des travaux sur ce sujet ont-ils déjà été mis en œuvre par d'autres AASQA?		
35	Annexes		ed	Ajouter un exemple numérique en faisant apparaître le poids des différentes composantes dans l'incertitude finale pourrait indiquer les composantes à estimer en priorité aux AASQA.		

8.6. ANNEXE 6 : PROJETS DE GUIDE

GUIDE PRATIQUE D'UTILISATION

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

Partie 1 : Généralités

Projet du 30/11/2005

Version 5

Ce document comporte XXX pages (hors couverture).

NOVEMBRE 2005

Table des matières

1. TEXTES DE REFERENCE	4
1.1. <i>NORMES</i> 4	
1.2. <i>TEXTES REGLEMENTAIRES</i>	5
1.3. <i>AUTRES TEXTES DE REFERENCE</i>	5
2. DEFINITIONS	6
3. GENERALITES SUR LES INCERTITUDES DE MESURE	9
3.1. <i>RESULTAT DE MESURAGE ET INCERTITUDE</i>	9
3.2. <i>CONCEPT D'INCERTITUDE DE MESURE</i>	9
3.3. <i>QUELS OUTILS POUR ESTIMER L'INCERTITUDE D'UN RESULTAT DE MESURAGE ?</i>	10
ANNEXE A VALEURS LIMITES ET OBJECTIF DE QUALITE DES DONNEES DANS LE DOMAINE DE LA QUALITE DE L'AIR POUR L'UNION EUROPEENNE.....	19
ANNEXE B LECTURE D'UN CERTIFICAT D'ETALONNAGE	20
ANNEXE C MODE D'EVALUATION DE L'INCERTITUDE-TYPE ET CHOIX DE LA LOI DE DISTRIBUTION.....	22

Introduction

Ce guide a pour objectif d'aider les utilisateurs de systèmes automatiques ou manuels de mesure de concentrations en polluants gazeux à l'air ambiant, à déterminer l'incertitude associée aux résultats de mesurage fournis pour l'ensemble de la gamme de mesure utilisée.

Le guide décrit comment établir un budget d'incertitudes à partir des caractéristiques de performance de la méthode incluant la ligne de prélèvement associée et la technique analytique, en prenant en compte les conditions d'environnement pouvant avoir une influence sur le résultat de mesurage. Ce budget ne prend pas en compte le problème éventuel du manque de représentativité spatiale de l'échantillon.

Le calcul de l'incertitude associée aux résultats de mesurage fournis par les analyseurs d'air ambiant utilisés en poste fixe ou mobile ou fournis par les méthodes manuelles est nécessaire pour s'assurer que la méthode de mesurage mise en œuvre répond aux exigences réglementaires. En effet, les Directives européennes relatives à la fixation de valeurs limites de certains polluants dans l'air ambiant définissent un niveau d'incertitude relative à ne pas dépasser (pour un niveau de confiance de 95%) à la valeur limite (voir en annexe A les valeurs maximales des incertitudes relatives).

Il est à noter que ces incertitudes (aussi appelées "exactitude" dans certaines Directives) correspondent à des incertitudes élargies, avec un coefficient d'élargissement pris égal à 2. Ces incertitudes peuvent également être assimilées à des intervalles de confiance.

L'estimation de l'incertitude de mesure pourra être abordée de façon légèrement différente suivant qu'il s'agit :

- **De qualifier le système de mesure** : dans ce cas, le calcul d'incertitude est effectué avant la mise en œuvre du matériel sur site, afin de vérifier que l'analyseur permet de mesurer le composé visé au niveau de la valeur limite en respectant un seuil d'incertitude fixé par la réglementation, ou éventuellement choisi par l'utilisateur. La conformité de la méthode automatique à ce seuil d'incertitude doit être un des critères de choix de cette dernière.
- **De qualifier la qualité d'un mesurage sur site** : le calcul est alors effectué après le mesurage, afin de déterminer l'incertitude associée au résultat de mesurage obtenu, en prenant en compte les spécificités du site pendant la période de mesure considérée (conditions d'environnement, matrice) et dans le cas de l'utilisation d'un analyseur de gaz automatique, la dérive de celui-ci sur cette période ainsi que le traitement ultérieur des données fournies par l'analyseur. Ce calcul est nécessaire afin de s'assurer que la mise en œuvre de la méthode de mesurage considérée permet de respecter l'exigence réglementaire relative à l'incertitude de mesure dans les conditions de site et dans le temps. C'est ce cas qui est plus particulièrement développé dans le présent guide.

Un organisme doit notamment pouvoir déterminer les incertitudes associées à ses résultats de mesurage¹ lorsqu'il est amené à établir une comparaison entre les résultats de ses mesurages et des valeurs limites réglementaires.

¹ Extraits de la norme NF EN ISO/CEI 17025 :

Paragraphe 5.4.6.2 : Les laboratoires doivent posséder et appliquer des procédures pour estimer l'incertitude de mesure.

Paragraphe 5.4.6.3 : Lorsqu'on estime l'incertitude de mesure, il faut prendre en compte, en utilisant des méthodes d'analyse appropriées, toutes les composantes de l'incertitude qui ont une importance dans la situation donnée.

Dans son document d'application de l'ISO 17025, le COFRAC mentionne la nécessité pour les organismes voulant être accrédités de présenter :

- La liste des composantes des incertitudes associée aux étendues de mesure ;
- La quantification de chacune des composantes ;

Cette incertitude doit être déterminée par l'intermédiaire d'un budget d'incertitude et le résultat doit être « consolidé »² en le rapprochant des intervalles de confiance de répétabilité et reproductibilité déterminés selon l'ISO 5725-2 lors d'exercices interlaboratoires ou par toute autre vérification sur le terrain.

Le présent guide, basé à la fois sur les spécifications de la norme ISO 14956 et sur le GUM (guide pour l'expression de l'incertitude de mesure - NF ENV 13005), décrit comment établir les budgets d'incertitudes dans le cas des mesurages à l'air ambiant. Il est constitué des parties suivantes :

- PARTIE 1 : Généralités sur les incertitudes et description des étapes pour établir le budget d'incertitude dans le cas des systèmes de mesure automatiques et manuels de composés gazeux. La méthodologie ainsi décrite est ensuite mise en application dans différents exemples.
- PARTIE 2 : Estimation des incertitudes sur les mesurages automatiques de SO₂, NO/ NO₂, O₃ et CO réalisés sur site.
- PARTIE 3 : Estimation des incertitudes sur les mesurages de benzène réalisés sur site par la méthode manuelle du tube à diffusion suivie d'une désorption thermique en laboratoire.
- PARTIE 4 : Estimation des incertitudes sur les mesurages de NO₂ réalisés sur site par la méthode manuelle du tube à diffusion suivie d'une analyse spectrophotométrique en laboratoire.

1. Textes de référence

1.1. Normes

Ce document comporte par référence datée ou non datée des dispositions d'autres publications. Les références normatives sont citées aux endroits appropriés dans le texte et sont énumérées ci-après. Pour les références datées, les amendements ou révisions ultérieurs de l'une quelconque de ces publications ne s'appliquent à ce guide que s'ils y ont été incorporés par amendement ou révision. Pour les références non datées, la dernière référence de la publication à laquelle il est fait référence s'applique.

NF X 07-001 : 1994, Vocabulaire international des termes fondamentaux et généraux de métrologie (VIM)

NF ISO 5725-2 : 1994, Application de la statistique - Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure - Partie 2 : méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesurage normalisée

NF ISO 5725-6 : 1994, Application de la statistique - Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure - Partie 6 : utilisation dans la pratique des valeurs d'exactitude

NF ENV 13005 : 1999, Guide pour l'expression des incertitudes

NF EN ISO/CEI 17025 : 2005, Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais

NF EN ISO 14956 : 2002, Qualité de l'air – Evaluation de l'aptitude à l'emploi d'une procédure de mesurage par comparaison avec une incertitude de mesure requise

— Le mode de calcul de l'incertitude globale.

² Il s'agit d'une recommandation de l'ISO/CEI 17025 au paragraphe 5.9 : "la surveillance de la qualité des résultats d'essai peut inclure la participation à des programmes de comparaisons entre laboratoires ou d'essais d'aptitude" et d'une exigence de l'ISO 14956 au paragraphe 9 : "Avant d'accepter définitivement la série des caractéristiques métrologiques pour lesquelles l'équation $U_c < U_{req}$ est vérifiée, la méthode doit être mise en œuvre dans les conditions régnant sur le terrain afin de s'assurer que ses données métrologiques et son incertitude de mesure calculée sont conformes aux résultats obtenus dans les conditions régnant sur le terrain."

NF EN 14211 : 2005, Qualité de l'air ambiant – Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en dioxyde d'azote et monoxyde d'azote par chimiluminescence

NF EN 14212 : 2005, Qualité de l'air ambiant – Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en dioxyde de soufre par fluorescence UV

NF EN 14625 : 2005, Qualité de l'air ambiant – Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en ozone par photométrie UV

NF EN 14626 : 2005, Qualité de l'air ambiant – Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en monoxyde de carbone par la méthode à rayonnement infra-rouge non-dispersif

NF EN 14662-4, Qualité de l'air ambiant – Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en benzène – Partie 4 : Echantillonnage par diffusion suivi d'une désorption thermique et d'une chromatographie gazeuse

NF EN 13528-2 : 2003, Qualité de l'air ambiant - Échantillonneurs par diffusion pour la détermination des concentrations des gaz et des vapeurs - Exigences et méthodes d'essai - Partie 2 : Exigences spécifiques et méthodes d'essai

NF X 43015 : 1976, Pollution atmosphérique - Teneur de l'air atmosphérique en dioxyde d'azote – Méthode de dosage par piégeage sur filtre imprégné de triéthanolamine

NF X 43-009 : 1973, Pollution atmosphérique - Teneur de l'air atmosphérique en dioxyde d'azote (Méthode de Griess-Saltzman)

NF ISO 11222 : 2002, Qualité de l'air - Détermination de l'incertitude de mesure de la moyenne temporelle de mesurages de la qualité de l'air

1.2. Textes réglementaires

- Directive 1999/30/CE du Conseil du 22 avril 1999 relative à la fixation de valeurs limites pour l'anhydride sulfureux, le dioxyde d'azote et les oxydes d'azote, les particules et le plomb dans l'air ambiant
- Directive 2000/69/CE du Parlement Européen et du Conseil du 16 novembre 2000 concernant les valeurs limites pour le benzène et le monoxyde de carbone dans l'air ambiant
- Directive 2002/3/CE du Parlement Européen et du Conseil du 12 février 2002 relative à l'ozone dans l'air ambiant

1.3. Autres textes de référence

Guide ADEME, référence 4414 : 2002, Echantillonneurs passifs pour le dioxyde d'azote.

Guide EURACHEM / CITAC, « Quantifier l'incertitude dans les mesures analytiques » - 2^{ème} édition (2000)

Guide « Surveillance de la qualité de l'air – Règles et recommandations en matière de validation des données, critères d'agrégation, paramètres statistiques » (2001)

2. Définitions

2.1. Analyseur de gaz

Instrument analytique fournissant un signal de sortie qui est une fonction de la composition d'un (ou plusieurs) constituant(s) d'un mélange gazeux.

2.2. Caractéristique de performance

Un des paramètres caractérisant l'équipement afin de définir sa performance, par exemple la linéarité.

2.3. Coefficient de sensibilité

Dérivée partielle $\frac{\partial f}{\partial x_i}$, f étant le modèle mathématique du processus de mesurage et x_i la valeur de la grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique.

2.4. Correction

Valeur ajoutée algébriquement au résultat brut d'un mesurage pour compenser une erreur systématique.

- NOTES
1. La correction est égale à l'opposé de l'erreur systématique estimée.
 2. Puisque l'erreur systématique ne peut pas être connue parfaitement, la compensation ne peut pas être complète.

2.5. Covariance

Mesure de la dépendance mutuelle de deux variables aléatoires.

2.6. Critère de performance

Valeur limite associée à une caractéristique de performance pour l'évaluation de la conformité.

2.7. Facteur d'élargissement

Facteur numérique utilisé comme multiplicateur de l'incertitude-type composée pour obtenir l'incertitude élargie.

NOTE 1 Un facteur d'élargissement k a sa valeur typiquement comprise entre 2 et 3.

NOTE 2 Un facteur d'élargissement égal à 2 correspond à un intervalle de confiance proche de 95%.

2.8. Grandeur d'influence

Grandeur qui n'est pas le mesurande mais qui a un effet sur le résultat du mesurage.

- Exemple
- a) Température d'un micromètre lors de la mesure d'une longueur.
 - b) Fréquence lors de la mesure de l'amplitude d'une tension électrique alternative.
 - c) Concentration en bilirubine lors de la mesure de la concentration en hémoglobine dans un échantillon de plasma sanguin humain.

2.9. Incertitude de mesure

Paramètre, associé au résultat d'un mesurage, qui caractérise la dispersion des valeurs qui pourraient raisonnablement être attribuées au mesurande.

- NOTES
1. Le paramètre peut être, par exemple, un écart-type (ou un multiple de celui-ci) ou la demi-largeur d'un intervalle de niveau de confiance déterminé.
 2. L'incertitude de mesure comprend, en général, plusieurs composantes. Certaines peuvent être évaluées à partir de la distribution statistique des résultats de séries de mesurages et peuvent être caractérisées par des écart-types expérimentaux. Les autres composantes, qui peuvent aussi être caractérisées par des écart-types, sont évaluées en admettant des distributions de probabilité, d'après l'expérience acquise ou d'après d'autres informations.
 3. Il est entendu que le résultat du mesurage est la meilleure estimation de la valeur du mesurande, et que toutes les composantes de l'incertitude, y compris celles qui proviennent d'effets systématiques, telles que les composantes associées aux corrections et aux étalons de référence, contribuent à la dispersion.

2.10. Incertitude élargie

Grandeur définissant un intervalle, autour du résultat d'un mesurage, dont on puisse s'attendre à ce qu'il comprenne une fraction élevée de la distribution des valeurs qui pourraient être attribuées raisonnablement au mesurande.

- NOTES
1. La fraction peut être considérée comme la probabilité ou le niveau de confiance de l'intervalle.
 2. L'association d'un niveau de confiance spécifique à l'intervalle défini par l'incertitude élargie nécessite des hypothèses explicites ou implicites sur la loi de probabilité caractérisée par le résultat de mesure et son incertitude-type composée. Le niveau de confiance qui peut être attribué à cet intervalle ne peut être connu qu'avec la même validité que celle qui se rattache à ces hypothèses.
 3. L'incertitude élargie est aussi appelée « incertitude globale » lorsqu'il s'agit d'une incertitude-type composée élargie.

2.11. Incertitude-type

Incetitude du résultat d'un mesurage exprimée sous la forme d'un écart-type.

2.12. Incertitude-type composée

Incetitude-type du résultat d'un mesurage, lorsque ce résultat est obtenu à partir des valeurs d'autres grandeurs, égale à la racine carrée d'une somme de termes, ces termes étant les variances ou covariances de ces autres grandeurs, pondérées selon la variation du résultat de mesure en fonction de celle de ces grandeurs.

2.13. Interférence

Réponse de l'analyseur aux interférents.

2.14. Intervalle de confiance

Intervalle aléatoire (t_1, t_2) dépendant de l'échantillon, tel que :

$$P(t_1 \leq \theta \leq t_2) = 1 - \alpha$$

Avec :

- θ le paramètre inconnu de la population,
- t_1 et t_2 les limites de confiance,
- $1-\alpha$ le niveau de confiance.

NOTE Cet intervalle est tel que, si l'expérience était répétée un grand nombre de fois dans les mêmes conditions, θ appartiendrait à cet intervalle dans $100*(1-\alpha)$ % des cas.

2.15. Mesurage

Ensemble d'opérations ayant pour but de déterminer la valeur du mesurande.

NOTE Le déroulement des opérations peut être automatique.

Il est à noter que le terme « mesure » est parfois utilisé à la place du terme « mesurage » (ex : station de mesure).

2.16. Mesurande

Grandeur particulière soumise à mesurage.

EXEMPLE Pression de vapeur d'un échantillon donné d'eau à 20°C.

NOTE La définition du mesurande peut nécessiter des indications relatives à des grandeurs telles que le temps, la température et la pression.

2.17. Station de mesure

Abri ou bâtiment situé sur le site de mesurage, dans lequel un analyseur de gaz destiné à mesurer les concentrations en polluant est installé, de sorte que ses performances et son fonctionnement soient conformes aux exigences prescrites.

2.18. Traçabilité

Propriété du résultat d'un mesurage ou d'un étalon tel qu'il puisse être relié à des références déterminées, généralement des étalons nationaux ou internationaux, par l'intermédiaire d'une chaîne ininterrompue de comparaisons ayant toutes des incertitudes déterminées.

- NOTES
1. Ce concept est souvent exprimé par l'adjectif traçable.
 2. La chaîne ininterrompue de comparaisons est appelée chaîne de raccordement aux étalons ou chaîne d'étalonnage.
 3. La manière dont s'effectue la liaison aux étalons est appelée raccordement aux étalons.

2.19. Valeur cible (pour l'ozone)

Concentration dans l'air ambiant fixée dans le but d'éviter, de prévenir ou de réduire les effets nocifs pour la santé des personnes et l'environnement dans son ensemble qu'il convient d'atteindre, si possible, dans un délai donné.

NOTE Cette valeur est fixée par la réglementation européenne (ex : directive).

2.20. Valeur limite

Concentration fixée sur la base de connaissances scientifiques, dans le but d'éviter, de prévenir ou de réduire les effets nocifs sur la santé humaine et/ou l'environnement dans son ensemble, à atteindre dans un délai donné, et à ne pas dépasser une fois atteinte.

NOTE Cette valeur est fixée par la réglementation européenne (ex : directive).

3. Généralités sur les incertitudes de mesure

3.1. Résultat de mesurage et incertitude

Un résultat de mesurage est une information technique qui est utilisée habituellement pour prendre une décision. Il est essentiel que tout utilisateur d'un résultat de mesurage ait une appréciation de la fiabilité et de la qualité de l'information qu'il va utiliser.

Les spécialistes du mesurage et de la métrologie ont défini un terme spécifique pour quantifier la fiabilité ou la qualité d'un résultat de mesurage : l'incertitude. Ce terme à connotation plutôt négative montre le degré d'ignorance et de doute attaché au résultat, mais c'est en fait un précieux outil pour caractériser la qualité du résultat de mesurage et plus généralement de l'information supportée par ces résultats.

3.2. Concept d'incertitude de mesure

Ce terme fait l'objet d'un consensus international au niveau de sa définition. Celle-ci figure dans le VIM, Vocabulaire International des termes fondamentaux et généraux de Métrologie publiée en 1994 (NF X 07-001) :

Paramètre qui caractérise la dispersion des valeurs qui pourraient raisonnablement être attribuées au mesurande.

Dans le vocabulaire des métrologues, le mesurande désigne la grandeur que l'opérateur cherche à mesurer. Cette définition permet de représenter le résultat d'un mesurage, non pas comme une valeur unique, mais comme un ensemble de valeurs numériques pas toujours toutes également probables.

Le schéma de la figure 1 illustre une distribution de valeurs attribuables au mesurande, qui n'ont pas toutes la même probabilité.

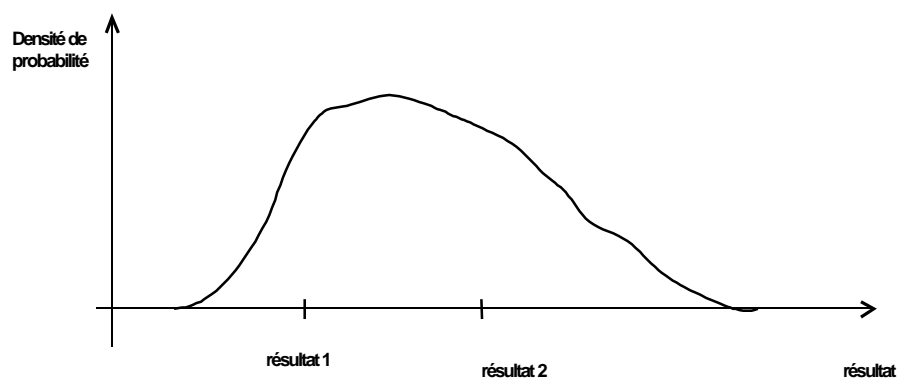


Figure 1 : Exemple de distribution de valeurs attribuables au mesurande

Il est donc nécessaire de définir comment rendre compte du résultat, et comment caractériser l'ensemble des valeurs qui pourraient être attribuées au mesurande.

Deux paramètres sont classiquement employés par les statisticiens pour caractériser un ensemble de données, à savoir un paramètre de position et un paramètre de dispersion (Cf. figure 2) :

- Le paramètre de position est l'espérance mathématique $E(Y)$ de la variable aléatoire « résultat de mesurage », qui n'est pas autre chose que la valeur annoncée du résultat ; c'est la valeur à laquelle il est donné la plus grande confiance.
- Le paramètre de dispersion est l'écart-type $u(Y)$, également appelé incertitude-type ; il représente la dispersion des valeurs attribuables au mesurande.

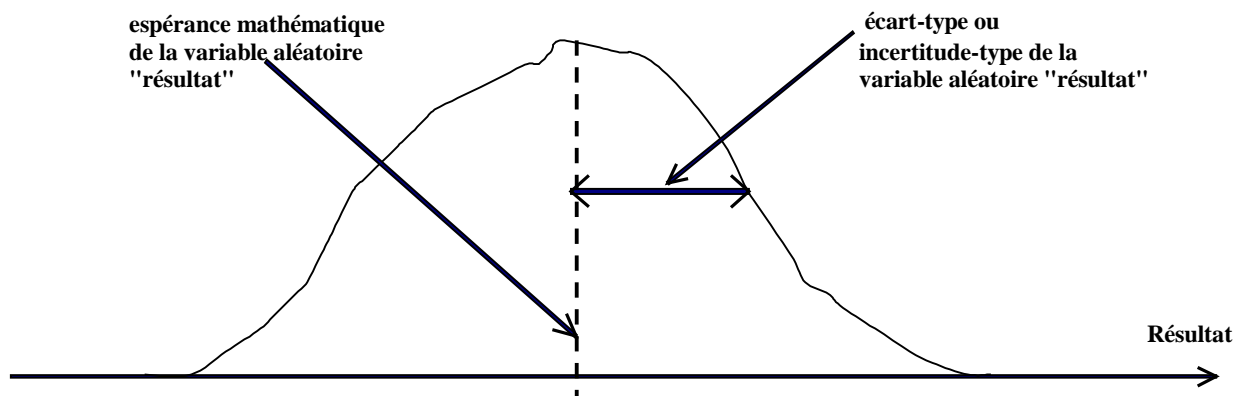


Figure 2 : Expression du résultat de mesurage par un paramètre de position et un paramètre de dispersion

Le résultat de mesurage est donc caractérisé par un paramètre de position, la valeur annoncée et un paramètre de dispersion, l'incertitude.

3.3. Quels outils pour estimer l'incertitude d'un résultat de mesurage ?

3.3.1. Un texte fondamental

Depuis quelques années, un consensus international s'est établi pour définir une méthode d'évaluation de l'incertitude d'un résultat de mesurage. Le Guide pour l'expression de l'Incertainde de Mesure (GUM, NF ENV 13005) est devenu le document universel de référence. Cependant, d'autres textes décrivent maintenant des approches complémentaires, notamment fondées sur l'utilisation des données de validation des méthodes d'analyse.

L'approche GUM part du principe qu'un modèle mathématique est établi pour décrire le processus de mesurage. Ce modèle comporte les différentes informations utilisées pour calculer le résultat de mesurage. Ces informations appelées aussi grandeurs d'entrées peuvent être, par exemple, les observations de l'instrument ou des instruments de mesure utilisés, les corrections appliquées pour compenser des effets de nature systématique, des valeurs de constantes physiques...

Le modèle mathématique décrivant le processus de mesurage s'écrit sous la forme d'une équation où le résultat de mesurage Y est relié fonctionnellement à différentes grandeurs d'entrées X_i .

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N) \quad (1)$$

Chacune de ces informations ou grandeurs d'entrée X_i , est entachée d'un doute ou pour utiliser un terme plus technique, d'une incertitude appelée incertitude-type et notée $u(x_i)$. La loi de propagation de l'incertitude décrite dans le GUM permet de combiner les différentes incertitudes des grandeurs d'entrées du modèle pour calculer (propager) l'incertitude sur le résultat annoncé.

3.3.2. Démarche pour l'estimation de l'incertitude de mesure (application de la procédure décrite dans le GUM au chapitre 8)

- 1^{ière} étape : Calcul du résultat de mesurage
 - Définition du mesurande Y
 - Analyse du processus de mesurage
 - Ecriture du modèle mathématique décrivant le processus de mesurage
- 2^{ième} étape : Calcul des incertitudes-types $u(x_i)$
 - Estimation des incertitudes-types sur les grandeurs d'entrée du modèle
 - Au moyen de techniques statistiques (évaluation de type A)
 - Au moyen de connaissances acquises, de l'expérience (évaluation de type B)
 - Estimation des covariances $u(x_i, x_j)$
- 3^{ième} étape : Propagation des incertitudes
 - Utilisation de la loi de propagation de l'incertitude
 - Définition des coefficients de sensibilité $\frac{\partial f}{\partial x_i}$
 - Estimation de l'incertitude-type composée $u_c(y)$
- 4^{ième} étape : Expression du résultat de mesurage et de son incertitude élargie U

3.3.3. Etape 1 : Calcul du résultat de mesurage

3.3.3.1. Définition du mesurande

Dans le contexte de l'estimation de l'incertitude, une étape essentielle consiste à établir clairement et sans ambiguïté ce qui va être mesuré et de donner une expression quantitative reliant la valeur du mesurande aux paramètres dont il dépend.

Par exemple, dans le cas présent, un des paramètres à définir est le pas de temps sur lesquels seront donnés les résultats : est-ce la concentration instantanée ou la concentration moyenne journalière ? Une fois le mesurande déterminé de façon précise, il est alors plus facile de modéliser le processus de mesurage et de calculer l'incertitude associée.

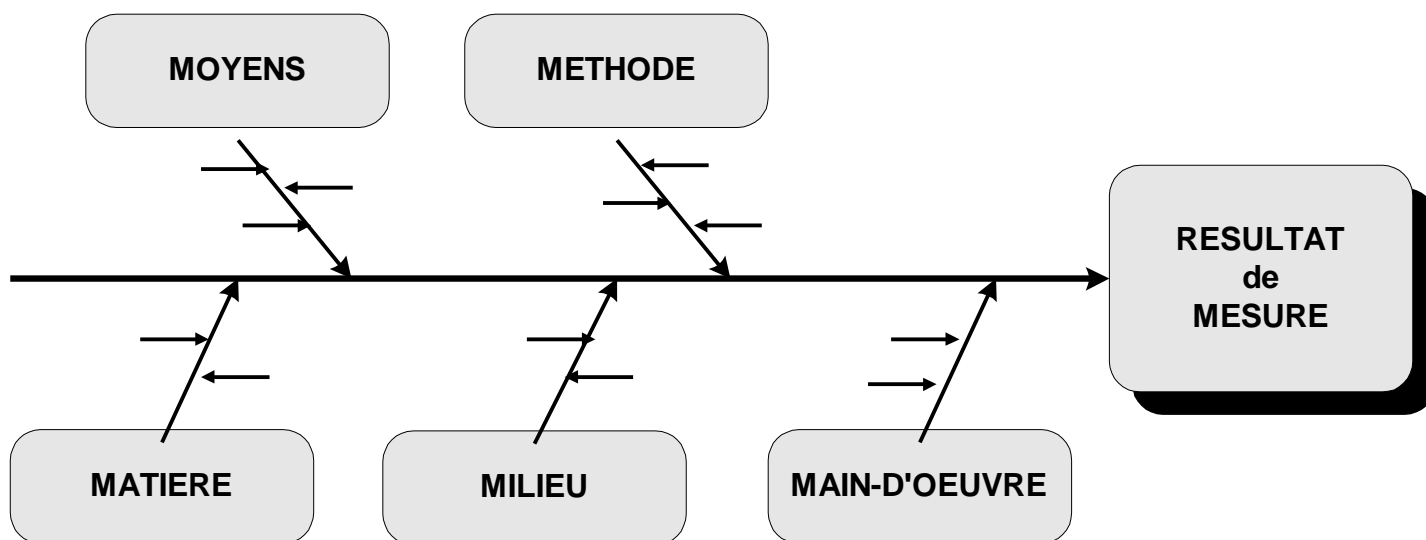
3.3.3.2. Méthode d'analyse du processus de mesurage

Analyser correctement le processus de mesurage est très certainement la tâche la plus difficile et la plus délicate de l'évaluation des incertitudes. Cette analyse requiert compétences techniques et sens de l'analyse. Elle doit être pratiquée par une personne maîtrisant parfaitement la technique de mesurage.

Dans le cadre de ce guide, il est utilisé pour l'analyse des processus de mesurage, la méthode dite "des 5 M". D'autres techniques sont utilisables, par exemple celles des diagrammes de cause / effet, technique préconisée dans le guide EURACHEM Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement (QUAM).

La mise au point du "bon modèle" mathématique nécessite d'avoir analysé finement le processus de mesurage de manière à identifier de la façon la plus exhaustive possible les causes potentielles d'incertitude.

La technique des "5 M" permet, à partir d'une réflexion approfondie et d'une très bonne connaissance du processus de mesurage, de recenser toutes ces causes.



La méthode des « 5M » consiste à se poser 5 questions : quels sont les facteurs liés aux moyens, à la méthode, au milieu, à la matière et à la main d'œuvre qui influencent le résultat de mesurage ?

Le but étant ensuite de réduire l'influence des facteurs qui auront été identifiés.

Les méthodes pour diminuer l'influence de ces facteurs sont les suivantes :

- Les facteurs de nature aléatoire (erreurs aléatoires) sont généralement diminués en répétant les mesurages et en calculant la moyenne arithmétique des lectures.
- Les facteurs de nature systématique (erreurs systématiques) sont diminués en appliquant des corrections.

3.3.3.3. Diminution des erreurs aléatoires par répétition des mesurages

L'erreur aléatoire provient probablement de variations temporelles et spatiales non prévisibles ou stochastiques de grandeurs d'influence. Les effets de telles variations, appelés ci-après effets aléatoires, entraînent des variations pour les observations répétées du mesurande.

Bien qu'il ne soit pas possible de compenser l'erreur aléatoire d'un résultat de mesurage, elle peut généralement être réduite en augmentant le nombre d'observations. Son espérance mathématique ou valeur espérée est égale à zéro.

NOTE "L'écart-type expérimental de la moyenne arithmétique d'une série d'observations n'est pas l'erreur aléatoire de la moyenne, bien qu'on le désigne ainsi dans certaines publications. Mais c'est, en fait, une mesure de l'incertitude de la moyenne due aux effets aléatoires. La valeur exacte de l'erreur sur la moyenne provenant de ces effets ne peut pas être connue." (GUM § 3.2.2).

3.3.3.4. Réduction des erreurs systématiques par application de corrections

Cette opération est indéniablement la plus difficile pour le métrologue ; elle va requérir de sa part un sens aigu de l'analyse. Le processus de mesurage doit être étudié de façon à identifier le maximum de causes d'erreur, puis les corrections nécessaires pour compenser ces erreurs présumées doivent être estimées.

Une grande connaissance du procédé de mesurage et des principes physiques mis en jeu est bien souvent nécessaire pour identifier les facteurs qui peuvent avoir une influence sur le résultat de mesurage.

Dans la pratique, de nombreuses sources d'erreurs peuvent intervenir :

- effet des grandeurs d'influence (température, pression, humidité...),
- interférence (effet de matrice),
- erreur de justesse des instruments,
- perturbation de la grandeur mesurée par la présence de l'instrument de mesurage,
- erreur d'arrondissement,
- erreur dans un algorithme de traitement de résultats de mesurage,
- erreur introduite par la méthode de mesurage,
- erreur introduite par le mode opératoire...

Dans le cas général, de nombreuses corrections sont appliquées soit pour tenter de compenser les erreurs présumées, soit pour exprimer les résultats dans des conditions standards.

Pour celles qui sont identifiées, des corrections sont appliquées pour les compenser. Toutefois, malgré ces corrections, il subsistera un doute, une incertitude sur la valeur des corrections.

Par ailleurs, il est important de noter que, même si une correction n'est pas connue, il est essentiel de la faire figurer dans le modèle mathématique décrivant le processus de mesurage ; sa valeur sera prise égale à zéro, mais son incertitude-type associée et donc sa contribution à l'incertitude sur le résultat de mesurage sera quand même prise en compte.

3.3.3.5. Modélisation du processus de mesurage

Modéliser le processus, c'est transcrire sous forme d'écriture mathématique la façon dont sont utilisées toutes les informations qui sont à la disposition de l'expérimentateur, pour calculer le résultat de mesurage ou d'essai qu'il annonce. Ce sont par exemple : une série de lectures de l'instrument, la valeur d'une correction lue dans un certificat d'étalonnage, la valeur d'une grandeur obtenue dans un manuel, le mesurage ou l'estimation des effets d'une grandeur d'influence... Se reporter à l'annexe B pour l'exploitation du certificat d'étalonnage.

Le mesurande Y est déterminé à partir de N autres grandeurs X_1, X_2, \dots, X_N à travers la relation fonctionnelle f . Le modèle du processus est alors :

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N)$$

Parmi les X_j figurent les corrections (ou les facteurs correctifs) ainsi que des grandeurs qui prennent en compte toutes les autres sources de variabilité telles que les différents observateurs, les instruments, les échantillons, les laboratoires et les périodes de mesurage.

La fonction f n'exprime donc pas simplement une loi physique, mais le processus de mesurage ou d'essai et en particulier, la fonction doit contenir toutes les grandeurs qui contribuent significativement à l'incertitude du résultat final.

Lorsque plusieurs grandeurs d'entrée X_i, X_j dépendent d'une même grandeur t , il est parfois utile, d'écrire le modèle mathématique développé en explicitant les grandeurs d'entrée concernées en fonction de cette même grandeur t de façon à éviter l'introduction de termes de covariance dans l'application ultérieure de la loi de propagation des incertitudes.

3.3.4. Etape 2 : Calcul des incertitudes-types

Cette étape consiste à calculer les incertitudes-types $u(x_i)$ de chacune des grandeurs d'entrée X_i .

Le GUM propose deux types de méthodes pour évaluer ces incertitudes-types.

3.3.4.1. Les méthodes d'évaluation de type A

Les méthodes d'évaluation de type A se fondent sur l'application de méthodes statistiques à une série de déterminations répétées. Elles sont principalement utilisées pour quantifier les incertitudes de répétabilité des processus de mesurage.

Lorsqu'un procédé de mesurage est répété en conservant (au mieux) les mêmes conditions, une dispersion des valeurs mesurées est généralement constatée si le procédé de mesurage a une résolution suffisante. Avec n valeurs indépendantes (x_i), le meilleur estimateur de l'espérance de la population est donné par la moyenne arithmétique des valeurs individuelles \bar{x} .

L'estimateur de l'espérance est donné par :

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (2)$$

L'estimateur de l'écart-type (expérimental) est donné par :

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (3)$$

L'opérateur réalise souvent de nombreuses séries de mesurages (le nombre de mesurages à l'intérieur des séries pouvant être différent) avec la même méthode, la même procédure, les mêmes instruments et dans des conditions similaires.

De ces différentes séries, il pourra calculer des estimateurs de la variance de la population :

$$s_1^2, s_2^2, \dots, s_k^2$$

Chacune des séries correspondant à un nombre de mesurages (n_1, n_2, \dots, n_k).

NOTE Une meilleure connaissance de la variance de la population totale peut être obtenue en combinant ces différents estimateurs (variance accumulée) :

$$s^2 = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2 + \dots + (n_k - 1)s_k^2}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1) + \dots + (n_k - 1)} \quad (4)$$

Ce qui s'écrit également en fonction du nombre de degrés de liberté $\nu_i = n_i - 1$.

$$s^2 = \frac{\nu_1 s_1^2 + \nu_2 s_2^2 + \dots + \nu_k s_k^2}{\nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_k} \quad (5)$$

3.3.4.2. Les méthodes d'évaluation de type B

Elles sont utilisées pour quantifier les incertitudes des différentes composantes intervenant dans le modèle du processus de mesurage : incertitude sur les corrections d'étalonnage, incertitude sur les corrections d'environnement, etc. Les méthodes d'évaluation de type B sont employées lorsqu'il n'est pas souhaité ou lorsqu'il n'est pas possible d'utiliser des méthodes statistiques.

Ces méthodes d'évaluation de type B se fondent sur l'expérience des opérateurs, sur l'exploitation d'essais antérieurs, sur la connaissance des phénomènes physiques...

Pour chacun des X_i intervenant dans le modèle décrivant le processus de mesurage, les incertitudes-types correspondantes sont appréciées en utilisant toutes les informations techniques disponibles (étendue des valeurs possibles et distribution a priori).

Différentes formes de distribution sont utilisées pour l'évaluation des incertitudes selon les méthodes de type B : les plus courantes sont la loi uniforme, la loi normale tronquée, la distribution triangle, la distribution en U. Se reporter à l'annexe C pour la description des lois usuelles.

Exemple : Une correction doit être appliquée dans un processus de mesurage, mais cette correction (x_i) n'est pas très bien connue ; la seule information est qu'elle est comprise entre deux limites, inférieure (a_{is}) et supérieure (a_{iS})

La valeur de la correction est estimée par :

$$x_i = \frac{1}{2}(a_{ii} + a_{iS}) \quad (6)$$

et l'estimateur de la variance correspondante est :

$$s_{x_i}^2 = \frac{1}{12}(a_{ii} - a_{iS})^2 \quad (7)$$

Si la différence entre les deux limites (inférieure et supérieure) est notée d ou $2a_i$, alors l'équation précédente peut s'écrire :

$$s_{x_i}^2 = \frac{1}{3}a_i^2 = \frac{1}{12}d^2 \quad (8)$$

D'où l'estimation de l'incertitude-type sur x_i :

$$u(x_i) = \frac{a_i}{\sqrt{3}} = \frac{d}{\sqrt{12}} \quad (9)$$

Ces calculs correspondent à une loi uniforme, ce qui signifie que x_i a la même chance de prendre une quelconque valeur dans l'intervalle $[a_{ii}, a_{iS}]$.

3.3.5. Etape 3 : Propagation de l'incertitude

Lorsque le modèle est établi et que les incertitudes-types des grandeurs d'entrée du modèle sont évaluées, il est alors appliqué la loi de propagation de l'incertitude pour calculer l'incertitude-type composée associée au résultat de mesurage.

La loi de propagation de l'incertitude permet de calculer l'incertitude-type composée de y , $u_c(y)$ ou sa variance $u_c^2(y)$:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 \times u^2(x_i) + 2 \times \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} \times \frac{\partial f}{\partial x_j} \times u(x_i, x_j) \quad (10)$$

Avec :

- $\frac{\partial f}{\partial x_i}$ le coefficient de sensibilité à la variable x_i
- $u^2(x_i)$ la variance de x_i
- $u(x_i, x_j)$ la covariance entre les variables x_i et x_j

La loi de propagation de l'incertitude qui dans sa généralité peut paraître un peu complexe, se simplifie dans bien des cas.

NOTE 1 Les dérivées partielles représentent les "coefficients de sensibilité du résultat" aux différentes grandeurs d'entrée. Par exemple, si dans le modèle mathématique intervient la température comme grandeur d'influence, alors la dérivée partielle correspondante représente le coefficient de sensibilité à une variation de la température de l'instrument de mesure.

NOTE 2 Dans le cas de grandeurs non corrélées, les covariances sont égales à zéro et l'équation (10) peut être simplifiée de la façon suivante :

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 \times u^2(x_i) \quad (11)$$

NOTE 3 Formule de propagation de l'incertitude relative

Dans le cas d'un modèle mathématique de la forme $Y = C \times X_1^{p_1} \times X_2^{p_2} \times \dots \times X_N^{p_N}$ où les exposants p_i sont des nombres connus, positifs ou négatifs, d'incertitudes négligeables, l'application de la loi de propagation de l'incertitude (10) conduit à :

$$u_c^2(y) = \left[\frac{\partial y}{\partial c} \right]^2 \times u^2(c) + \left[\frac{\partial y}{\partial x_1^{p_1}} \right]^2 \times u^2(x_1^{p_1}) + \left[\frac{\partial y}{\partial x_2^{p_2}} \right]^2 \times u^2(x_2^{p_2}) + \dots + \left[\frac{\partial y}{\partial x_N^{p_N}} \right]^2 \times u^2(x_N^{p_N}) \quad (12)$$

Soit, après calcul des dérivées,

$$u_c^2(y) = 0 + \left[c \times p_1 \times x_1^{p_1-1} \times x_2^{p_2} \times \dots \times x_N^{p_N} \right]^2 \times u^2(x_1^{p_1}) + \left[c \times x_1^{p_1} \times p_2 \times x_2^{p_2-1} \times \dots \times x_N^{p_N} \right]^2 \times u^2(x_2^{p_2}) + \dots + \left[c \times x_1^{p_1} \times x_2^{p_2} \times \dots \times p_N \times x_N^{p_N-1} \right]^2 \times u^2(x_N^{p_N}) \quad (13)$$

L'équation (13) est ensuite divisée par y^2 , ce qui conduit à l'équation (14) :

$$\left[\frac{u_c(y)}{y} \right]^2 = \left[\frac{c \times p_1 \times x_1^{p_1-1} \times x_2^{p_2} \times \dots \times x_N^{p_N}}{c \times x_1^{p_1} \times x_2^{p_2} \times \dots \times x_N^{p_N}} \right]^2 \times U^2(x_1^{p_1}) + \left[\frac{c \times x_1^{p_1} \times p_2 \times x_2^{p_2-1} \times \dots \times x_N^{p_N}}{c \times x_1^{p_1} \times x_2^{p_2} \times \dots \times x_N^{p_N}} \right]^2 \times U^2(x_2^{p_2}) + \dots + \left[\frac{c \times x_1^{p_1} \times x_2^{p_2} \times \dots \times p_N \times x_N^{p_N-1}}{c \times x_1^{p_1} \times x_2^{p_2} \times \dots \times x_N^{p_N}} \right]^2 \times U^2(x_N^{p_N}) \quad (14)$$

Après simplification, l'équation (14) prend la forme suivante :

$$\left[\frac{u_c(y)}{y} \right]^2 = \sum_{i=1}^N \left[p_i \times \frac{u(x_i)}{x_i} \right]^2 \quad (15)$$

On constate que les dérivées partielles n'interviennent plus dans la formule de propagation de l'incertitude relative, ce qui simplifie les calculs et implique son utilisation quand le modèle est multiplicatif.

Dans le cas particulier des mesurages effectués par tubes à diffusion (Partie 3 du présent guide), le modèle mathématique a la forme suivante :

$$Y = C \times X_1 \times X_2 \times \dots \times X_N \quad (16)$$

Comme $p_1 = p_2 = \dots = p_N = 1$, l'équation (15) se simplifie de la façon suivante :

$$\left[\frac{u_c(y)}{y} \right]^2 = \sum_{i=1}^N \left[\frac{u(x_i)}{x_i} \right]^2 \quad (17)$$

3.3.6. Etape 4 : Expression du résultat final et de son incertitude

En général, l'incertitude est exprimée sous forme d'une incertitude élargie U , telle que :

$$U = k \times u_c(y) \quad (18)$$

Où k est le facteur d'élargissement et $u_c(y)$ est l'incertitude-type composée.

La valeur du facteur d'élargissement k est choisie sur la base du niveau de confiance requis pour l'intervalle $[y - U; y + U]$, en général $k = 2$ ou 3 .

Les valeurs numériques de l'estimation Y et de son incertitude-type composée $u_c(y)$ ou de U ne doivent pas être données avec un nombre excessif de chiffres. Il suffit habituellement de fournir l'incertitude-type composée ou l'incertitude élargie avec 2 chiffres significatifs différents de zéro.

Pour la valeur numérique du résultat, le dernier chiffre à retenir est celui qui à la même position que le deuxième chiffre significatif dans l'expression de l'incertitude, soit par exemple :

$$C_{CO} = 45,2 \mu\text{g}/\text{m}^3 \pm 5,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

$$C_{CO} = 45,20 \mu\text{g}/\text{m}^3 \pm 0,12 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

Pour arrondir les résultats, les règles de Gauss sont souvent utilisées. Elles sont définies comme suit :

- Lorsque le chiffre qui suit immédiatement le dernier chiffre à retenir est inférieur à 5, le dernier chiffre à retenir reste sans changement,

Ex : $1,024 \rightarrow$ arrondi à 1,02

- Lorsque le chiffre qui suit immédiatement le dernier chiffre à retenir est supérieur à 5, le dernier chiffre à retenir est majoré d'une unité,

Ex : $1,027 \rightarrow$ arrondi à 1,03

- Lorsque le chiffre qui suit immédiatement le dernier chiffre à retenir est égal à 5 et est suivi d'au moins un chiffre différent de zéro, le dernier chiffre à retenir est majoré d'une unité,

Ex : $1,0251 \rightarrow$ arrondi à 1,03

- Lorsque le chiffre qui suit immédiatement le dernier chiffre à retenir est égal à 5 et n'est suivi d'aucun autre chiffre ou est seulement suivi de zéros, le dernier chiffre à retenir est conservé s'il est pair, augmenté s'il est impair.

Ex : $1,0250 \rightarrow$ arrondi à 1,02

Ex : $1,0350 \rightarrow$ arrondi à 1,04

Dans le cadre de la détermination des incertitudes élargies, les règles d'arrondissement de Gauss ont été simplifiées de la façon suivante : quel que soit le dernier chiffre, on arrondit toujours l'avant-dernier chiffre au chiffre supérieur.

Ex : $1,02 \rightarrow$ arrondi à 1,1

$1,09 \rightarrow$ arrondi à 1,1

Annexe A

Valeurs limites et objectif de qualité des données dans le domaine de la qualité de l'air pour l'Union européenne

Les incertitudes de mesure maximales à ne pas dépasser au niveau des valeurs limites sont imposées dans les Directives européennes. Elles sont exprimées en valeurs relatives, en pourcentage de la valeur limite considérée et sont récapitulées dans le tableau qui suit.

Les Directives européennes désignant ces valeurs comme des « incertitudes ou exactitudes pour un intervalle de fiabilité de 95% », il est admis que ces seuils sont à considérer comme des incertitudes élargies avec un coefficient d'élargissement égal à 2.

Polluant	Période de moyennage	Valeur limite ⁽¹⁾ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour CO)	Objectif de Qualité des Données (dans la région de la valeur limite considérée)
SO ₂ ⁽²⁾	1 h (à partir de la donnée ¼ horaire)	350	± 15%
	24 h (à partir de la moyenne horaire)	125	
	Année civile & hiver (à partir de la moyenne horaire)	20	
NO ₂ ⁽²⁾	1 h (à partir de la donnée ¼ horaire)	200	± 15%
	Année civile (à partir de la moyenne horaire)	40	
NO ₂	Année civile	40	± 25% ⁽⁴⁾
NO _x	Année civile (à partir de la moyenne horaire)	30 ⁽³⁾	± 15%
CO	8 h glissant (à partir de la moyenne horaire)	10	± 15%
O ₃	1 h (seuil d'information, à partir de la donnée ¼ horaire)	180	± 15% ⁽⁵⁾
	1 h (seuil d'alerte, à partir de la donnée ¼ horaire, pendant 3h consécutives)	240	
	8 h glissant (Protection de la santé, à partir de la moyenne horaire)	120	
C ₆ H ₆	Année civile	5	± 30% ⁽⁴⁾

(1) : Le volume est ramené à une température de 293 K et à une pression de 101,3 kPa

(2) : Pour SO₂ et NO₂, il est à noter l'existence d'un seuil d'alerte à ne pas excéder sur 3 heures consécutives, respectivement de 500 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et 400 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

(3) : Expression en équivalent de NO₂

(4) : Dans le cas des mesurages manuels par la méthode indicative des tubes à diffusion

(5) : Dans le cas de mesurages conjoints en O₃ et NO/NO₂, un objectif de qualité des données de ± 15% pour les mesurages fixes en continu en NO et NO₂ est requis.

Annexe B

Lecture d'un certificat d'étalonnage

B.1. Etalonnage

L'étalonnage est l'ensemble des opérations établissant, dans des conditions spécifiées, la relation entre les valeurs de la grandeur indiquées par un appareil de mesure (ou un système de mesure, ou les valeurs représentées par un mesurage matérialisé ou par un matériau de référence), et les valeurs correspondantes de la grandeur réalisées par des étalons (VIM 6.11)

Le résultat d'un étalonnage peut être consigné dans un document appelé certificat d'étalonnage ou rapport d'étalonnage (VIM 6.11 note 3)

B.2. Contenu du certificat

Le certificat contient les renseignements suivants :

- Renseignements administratifs
 - Identification du laboratoire
 - Titre du document
 - Numéro d'identification du document
 - Date de l'étalonnage
 - Identification de l'instrument
 - Nombre de pages du document
 - Nom(s), titre(s) et signature(s) du ou des responsable(s) technique du laboratoire.
- Informations techniques
 - Méthode d'étalonnage
 - Étalon(s) utilisé(s)
 - Conditions d'étalonnage
 - Déroulement des opérations
- Résultats et incertitudes
- Annexes
- Graphiques, formules de lissage, historique des résultats d'étalonnage antérieurs

B.3. Exploitation du certificat

A partir d'un mesurage individuel x ou d'une moyenne de n mesurages, réalisés dans des conditions de répétabilité, l'utilisateur pourra calculer une valeur corrigée du résultat de mesurage :

$$y = \bar{x} + C \quad \text{ou} \quad y = a \times \bar{x}$$

Alors, l'incertitude de mesure s'exprime par :

$$u^2(y) = u^2(\bar{x}) + u^2(C) \quad \text{ou} \quad \frac{u^2(y)}{y^2} = \frac{u^2(\bar{x})}{\bar{x}^2} + \frac{u^2(a)}{a^2}$$

La composante $u^2(C)$ ou $\frac{u^2(a)}{a^2}$ est fournie par le laboratoire d'étalonnage.

L'utilisateur doit évaluer la composante $u^2(\bar{x})$ en tenant compte de :

- la stabilité du processus de mesurage et la répétabilité de l'appareil,
- du nombre de points de mesure,
- des conditions d'installation de l'appareil,
- de l'incertitude de l'appareil associé s'il est différent de celui utilisé pour l'étalonnage,
- de la dérive entre deux étalonnages,
- etc

Annexe C

Mode d'évaluation de l'incertitude-type et choix de la loi de distribution

Composante	Distribution à priori	Écart-type
Incertitude d'étalonnage - avant le 1.1.1992 : $U = 3 \cdot u_c$ - après le 1.1.1992 : $U = 2 \cdot u_c$	Convention	$\frac{U}{3}$
	Convention	$\frac{U}{2}$
Résolution d'un indicateur numérique : b	Uniforme	$\frac{b}{2\sqrt{3}}$
Hystérésis : différence maximum entre indications obtenues par valeurs croissantes et décroissantes : b	Uniforme	$\frac{b}{2\sqrt{3}}$
Dérive (3 cas possibles) : - tendance pouvant être modélisée - pas de tendance précise - dérive entre 2 étalonnages égale à a	Application d'une correction	Incertitude sur la correction
	Reproductibilité	Méthode type A
	Uniforme	$\frac{a}{\sqrt{3}}$
Grandeurs d'influence variant entre 2 extremums $\pm a$ de façon sensiblement sinusoïdale (ex. : régulation de température d'un local)	Dérivée d'arc sinus	$\frac{a}{\sqrt{2}}$
Instrument conforme à une classe définie par $\pm a$	Uniforme	$\frac{a}{\sqrt{3}}$

GUIDE PRATIQUE D'UTILISATION

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

**Partie 2 : Estimation des incertitudes sur les mesures
automatiques de SO₂, NO, NO_x, NO₂, O₃ et CO réalisés sur site**

Projet du 22/11/2005

Version 4

Ce document comporte XXX pages (hors couverture).

NOVEMBRE 2005

Table des matières

1. DEFINITIONS _____	3
2. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ELARGIE SUR UNE MESURE ¼ HORAIRE _____	6
3. CAS PARTICULIER DE LA MESURE DE LA CONCENTRATION MASSIQUE QUART-HORAIRE DU DIOXYDE D'AZOTE (NO ₂) _____	34
4. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ELARGIE ASSOCIEE A UNE CONCENTRATION MOYENNE TEMPORELLE _____	41
5. VERIFICATION DE LA COHERENCE DU CALCUL D'INCERTITUDE _____	46
<i>ANNEXE A EXEMPLE DE REGLE D'EXTRAPOLATION DES CARACTERISTIQUES DE PERFORMANCE</i> _____	<i>47</i>
<i>ANNEXE B ERREUR MAXIMALE TOLEREE</i> _____	<i>48</i>

Introduction

La partie 2 du guide, relative à l'estimation des incertitudes sur les mesures automatiques de SO₂, NO, NO_x, NO₂, O₃ et CO réalisées sur site, présente la procédure d'estimation de l'incertitude associée à un résultat de mesure d'un analyseur automatique, à l'aide d'un budget d'incertitude.

NOTE Les mesurages des concentrations en SO₂, NO, NO₂, NO_x, O₃ et CO sont effectués en appliquant les méthodes de référence décrites dans les normes européennes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626.

Le budget d'incertitude permet :

- de qualifier l'analyseur associé à sa ligne de prélèvement, en vue de montrer que le système de mesure a les performances requises pour mesurer avec une incertitude inférieure à celle exigée dans les Directives européennes,
- d'estimer l'incertitude de mesurage à une concentration spécifique sur un site particulier.

Le budget d'incertitude est établi sur la base des caractéristiques de performance de l'analyseur et des caractéristiques environnementales du site sur lequel il est installé (conditions ambiantes, composition de la matrice), qui ont une influence sur l'incertitude la mesure. Ces paramètres, sont pour certains déterminés lors de l'évaluation du modèle de l'analyseur en laboratoire et sur site par un organisme désigné, à la demande du fabricant, et pour d'autres sont fournis ou peuvent être déterminés par l'utilisateur (cf. § 2.5.15).

1. Définitions

1.1. Appareil de mesure (à affichage) analogique

Appareil de mesure pour lequel le signal de sortie ou l'affichage est une fonction continue du mesurande ou du signal d'entrée.

NOTE Ce terme se rattache à la forme de présentation des signaux de sortie ou de l'affichage, non au principe de fonctionnement de l'instrument.

1.2. Appareil de mesure (à affichage) numérique

Appareil de mesure qui fournit un signal de sortie ou un affichage sous forme numérique.

NOTE Ce terme se rattache à la forme de présentation des signaux de sortie ou de l'affichage, non au principe de fonctionnement de l'instrument.

1.3. Conditions de référence

Conditions d'utilisation prescrites pour les essais de fonctionnement d'un instrument de mesure ou pour l'intercomparaison de résultats de mesures.

NOTE Les conditions de référence comprennent généralement des valeurs de référence ou des étendues de référence pour les grandeurs d'influence affectant l'instrument de mesure.

1.4. Dérive

Variation lente d'une caractéristique métrologique d'un instrument de mesure.

1.5. Dérive à long terme

Différence des lectures au zéro et en concentration sur une période de temps déterminée (par exemple, la période de fonctionnement sans intervention).

1.6. Ecart de linéarité

Capacité d'une méthode à donner une réponse proportionnelle à la concentration mesurée, ou plus généralement à la quantité de polluant à doser.

1.7. Erreur de moyennage

Ecart entre la réponse moyenne fournie par l'analyseur pour des variations à court terme de la concentration de l'air prélevé, plus rapides que le processus de mesurage, et la réponse fournie par l'analyseur pour une concentration constante de l'air prélevé, de niveau équivalent à la moyenne des variations.

1.8. Erreur maximale tolérée (d'un instrument de mesure)

Valeurs extrêmes d'une erreur tolérées par les spécifications, règlements, etc... pour un instrument de mesure donné.

1.9. Etalonnage

Ensemble des opérations établissant, dans des conditions spécifiées, la relation entre les valeurs de la grandeur indiquées par un appareil de mesure ou un système de mesure, ou les valeurs représentées par une mesure matérialisée ou par un matériau de référence, et les valeurs correspondantes de la grandeur réalisées par des étalons.

NOTE1 Le résultat d'un étalonnage permet soit d'attribuer aux indications les valeurs correspondantes du mesurande, soit de déterminer les corrections à appliquer aux indications.

NOTE 2 Un étalonnage peut aussi servir à déterminer d'autres propriétés métrologiques telles que les effets de grandeurs d'influence.

NOTE 3 Le résultat d'un étalonnage peut être consigné dans un document appelé certificat d'étalonnage ou rapport d'étalonnage.

1.10. Facteur d'élargissement

Facteur numérique utilisé comme multiplicateur de l'incertitude-type composée pour obtenir l'incertitude élargie.

NOTE Un facteur d'élargissement k a sa valeur typiquement comprise entre 2 et 3.

1.11. Gaz de zéro

Gaz ou mélange de gaz utilisé pour régler ou contrôler le point zéro de l'analyseur.

1.12. Gaz de point échelle

Gaz ou mélange de gaz utilisé pour régler ou contrôler un point spécifique de l'analyseur.

1.13. Indication d'un instrument de mesure

Valeur d'une grandeur fournie par un instrument de mesure

NOTE 1 La valeur lue sur le dispositif d'affichage peut être appelée indication directe : elle doit être multipliée par la constante de l'instrument pour obtenir l'indication.

NOTE 2 La grandeur peut être le mesurande, un signal de mesure ou une autre grandeur utilisée pour calculer la valeur du mesurande.

NOTE 3 Pour une mesure matérialisée, l'indication est la valeur qui lui est assignée.

1.14. Interférent

Composant de l'air prélevé, à l'exclusion du constituant mesuré, qui affecte le signal de sortie.

1.15. Justesse

Aptitude d'un instrument de mesure à donner des indications exemptes d'erreur systématique.

1.16. Ligne de prélèvement

Tube par lequel l'air ambiant est prélevé (hors tête de prélèvement).

1.17. Réglage

Ajustage utilisant uniquement les moyens mis à la disposition de l'utilisateur.

1.18. Rendement du four de conversion

Taux de conversion en NO du NO₂ présent dans le gaz prélevé, exprimé en pourcentage

1.19. Répétabilité (à zéro et au point d'échelle)

Etroitesse de l'accord entre les résultats des mesurages successifs du même mesurande, mesurages effectués dans la totalité des mêmes conditions de mesure

- NOTE
1. Ces conditions sont appelées conditions de répétabilité.
 2. Les conditions de répétabilité comprennent :
 - même mode opératoire,
 - même observateur,
 - même instrument de mesure utilisé dans les mêmes conditions,
 - même lieu,
 - répétition durant une courte période de temps (hors exigences spécifiées par le constructeur).
 3. La répétabilité peut s'exprimer quantitativement à l'aide des caractéristiques de dispersion des résultats.

1.20. Reproductibilité sur site

Etroitesse de l'accord entre les résultats de mesurage fournis par deux analyseurs de façon simultanée dans l'air ambiant et dans les mêmes conditions de mesurage.

- NOTE
- Ces conditions sont appelées conditions de reproductibilité sur site et incluent :
- le même mode opératoire de mesure,
 - deux analyseurs identiques, utilisés dans les mêmes conditions,
 - la même station de mesure pour les essais,

- une période de fonctionnement sans intervention (hors exigences de maintenance spécifiées par le fabricant).

1.21. Résolution (d'un dispositif afficheur)

La plus petite différence d'indication d'un dispositif afficheur qui peut être perçue de manière significative.

NOTE 1 Pour un dispositif afficheur numérique, différence d'indication qui correspond au changement d'une unité du chiffre le moins significatif.

NOTE 2 Ce concept s'applique aussi à un dispositif enregistreur.

1.22. Résultat brut

Résultat d'un mesurage avant correction de l'erreur systématique.

1.23. Résultat corrigé

Résultat d'un mesurage après correction de l'erreur systématique.

2. Estimation de l'incertitude élargie sur une mesure ¼ horaire

2.1. Description de la méthode de mesure

Périodiquement, l'utilisateur règle ses analyseurs automatiques au zéro et au point d'échelle.

Après réglage, les analyseurs automatiques sont connectés sur l'air ambiant en mettant en œuvre une ligne de prélèvement afin de mesurer en continu les concentrations des polluants présents dans l'air ambiant.

Les lectures fournies par les analyseurs automatiques sont des lectures instantanées moyennées et la moyenne obtenue est multipliée par un facteur de conversion, ce qui conduit à une concentration massique arrondie.

NOTE Les unités figurant sur les analyseurs sont habituellement en ppb ou en ppm, ce qui correspond respectivement aux unités légales nmol/mol et $\mu\text{mol/mol}$, utilisées dans l'ensemble du document.

2.2. Définition du mesurande

Le mesurande est une concentration massique en SO_2 , NO, NO_2 , NO_x , O_3 ou CO déterminée sur n'importe quel site avec n'importe lequel des analyseurs, en tête de ligne de prélèvement, intégrée sur un pas de temps choisi par l'utilisateur en tenant compte de :

- la conversion des valeurs analogiques en valeurs numériques le cas échéant,
- l'application du facteur de conversion (nmol/mol en $\mu\text{g/m}^3$ et $\mu\text{mol/mol}$ en mg/m^3) et de l'arrondi,
- la transmission des données au poste central,
- la gamme de mesure couramment utilisée.

Dans le cas des réseaux de surveillance de la qualité de l'air, le pas de temps choisi pour moyenniser les valeurs instantanées est le **quart-horaire** ; dans la suite du document, l'établissement du budget d'incertitudes est établi sur la base de ce pas de temps. Pour l'utilisation de tout autre pas de temps, il

conviendra d'adapter les calculs. Les **gammes de mesures** couramment utilisées pour les appareils de station sont données dans le tableau ci-après.

Mesurande	Gamme de mesure couramment utilisée
SO ₂	0-1000 nmol/mol
NO	0-5000 nmol/mol
NO ₂	0-5000 nmol/mol
NO _x	0-5000 nmol/mol
O ₃	0-500 nmol/mol
CO	0-50 µmol/mol

Le mesurande correspond à une concentration massique quart-horaire (au niveau du poste central) exprimée en µg/m³ pour les composés SO₂, NO, NO₂, NO_x et O₃ et en mg/m³ pour le composé CO (conditions standards : 20°C et 101,3 kPa).

2.3. Analyse du processus de mesure

2.3.1. Méthode des « 5 M » - recherche des causes d'erreurs

Cette méthode décrite dans la partie 1, permet, à partir d'une très bonne connaissance du processus de mesurage, de répertorier toutes les causes possibles d'incertitude.

Les grandeurs ayant une influence sur la mesure des concentrations volumique et massique quart-horaire sont détaillées dans les paragraphes ci-après, puis résumées dans un diagramme des « 5M ».

2.3.2. Les moyens

Le terme « moyens » regroupe les éléments suivants :

— La ligne de prélèvement et le filtre

Si des pertes dans la ligne de prélèvement sont détectées, et si elles ne sont pas éliminées, la teneur du composé mesuré est égale à la teneur donnée par l'analyseur à laquelle sont ajoutées les corrections pour compenser ces pertes, qui peuvent être dues à une absorption du composé mesuré dans la ligne de prélèvement, par exemple en cas de condensation de l'humidité résiduelle dans la ligne. Elles peuvent aussi être dues à des transformations/réactions du mesurande dans le système de prélèvement.

NOTE Il n'est pas pris en compte l'impact de la tête de prélèvement mais celle-ci peut avoir une influence sur la concentration du fait, par exemple, de phénomènes d'adsorption.

— L'analyseur

Les caractéristiques métrologiques de l'analyseur utilisé (linéarité, dérive, répétabilité de la mesure...) interviennent dans le calcul de l'incertitude associée au résultat de mesure.

Il faut également prendre en compte l'écart éventuel entre l'indication de l'analyseur selon que le gaz est injecté à l'entrée "mesure" (aussi appelée port d'échantillonnage ou voie d'échantillonnage) ou à l'entrée "gaz pour étalonnage" (entrée "zéro", entrée "étalon" ou "span"), si ces dernières sont utilisées pour le réglage de l'analyseur.

NOTE Dans la plupart des cas, la même entrée est utilisée pour le réglage de l'analyseur et pour la mesure.

— Etalons

L'incertitude liée aux étalons doit être prise en compte lors du réglage de l'analyseur.

— Système d'acquisition et chaîne de transmission

La concentration mesurée est transmise à un système d'acquisition pouvant être équipé d'une carte convertisseur analogique/digital.

L'incertitude liée au système d'acquisition dépend de la résolution de celui-ci et de sa justesse.

2.3.3. La méthode

La méthode de mesure implique le réglage de l'analyseur en 2 points (à zéro et au point échelle), le calcul de la moyenne des valeurs instantanées des concentrations volumiques, la conversion des concentrations volumiques en concentrations massiques (nmol/mol en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et $\mu\text{mol}/\text{mol}$ en mg/m^3) et l'arrondissement des concentrations massiques.

2.3.4. Le milieu

Les conditions d'environnement du site sur lequel l'analyseur est placé doivent être prises en compte, car elles peuvent avoir une influence sur la réponse de l'appareil si elles varient au cours de la période de mesure et prennent des valeurs différentes de celles qu'ils avaient lors du réglage de l'analyseur : il s'agit de grandeurs physiques auxquelles peuvent être sensibles les analyseurs.

Les principales grandeurs physiques d'influence sont : la tension d'alimentation, la pression et la température environnantes.

L'influence due aux variations de la pression environnante sur la réponse de l'appareil peut être négligée, car elle est déjà prise en compte dans la grandeur d'influence notée « pression du gaz » référencée dans le paragraphe qui suit.

2.3.5. La matière (air)

Les caractéristiques de l'air prélevé doivent être prises en compte, car elles peuvent avoir une influence sur la réponse de l'appareil : il s'agit de la composition de l'air et de ses caractéristiques physiques auxquelles peuvent être sensibles les analyseurs. Les principales grandeurs d'influence sont :

- les interférents chimiques, dont la nature varie selon le principe de mesure et donc selon le composé mesuré,
- les grandeurs d'influence physiques telles que la température, la pression et l'hygrométrie du gaz.

2.3.6. La main d'œuvre

L'opérateur a une influence sur le réglage de l'analyseur (minutie, respect des procédures, maintenance...).

Cette influence est déjà prise en compte dans les valeurs de certaines caractéristiques de performance, du fait de la mise en œuvre d'essais pour les déterminer tels que les essais de dérive, de reproductibilité...

2.3.7. Synthèse

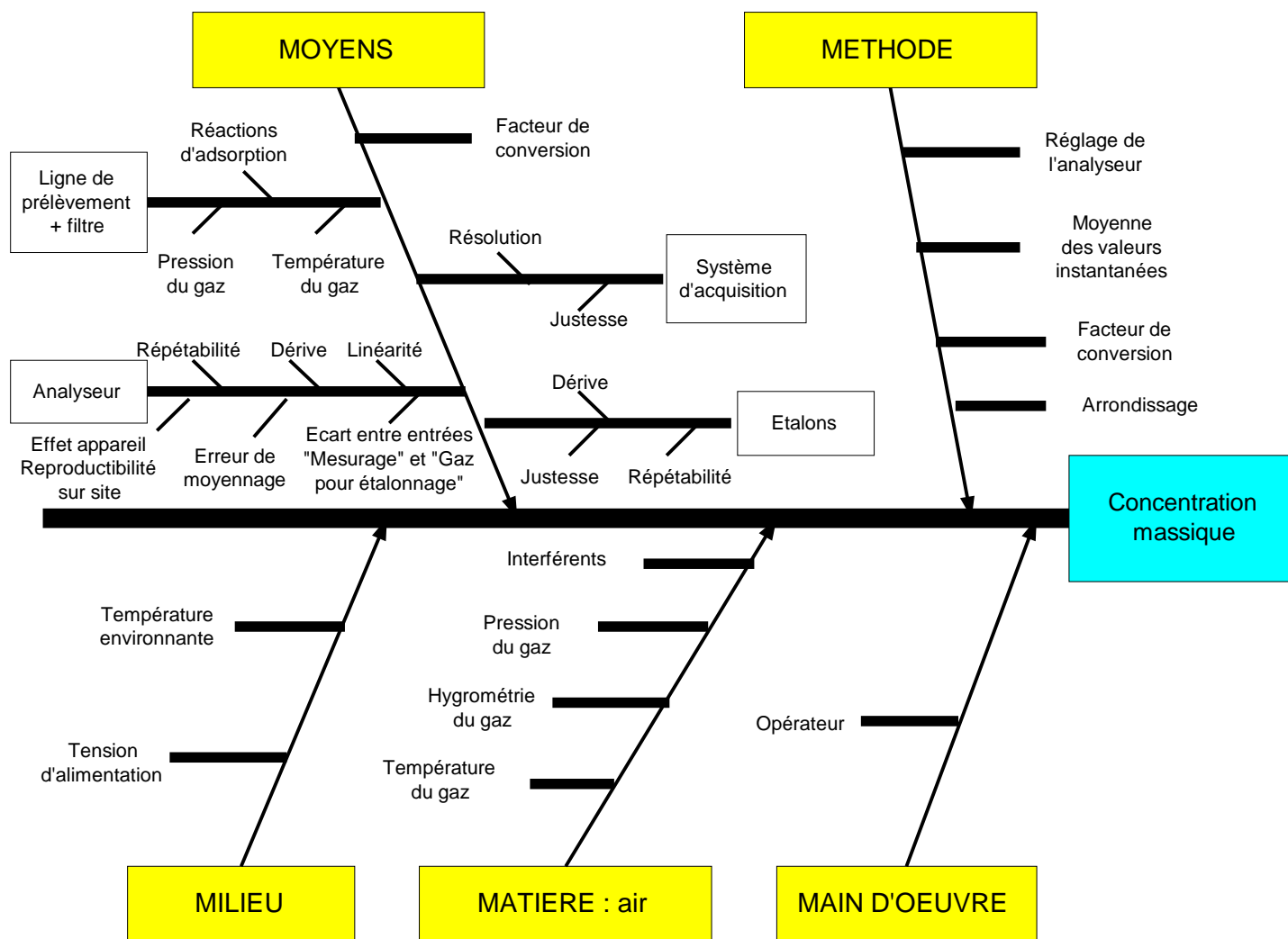


Figure 3 : Application de la méthode des « 5M » au processus de mesure du CO, NO, NO_x, SO₂ et O₃

2.4. Modèle mathématique

2.4.1. Expression de la concentration volumique quart-horaire $C_{Vol,QH}$ (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$)

D'après la méthode mise en œuvre et décrite au paragraphe 2.1., le modèle mathématique conduisant à la concentration volumique quart-horaire $C_{Vol,QH}$ est le suivant :

$$C_{Vol,QH} = C_{QH\ brute} + \sum Corrections \quad (1)$$

Avec :

- $C_{Vol,QH}$ la concentration volumique **quart-horaire** en SO_2 , NO, NO_x , O_3 ou CO mesurée en tête de ligne de prélèvement (en nmol/mol pour les composés SO_2 , NO, NO_x et O_3 et en $\mu\text{mol/mol}$ pour le composé CO),
- $C_{QH\ brute}$ la concentration volumique quart-horaire moyennée non corrigée (en nmol/mol pour les composés SO_2 , NO, NO_x et O_3 et en $\mu\text{mol/mol}$ pour le composé CO), dont l'expression figure en (2),
- $\sum Corrections$ la somme des corrections (en nmol/mol pour les composés SO_2 , NO, NO_x et O_3 et en $\mu\text{mol/mol}$ pour le composé CO), dont l'expression figure en (3).

La concentration volumique quart-horaire moyennée non corrigée a pour expression :

$$C_{QH\ brute} = C_0 + \left(\frac{C - C_0}{L - L_0} \right) \times (L_{Vol,QH} - L_0) \quad (2)$$

Avec :

- C_0 la concentration du gaz de zéro utilisé pour le réglage de l'analyseur (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),
- C la concentration du gaz de point échelle utilisé pour le réglage de l'analyseur (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),
- L_0 la lecture obtenue pour le gaz de zéro (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),
- L la lecture obtenue pour le gaz de point échelle (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),
- $L_{Vol,QH}$ la lecture de la concentration volumique quart-horaire obtenue pour le composé considéré (SO_2 , NO, NO_x , O_3 ou CO dans l'air ambiant) (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$).

Note Après réglage de l'appareil, on peut considérer que L et L_0 sont respectivement égaux à C et C_0 , avec $C_0 = L_0 = 0$, ce qui conduit quantitativement à $C_{QH\ brute} = L_{Vol,QH}$. L'expression (2) peut donc se simplifier. Cependant, l'équation complète doit être considérée pour l'évaluation des incertitudes.

La somme des corrections peut être décomposée de la façon suivante :

$$\sum Corrections = C_{Analyseur} + C_{Ligne\ de\ prélèvement} + C_{Système\ d'acquisition} + C_{Milieu} + C_{Matière} \quad (3)$$

Les corrections, propres à chaque appareil, doivent être évaluées. Dans certains cas, la valeur de la correction peut être nulle. Par exemple, les paramètres d'influence (facteurs d'environnement et interférents) pouvant croître ou décroître au cours de la période de mesure, il est alors considéré qu'en moyenne la

correction est nulle. Que la valeur de la correction soit nulle ou non, l'incertitude associée à la valeur de la correction doit être prise en compte dans le calcul de l'incertitude élargie.

NOTE 1 De par son expression, $C_{QH\text{brute}}$ intègre la correction liée aux étalons.

NOTE 2 Si les corrections ne sont pas appliquées au résultat de mesure, l'incertitude élargie associée au résultat de mesure est augmentée de la valeur des corrections (ceci est applicable pour toute correction non nulle qui n'est pas effectuée).

Chacun des membres de l'équation est déterminé au paragraphe 2.5.

2.4.2. Expression de la concentration massique quart-horaire $C_{Mass,QH}$ (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ou en mg/m^3)

La concentration volumique quart-horaire $C_{Vol,QH}$ est convertie en concentration massique quart-horaire $C_{Mass,QH}$ en multipliant la première par un facteur de conversion $F_{conversion}$ selon l'équation :

$$C_{Mass,QH} = C_{Vol,QH} \times F_{Conversion} \quad (4)$$

Avec :

- $C_{Mass,QH}$ la concentration massique **quart-horaire** en SO_2 , NO , NO_x , O_3 ou CO (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les composés SO_2 , NO , NO_x et O_3 et en mg/m^3 pour le composé CO),
- $C_{Vol,QH}$ la concentration volumique **quart-horaire** en SO_2 , NO , NO_x , O_3 ou CO (en nmol/mol pour les composés SO_2 , NO , NO_x et O_3 et en $\mu\text{mol}/\text{mol}$ pour le composé CO),
- $F_{Conversion}$ le facteur de conversion permettant d'exprimer la concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ à partir de nmol/mol ou en mg/m^3 à partir de $\mu\text{mol}/\text{mol}$.

La concentration massique quart-horaire $C_{Mass,QH}$ est ensuite arrondie selon les règles définies dans la partie 1 (§ 3.3.6.).

2.5. Evaluation des incertitudes-types

Lorsque l'évaluation des analyseurs est réalisée conformément aux prescriptions des normes européennes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626, les essais pour la détermination des caractéristiques de performance, sont réalisés :

- à différents niveaux de concentration de la gamme étudiée pour le test de linéarité,
- à deux niveaux de concentration pour les autres caractéristiques métrologiques et pour la sensibilité aux grandeurs d'influence physiques et chimiques : à zéro, et à environ 80% de la gamme d'évaluation ou au niveau de la valeur limite horaire selon les caractéristiques métrologiques et les grandeurs d'influence considérées.

Les normes citées ci-dessus indiquent que les caractéristiques de performance doivent être déterminées dans le cadre d'une approbation de type, par des laboratoires accrédités.

Si l'incertitude est évaluée à un niveau de concentration différent de celui appliqué pour déterminer les caractéristiques de performance, une extrapolation ou adaptation des caractéristiques de performance, à l'exception de l'écart de linéarité, doit être effectuée. En effet, les valeurs des caractéristiques de performance dépendent du niveau de concentration auxquelles elles sont déterminées. En l'absence de données très précises sur la manière dont ces caractéristiques évoluent dans le domaine de mesure, il est habituellement considéré que celles-ci varient proportionnellement à la concentration mesurée au moins dans un intervalle restreint du domaine autour de la concentration de test utilisée lors de l'évaluation.

Un exemple de règle d'extrapolation définie dans le cadre de la certification des analyseurs d'air à l'émission de sources fixes est donné en annexe A.

2.5.1. Incertitude-type due aux gaz pour étalonnage $u(C)$ et $u(C_0)$ (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$)

L'incertitude-type due à chaque gaz pour étalonnage, $u(C)$ ou $u(C_0)$, est liée à l'incertitude élargie sur la concentration du gaz pour étalonnage donnée par le certificat d'étalonnage, par le constat de vérification, ou dans le cas de l'air zéro par un postulat, et à la dérive de la concentration du gaz entre deux étalonnages, ce qui conduit à une incertitude-type due aux étalons de :

$$u(C_{\text{Etalon}}) = \sqrt{\left(\frac{U(\text{Etalon})}{2}\right)^2 + (u_D)^2} \quad (5)$$

Avec :

- $u(C_{\text{Etalon}})$ l'incertitude-type due au gaz pour étalonnage, $u(C)$ ou $u(C_0)$ (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$)
- $U(\text{Etalon})$ l'incertitude élargie du gaz pour étalonnage donnée sur le certificat d'étalonnage, sur le constat de vérification ou définie par un postulat (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$)
- u_D l'incertitude-type liée à la dérive de la concentration du gaz d'étalonnage entre deux étalonnages de ce gaz (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$)

Concernant l'évaluation de la dérive, la valeur peut être égale :

- Soit à une erreur maximale tolérée choisie par l'utilisateur ; par exemple si l'utilisateur se fixe comme dérive maximale, 3% de la concentration précédente pour le point d'échelle, l'incertitude liée à la dérive de la concentration du gaz pour étalonnage sera calculée de la façon suivante : $u_D = \frac{0,03 \times C_{\text{Etalon}}}{\sqrt{3}}$.
- Soit à une valeur fixée sur la base des résultats des essais effectués par l'utilisateur (valeur réelle de dérive constatée) ; l'incertitude-type pourra être alors prise égale, par exemple, à la moyenne des écarts ou à l'écart maximum entre deux résultats d'étalonnage consécutifs.

2.5.2. Incertitude-type sur les lectures des étalons $u(L)$ et $u(L_0)$ (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$)

Il est considéré que l'incertitude de lecture est liée à la résolution et à la répétabilité de l'analyseur.

L'écart-type de répétabilité est calculé, lors de l'évaluation de l'analyseur, à partir des résultats des répétitions de la mesure généralement à deux niveaux de concentration (les normes NF EN 14211, 14212, 14625 et 14626 prévoient d'évaluer l'écart-type de répétabilité à 0 % et à la valeur limite horaire).

- A zéro, l'incertitude-type sur la lecture $u(L_0)$ est la suivante :

$$u(L_0) = \sqrt{s_{rz}^2} = \sqrt{\left(\frac{\sum (x_{iz} - \bar{x}_z)^2}{n-1}\right)^2} \quad (6)$$

Avec :

- $u(L_0)$ l'incertitude-type sur la lecture du gaz de zéro (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),
- s_{rz} l'écart-type de répétabilité à zéro (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),
- x_{iz} la $i^{\text{ème}}$ mesure au point zéro (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),

- \bar{x}_z la valeur moyenne des n mesures au point zéro effectuées lors de l'évaluation de la répétabilité de l'analyseur (en nmol/mol ou en μ mol/mol).

NOTE Quand l'écart-type de répétabilité est inférieur à l'incertitude liée à la résolution, alors c'est cette dernière qui est prise en compte. Dans ce cas :

$$u(L_0) = \left(\frac{R\acute{e}s}{2\sqrt{3}} \right)$$

Avec : $R\acute{e}s$ la résolution de l'analyseur (en nmol/mol ou en μ mol/mol).

- Au point échelle, l'incertitude-type sur la lecture $u(L)$ est calculée selon l'équation suivante :

$$u(L) = \sqrt{\left(s_{rG} \times \frac{C}{C_G} \right)^2} = \sqrt{\left(\frac{\sum (x_{iG} - \bar{x}_G)^2}{n-1} \times \frac{C}{C_G} \right)^2} \quad (7)$$

Avec :

- $u(L)$ l'incertitude-type sur la lecture du gaz de point d'échelle (en nmol/mol ou en μ mol/mol),
- s_{rG} l'écart-type de répétabilité au point d'échelle (concentration C_G) (en nmol/mol ou en μ mol/mol),
- C_G la concentration du gaz de point d'échelle utilisé pour l'évaluation de l'analyseur (en nmol/mol ou en μ mol/mol),
- C la concentration du gaz de point échelle utilisé pour le réglage de l'analyseur (en nmol/mol ou en μ mol/mol),
- x_{iG} la $i^{\text{ième}}$ mesure au point d'échelle (en nmol/mol ou en μ mol/mol),
- \bar{x}_G la valeur moyenne des n mesures à la concentration C_G effectuées lors de l'évaluation de la répétabilité de l'analyseur (en nmol/mol ou en μ mol/mol).

NOTE Quand l'écart-type de répétabilité est inférieur à l'incertitude liée à la résolution, alors c'est cette dernière qui est prise en compte. Dans ce cas :

$$u(L) = \left(\frac{R\acute{e}s}{2\sqrt{3}} \right)$$

Avec : $R\acute{e}s$ la résolution de l'analyseur (en nmol/mol ou en μ mol/mol).

2.5.3. Incertitude-type sur la lecture volumique effectuée en air ambiant $u(L_{Vol,QH})$ (en nmol/mol ou en μ mol/mol)

L'incertitude de lecture du point de mesure $u(L_{Vol,QH})$ est calculée de façon analogue à l'incertitude associée à la lecture du gaz de point d'échelle (paragraphe 2.5.2.).

$$u(L_{Vol,QH}) = \sqrt{\left(s_{rG} \times \frac{L_{Vol,QH}}{C_G} \right)^2} = \sqrt{\left(\frac{\sum (x_{iG} - \bar{x}_G)^2}{n-1} \times \frac{L_{Vol,QH}}{C_G} \right)^2} \quad (8)$$

Avec :

- $u(L_{Vol,QH})$ l'incertitude-type sur la lecture à la concentration $C_{Vol,QH}$ (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),
- s_{rG} l'écart-type de répétabilité au point d'échelle (concentration C_G) (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),
- C_G la concentration du gaz de point d'échelle utilisé pour l'évaluation de l'analyseur (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),
- $L_{Vol,QH}$ la lecture de la concentration volumique quart-horaire (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),
- x_{iG} la $i^{\text{ème}}$ mesure au point d'échelle (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),
- \bar{x}_G la valeur moyenne des n mesures au niveau C_G effectuées lors de l'évaluation de l'analyseur (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$).

2.5.4. Incertitude-type de linéarité $u(C_{Linéarité})$ (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$)

En général, la linéarité de l'appareil est contrôlée par injection de gaz pour étalonnage à différents niveaux de concentrations (y compris au niveau 0) répartis sur la gamme de mesure de l'analyseur, après réglage de l'analyseur.

Les normes européennes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626 définissent l'écart de linéarité comme le résidu maximum entre les teneurs données par la droite de régression linéaire [teneurs mesurées – teneurs générées] et les teneurs lues.

Or, en utilisation habituelle, l'équation de cette droite de régression linéaire ne sert pas à corriger les valeurs mesurées. Calculer l'incertitude-type liée à l'écart de linéarité sur la base de ce résidu risque donc de minimiser sa valeur.

Il est donc préférable de calculer l'incertitude-type liée à l'écart de linéarité en prenant comme résidu maximum $X_{lin,max}$, l'écart maximum relatif entre la teneur mesurée et la teneur de référence, obtenu pour les niveaux de concentrations de tests autres que zéro. L'écart $X_{lin,max}$ sera donc exprimé en % de la concentration à laquelle il a été mesuré.

Il est considéré qu'il y a une probabilité égale que l'écart de linéarité soit égal à une valeur de l'intervalle défini par $[-X_{lin,max} ; +X_{lin,max}]$. Il est donc appliqué une loi uniforme : l'écart maximum relatif est alors divisé

par $\sqrt{3}$ pour calculer l'incertitude-type due à la linéarité $u(C_{Linéarité})$, ce qui conduit à :

$$u(C_{Linéarité}) = \frac{X_{lin,max}}{\sqrt{3}} \times \frac{C_{Vol,QH}}{100} \text{ où l'écart de linéarité } X_{lin,max} \text{ est exprimé en \% de la concentration mesurée lors du test de linéarité} \quad (9)$$

Avec :

- $u(C_{Linéarité})$ l'incertitude-type liée à la linéarité (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),
- $X_{lin,max}$ l'écart relatif maximum entre la teneur mesurée et la teneur de référence (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),
- $C_{Vol,QH}$ la concentration volumique quart-horaire (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$).

Si la concentration quart-horaire est nulle, alors il conviendra de prendre en compte dans le budget d'incertitude le résidu à zéro $X_{lin,z}$, et dans ce cas l'incertitude-type due à la linéarité $u(C_{Linéarité})$ sera

$$u(C_{Linéarité}) = \frac{X_{lin,z}}{\sqrt{3}}$$

2.5.5. Incertitude-type due à l'écart entre entrée "mesure" et entrée "gaz pour étalonnage" $u(C_{Entrées "Mesure" / "Gaz pour étalonnage"})$ (en nmol/mol ou en μ mol/mol)

Cette incertitude-type est évaluée en injectant un gaz de point échelle par l'entrée « mesure » et par l'entrée « gaz pour étalonnage ».

L'incertitude-type due à l'écart entre les entrées "mesure" et "gaz pour étalonnage" $u(C_{Entrées Mesure / Gaz pour étalonnage})$ est calculée de la façon suivante, en utilisant une loi uniforme :

$$u(C_{Entrées "Mesure" / "Gaz pour étalonnage"}) = \frac{|\bar{L}_{Mesure} - \bar{L}_{Gaz\ pour\ étalonnage}| \times \frac{C_{Vol,QH}}{C_G}}{\sqrt{3}} \quad (10)$$

Avec :

- $u(C_{Entrées "Mesure" / "Gaz pour étalonnage"})$ l'incertitude-type due à l'écart entre les entrées "mesure" et "gaz pour étalonnage" (en nmol/mol ou en μ mol/mol),
- \bar{L}_{Mesure} la lecture moyenne obtenue lors de l'évaluation de l'appareil par injection du gaz de point échelle au niveau de l'entrée « Mesure » (en nmol/mol ou en μ mol/mol),
- $\bar{L}_{Gaz\ pour\ étalonnage}$ la lecture moyenne obtenue lors de l'évaluation de l'appareil par injection du gaz de point échelle au niveau de l'entrée « Gaz pour étalonnage » (en nmol/mol ou en μ mol/mol),
- C_G la concentration du gaz de point échelle utilisé lors de l'évaluation (en nmol/mol ou en μ mol/mol),
- $C_{Vol,QH}$ la concentration volumique quart-horaire (en nmol/mol ou en μ mol/mol).

2.5.6. Incertitude-type due à la dérive de l'analyseur sur site $u(C_{Dérive})$ (en nmol/mol ou en μ mol/mol)

La contribution à l'incertitude de mesurage de la dérive sur site de l'analyseur, peut être estimée soit à partir de « la dérive à long terme » telle que déterminée lors de l'évaluation de l'analyseur conformément aux normes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626, soit à partir de la dérive maximale ou la dérive moyenne que l'utilisateur a pu observer entre deux réglages de l'appareil (les normes exigent que ces derniers soient effectués au moins tous les 3 mois).

La dérive à long terme déterminée lors de l'évaluation de l'analyseur sur site, correspond à la dérive mesurée sur la période de fonctionnement sans intervention, c'est à dire la période pendant laquelle la dérive remplit le critère de performance donné dans les normes. L'essai sur site dure trois mois ; la dérive à long terme est donc au plus égale au critère de performance si la période de fonctionnement sans intervention est inférieure à trois mois, est égale à l'écart de concentration mesuré entre le début et la fin de la période de trois mois si la période de fonctionnement est d'au moins trois mois, et est égale à l'écart de concentration mesuré entre le début et la fin de la période de fonctionnement sans intervention si le fabricant de l'appareil spécifie une période plus courte pour des raisons de maintenance.

Si la dérive à long terme est déterminée à zéro et en un point d'échelle comme dans le cas des évaluations d'analyseurs, le budget d'incertitudes doit prendre en compte la dérive au point d'échelle, mais ne doit intégrer la dérive à zéro que si celle-ci a été défaçonnée dans le calcul de la dérive au point d'échelle.

C'est par exemple le cas dans l'expression de l'incertitude-type associée à la dérive au point d'échelle donnée ci-après. Donc dans ce cas, l'incertitude-type associée à la dérive à zéro doit être prise en compte lors de l'établissement du budget d'incertitudes.

— A zéro

L'incertitude-type due à la dérive à zéro $u(C_{Dérive\ à\ zéro})$ est calculée de la façon suivante en utilisant une loi uniforme :

$$u(C_{Dérive\ à\ zéro}) = \frac{D_z}{\sqrt{3}} \quad (11)$$

Avec :

- $u(C_{Dérive\ à\ zéro})$ l'incertitude-type due à la dérive à zéro (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),
- D_z la dérive en concentration à zéro (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$).

— Au point échelle

L'incertitude-type due à la dérive au point échelle $u(C_{Dérive\ au\ point\ échelle})$ est calculée de la façon suivante en utilisant une loi uniforme :

$$u(C_{Dérive\ au\ point\ échelle}) = \frac{(D_G - D_z) \times \frac{C_{Vol,QH}}{L_{G,t0}}}{\sqrt{3}} \quad (12)$$

Avec :

- $u(C_{\text{Dérive au point échelle}})$ l'incertitude-type due à la dérive au point échelle (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),
- L_{G,t_0} la lecture moyenne obtenue avec le gaz de point échelle au temps t_0 (en début de la période de dérive) (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),
- D_G la dérive en concentration au point échelle (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),
- D_z la dérive en concentration à zéro (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),
- $C_{Vol,QH}$ la concentration volumique quart-horaire (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$).

2.5.7. Incertitude-type due à la reproductibilité sur site $u(C_{\text{Reproductibilité sur site}})$ (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$)

Pour déterminer la reproductibilité lors de l'évaluation d'un modèle d'analyseur, deux analyseurs identiques (même fabricant et même modèle) sont installés pendant trois mois sur un même site, de telle sorte que la réponse de l'un n'influe pas sur la réponse de l'autre.

Pendant cette période, les écarts entre les moyennes horaires données par les 2 appareils dans l'air ambiant sont calculés de la façon suivante :

$$D_{f,i} = (L_{1,f})_i - (L_{2,f})_i \quad (13)$$

Avec :

- $D_{f,i}$ l'écart entre les réponses données par les 2 appareils au $i^{\text{ème}}$ mesurage parallèle (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),
- $(L_{1,f})_i$ la $i^{\text{ème}}$ moyenne horaire de l'analyseur 1 (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),
- $(L_{2,f})_i$ la $i^{\text{ème}}$ moyenne horaire de l'analyseur 2, correspondant à la même période que la moyenne de l'analyseur 1 (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$).

La reproductibilité telle que définie dans les normes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626 permet d'évaluer les écarts entre des appareils de même modèle soumis aux mêmes conditions d'environnement et de matrice, et quantifie donc les écarts de caractéristiques de performance entre deux appareils qui devraient avoir les mêmes performances. Il est à noter que les écarts calculés sont liés, pour les paramètres d'influence physiques et pour les interférents, aux conditions environnementales du site sur lequel les analyseurs sont évalués.

L'incertitude-type de reproductibilité sur site $u(C_{\text{Reproductibilité sur site}})$ est calculée à partir des écarts en utilisant l'équation ci-après :

$$u(C_{\text{Reproductibilité sur site}}) = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n D_{f,i}^2}}{2n} \times C_{Vol,QH} \quad (14)$$

Avec :

- $u(C_{\text{Reproductibilité sur site}})$ l'incertitude-type de reproductibilité sur site (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),
- $D_{f,i}^{\text{ème}}$ l'écart entre les réponses données par les 2 appareils dans l'air ambiant au $i^{\text{ème}}$ mesurage parallèle (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),
- \bar{L} la lecture moyenne durant l'essai sur site (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),
- n le nombre de mesures faites en parallèle,
- $C_{\text{Vol,QH}}$ la concentration volumique quart-horaire (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$).

2.5.8. Incertitude-type due à l'erreur de moyennage $u(C_{\text{Moyennage}})$

L'essai de moyennage permet de déterminer l'écart de réponse de l'analyseur obtenu lorsqu'on observe des variations à court terme de la concentration de l'air prélevé par rapport à la réponse qui serait obtenue pour la mesure d'un niveau constant et équivalent à la moyenne des variations de concentration. L'erreur de moyennage est évaluée en faisant varier la concentration en mesurant selon des échelons à zéro et en un point d'échelle avec une fréquence définie.

L'incertitude-type due à l'écart de moyennage $u(C_{\text{Moyennage}})$ est calculée comme suit :

$$u(C_{\text{Moyennage}}) = \frac{E_{\text{Moyennage}} \times \frac{C_{\text{Vol,QH}}}{100}}{\sqrt{3}} \quad (15)$$

Avec

- $u(C_{\text{Moyennage}})$ l'incertitude-type due à l'écart de moyennage (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),
- $E_{\text{Moyennage}}$ l'erreur de moyennage exprimée en % de la concentration (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),
- $C_{\text{Vol,QH}}$ la concentration volumique quart-horaire (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$).

2.5.9. Incertitude-type due à la ligne de prélèvement $u(C_{\text{Ligne de prélèvement}})$

L'incertitude-type due à la ligne de prélèvement peut être évaluée soit :

- En considérant les écarts maximums de 2 % pour les pertes dans la ligne de prélèvement et de 3 % pour les pertes dues au filtre qui sont recommandés par les normes européennes,
- En utilisant les erreurs maximales tolérées déterminées lors des essais réalisés par l'utilisateur.

L'incertitude-type due à la ligne de prélèvement $u(C_{\text{Ligne de prélèvement}})$ est calculée en appliquant une loi uniforme à l'écart maximum ou à l'EMT (se reporter à l'annexe B) définis ci-dessus.

$$u(C_{\text{Ligne de prélèvement}}) = \frac{E_{\text{max}}}{\sqrt{3}} \quad \text{ou} \quad u(C_{\text{Ligne de prélèvement}}) = \frac{EMT}{\sqrt{3}} \quad (16)$$

Avec :

- $u(C_{\text{Ligne de prélèvement}})$ l'incertitude-type due à la ligne de prélèvement (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),
- E_{max} l'écart maximum de concentration liée aux pertes dans la ligne et sur le filtre, fixé dans les normes (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),

- EMT l'erreur maximale tolérée fixée par l'utilisateur (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$).

2.5.10. Incertitude-type due au système d'acquisition $u(C_{\text{Système d'acquisition}})$

L'analyseur est équipé soit d'une sortie analogique soit d'une sortie numérique. La concentration mesurée est enregistrée par un système d'acquisition puis les données sont transmises au poste central pour stockage, traitement et validation.

L'incertitude-type due au système d'acquisition est liée à l'écart que peut générer le système d'acquisition entre le signal émis en sortie d'analyseur qu'il reçoit, et celui qu'il transmet au poste central. Cet écart dépend de la résolution du système d'acquisition, de sa répétabilité et de sa justesse.

Selon que le système d'acquisition est étalonné ou qu'il est contrôlé par l'utilisateur, l'incertitude-type associée à la centrale d'acquisition prise en compte dans le budget d'incertitude sera obtenue :

- A partir de l'incertitude donnée dans le certificat d'étalonnage ou le constat de vérification si la centrale est étalonnée ; il conviendra, pour calculer l'incertitude-type associée au système d'acquisition, de convertir le résultat d'étalonnage en « équivalent concentration » du mesurande considéré si la centrale est étalonnée en une autre unité (par exemple en tension).

$$u(C_{\text{systeme d'acquisition}}) = \frac{U(Etal_{station})}{2} \quad (17)$$

Avec : $U(Etal_{station})$ l'incertitude élargie donnée dans le certificat d'étalonnage exprimée en équivalent concentration (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$)

- A partir de données issues du contrôle effectué par l'utilisateur : dans ce cas il peut être défini, par exemple, par une EMT basée sur l'écart moyen ou sur l'écart maximum observé par l'utilisateur lors de générations ou de simulations de générations de concentrations. L'incertitude-type associée au système d'acquisition doit également tenir compte de la répétabilité calculée en réalisant des séries de simulations de transmissions de données et de la résolution du système.

$$u(C_{\text{systeme d'acquisition}}) = \frac{EMT_{\text{systemed'acquisition}}}{\sqrt{3}} + \frac{Résol_{\text{systemed'acquisition}}}{2\sqrt{3}} + \frac{S_{r,\text{systemed'acquisition}}}{2\sqrt{3}} \quad (18)$$

Avec :

- $EMT_{\text{systemed'acquisition}}$ l'erreur maximum admissible du système d'acquisition fixée par l'utilisateur, traduisant l'erreur de justesse maximum admissible (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$)
- $Résol_{\text{systemed'acquisition}}$ la résolution du système d'acquisition (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$)
- $S_{r,\text{systemed'acquisition}}$ l'écart-type de répétabilité du système d'acquisition (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$)

2.5.11. Incertitude-type due aux paramètres physiques d'influence sur la réponse de l'analyseur

Les paramètres physiques qui ont une influence sur la réponse de l'analyseur sont les suivants :

- la tension d'alimentation,
- la température environnante,
- la température et la pression du gaz.

Lors des évaluations d'analyseurs, les paramètres d'influence sont testés à une valeur donnée du paramètre (de préférence de l'ordre de la valeur maximale susceptible d'être rencontrée), en supposant que l'effet sur la réponse de l'analyseur est proportionnel à la variation de la valeur du paramètre, ce qui entraîne une correction de l'influence du paramètre elle-même proportionnelle à la variation du paramètre.

Si x_j est un paramètre d'influence, la correction C_{x_j} relative au paramètre d'influence x_j est égale à : $C_{x_j} = c_{j,inf} \times \Delta x_j$ et l'incertitude de la correction est donnée par :

$$u(C_{x_j}) = \left(\frac{\partial C_{x_j}}{\partial \Delta x_j} \right) \times u(\Delta x_j) = c_{j,inf} \times u(\Delta x_j) \quad (19)$$

Avec :

- $u(C_{x_j})$ l'incertitude-type sur la correction C_{x_j} (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),
- $\frac{\partial C_{x_j}}{\partial \Delta x_j} = c_{j,inf}$ le coefficient de sensibilité (par exemple : sensibilité de la réponse de l'analyseur à une variation de température ambiante) (en nmol/mol/unité du facteur d'influence ou en $\mu\text{mol/mol/unité du facteur d'influence}$),
- $u(\Delta x_j)$ l'incertitude-type associée à la variation du paramètre d'influence (dans le cas de la température ambiante : incertitude associée à la variation de la température ambiante entre moment où est effectué le réglage de l'analyseur et la période où l'analyseur est en mesure).

Les valeurs des coefficients de sensibilité sont déterminées par des tests en laboratoire. Les coefficients de sensibilité de l'analyseur aux paramètres d'influence sont en général exprimés en unité de mesurande/unité du paramètre d'influence ; par exemple pour la sensibilité à la température ambiante : en $\mu\text{mol/mol/K}$ ou nmol/mol/10K.

Pour l'évaluation des incertitudes-types associées à la variation des paramètres d'influence, l'étendue $[x_{j,min} ; x_{j,max}]$ doit être déterminée : ces extrema peuvent être mesurés directement sur le site, ou estimés.

La variation du paramètre est supposée suivre une loi uniforme, c'est à dire qu'au cours de la période de mesure, le paramètre d'influence peut être égal à toute valeur de l'intervalle avec la même probabilité.

Dans la norme NF EN ISO 14956, le calcul de l'incertitude-type associée à la variation d'un paramètre d'influence est donné par l'équation suivante :

$$u(\Delta x_j) = \sqrt{\frac{(x_{j,max} - x_{j,réglage})^2 + (x_{j,min} - x_{j,réglage}) \times (x_{j,max} - x_{j,réglage}) + (x_{j,min} - x_{j,réglage})^2}{3}} \quad (20)$$

Avec :

- $u(\Delta x_j)$ l'incertitude-type associée à la variation d'un paramètre d'influence (en unité de la grandeur d'influence),
- $x_{j,min}$ la valeur minimale de la grandeur d'influence x_j pendant la période de mesure (en unité de la grandeur d'influence),
- $x_{j,max}$ la valeur maximale de la grandeur d'influence x_j pendant la période de mesure (en unité de la grandeur d'influence),

- $x_{j,\text{réglage}}$ la valeur de la grandeur d'influence x_j pendant le réglage de l'appareil (en unité de la grandeur d'influence).

Dans ce cas, l'équation (19) prend l'expression suivante :

$$u(C_{x_j}) = c_{j,\text{inf}} \times \sqrt{\frac{(x_{j,\text{max}} - x_{j,\text{réglage}})^2 + (x_{j,\text{min}} - x_{j,\text{réglage}}) \times (x_{j,\text{max}} - x_{j,\text{réglage}}) + (x_{j,\text{min}} - x_{j,\text{réglage}})^2}{3}} \quad (21)$$

Cas où le calcul peut être simplifié :

- Premier cas : si la valeur $x_{j,\text{réglage}}$ est au centre de l'intervalle $[x_{j,\text{max}}; x_{j,\text{min}}]$:

$$u(\Delta x_j) = \frac{(x_{j,\text{max}} - x_{j,\text{min}})}{2\sqrt{3}} \quad (22)$$

$$\text{et } u(C_{x_j}) = c_{j,\text{inf}} \times \frac{(x_{j,\text{max}} - x_{j,\text{min}})}{2\sqrt{3}} \quad (23)$$

- Deuxième cas : si la valeur $x_{j,\text{réglage}}$ est égale à une des bornes de l'intervalle $[x_{j,\text{max}}; x_{j,\text{min}}]$:

$$u(\Delta x_j) = \frac{(x_{j,\text{max}} - x_{j,\text{min}})}{\sqrt{3}} \quad (24)$$

$$\text{et } u(C_{x_j}) = c_{j,\text{inf}} \times \frac{(x_{j,\text{max}} - x_{j,\text{min}})}{\sqrt{3}} \quad (25)$$

Cette hypothèse peut être appliquée en vue d'une simplification de calcul quand la valeur du paramètre d'influence au moment du réglage est comprise dans l'intervalle de variation sans être égale à une borne : en supposant que la valeur au moment du réglage est égale à une borne de l'intervalle, l'incertitude est maximisée.

2.5.11.1. Incertitude-type due à la température environnante $u(C_{\text{Température environnante}})$ (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$)

Si la température environnante dans la station de mesure est mesurée, l'incertitude-type $u(C_{\text{Température environnante}})$ est calculée selon l'équation (21).

Si elle n'est pas mesurée, pour estimer l'intervalle de variation de la température environnante, il convient de tenir compte du type de local dans lequel se trouve l'analyseur : local climatisé, local non climatisé mais dans un bâtiment, ou station mobile. L'amplitude de variation de la température ambiante sera alors plus ou moins grande ; par exemple pour un local climatisé l'intervalle de variation pourra être estimé à ± 3 °C soit une amplitude de 6 °C ; dans un local climatisé d'un bâtiment l'amplitude de variation de la température pourra être évaluée à 10-15°C selon l'exposition.... A défaut de connaître l'amplitude exacte de variation de la température, on maximalise l'incertitude-type en posant qu'elle est égale, pendant le réglage de l'analyseur, à l'une des extrémité de l'intervalle de variation ; $u(C_{\text{Température environnante}})$ est alors calculée à partir de l'équation (25), de la façon suivante :

$$u(C_{\text{Température environnante}}) = c_{j,\text{inf}} \times \frac{C_{\text{Vol,QH}}}{C_G} \times \frac{(T_{\text{Obs max}} - T_{\text{Obs min}})}{\sqrt{3}} \quad (26)$$

Avec :

- $u(C_{\text{Température environnante}})$ l'incertitude-type due à la température environnante (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),

- $c_{j,inf}$ le coefficient de sensibilité de la réponse de l'analyseur à une variation de température ambiante (nmol/mol/K ou $\mu\text{mol/mol/K}$),
- $T_{Obs\ min}$ la température environnante minimale observée sur site (K),
- $T_{Obs\ max}$ la température environnante maximale observée sur site (K),
- C_G la concentration du gaz de point échelle utilisé pour l'évaluation (nmol/mol ou $\mu\text{mol/mol}$),
- $C_{Vol,QH}$ la concentration volumique quart-horaire (nmol/mol ou $\mu\text{mol/mol}$).

L'incertitude-type due à l'influence de la température environnante sur la réponse de l'analyseur est calculée en prenant en compte le coefficient de sensibilité le plus élevé entre les deux valeurs obtenues aux températures extrêmes d'essai T_{min} et T_{max} lors du test de sensibilité de l'analyseur à ce paramètre.

2.5.11.2. Incertitude-type due à la tension électrique d'alimentation $u(C_{Tension\ d'alimentation})$ (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$)

La tension électrique d'alimentation peut être supposée égale à sa valeur nominale lors du réglage de l'analyseur ; l'incertitude-type due à l'influence de la tension d'alimentation sur la réponse de l'analyseur $u(C_{Tension\ d'alimentation})$ est alors calculée à partir de l'équation (23), de la façon suivante :

$$u(C_{Tension\ d'alimentation}) = c_{j,inf} \times \frac{C_{Vol,QH}}{C_G} \times \frac{(V_{Obs\ max} - V_{Obs\ min})}{2\sqrt{3}} \quad (27)$$

Avec :

- $u(C_{Tension\ d'alimentation})$ l'incertitude-type due à la tension d'alimentation (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),
- $c_{j,inf}$ le coefficient de sensibilité de la réponse de l'analyseur à une variation de tension d'alimentation (nmol/mol/V ou $\mu\text{mol/mol/V}$),
- $V_{Obs\ min}$ la tension d'alimentation minimale observée sur site (V),
- $V_{Obs\ max}$ la tension d'alimentation maximale observée sur site (V),
- C_G la concentration du gaz de point échelle utilisé pour l'évaluation (nmol/mol ou $\mu\text{mol/mol}$),
- $C_{Vol,QH}$ la concentration volumique quart-horaire (nmol/mol ou $\mu\text{mol/mol}$).

Lorsque la tension électrique d'alimentation n'est pas mesurée, son intervalle de variation doit être estimé. Si la tension électrique est régulée, l'intervalle de variation dépend des caractéristiques du régulateur. Si elle n'est pas régulée, l'intervalle de variation peut être pris égal à celui appliqué lors du test d'évaluation de ce paramètre, à savoir $\pm 10\%$ de la tension nominale.

2.5.11.3. Incertitude-type due à la pression du gaz $u(C_{Pression\ du\ gaz})$ (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$)

La pression du gaz échantillonné est liée d'une part à la pression atmosphérique, d'autre part à la pression du système de prélèvement (chute de pression le long de la ligne d'échantillonnage, et le cas échéant chute de pression due à la pompe de prélèvement dans le cas de l'utilisation d'un collecteur).

Si le réglage de l'analyseur est réalisé en injectant le gaz pour étalonnage par la ligne de prélèvement, l'influence de la pression due au système de prélèvement sera la même pendant le réglage de l'analyseur que pendant la période de mesurage. L'intervalle de variation de la pression du gaz sera donc dépendant des variations de pression atmosphérique.

Lorsque le réglage de l'analyseur est réalisé en injectant le gaz pour étalonnage sans passer par la ligne d'échantillonnage, par exemple en l'injectant directement par l'entrée « mesure » ou par l'entrée « gaz pour étalonnage », il convient d'évaluer et de prendre en compte la différence de pression du gaz selon que l'analyseur est en réglage ou en période de mesurage. En ce qui concerne la chute de pression provoquée par la pompe du collecteur, les normes imposent qu'elle soit déterminée au moins tous les 3 ans par l'utilisateur ; un contrôle selon le même protocole peut être effectué dans le cas d'une ligne de prélèvement sans collecteur pour déterminer la chute de pression qu'elle induit. Toutefois il est à noter qu'en général les écarts de pression différentielle sont négligeables devant les variations possibles de pression atmosphérique ; l'intervalle de variation de la pression du gaz est essentiellement dépendant des variations de pression atmosphérique.

Lorsque la pression du gaz n'est pas mesurée, son intervalle de variation doit être estimé, à partir des variations possibles de pression atmosphérique, et le cas échéant de la différence de pression du gaz selon que l'analyseur est en phase de réglage ou en mesurage.

En posant que la pression du gaz lors du réglage de l'analyseur est égale à l'une des extrémités de l'intervalle de variation, ce qui maximalise l'incertitude-type $u(C_{Pression\ du\ gaz})$, celle-ci est calculée de la façon suivante :

$$u(C_{Pression\ du\ gaz}) = c_{j,inf} \times \frac{C_{Vol,QH}}{C_G} \times \frac{(P_{Obs,max} - P_{Obs,min})}{\sqrt{3}} \quad (28)$$

Avec :

- $u(C_{Pression\ du\ gaz})$ l'incertitude-type due à la pression du gaz (en nmol/mol ou en μ mol/mol),
- $c_{j,inf}$ le coefficient de sensibilité de la réponse de l'analyseur à une variation de la pression du gaz (nmol/mol/kPa ou μ mol/mol/kPa),
- $P_{Obs,min}$ la pression de gaz minimale observée sur site (kPa),
- $P_{Obs,max}$ la pression de gaz maximale observée sur site (kPa),
- C_G la concentration du gaz de point échelle utilisé pour l'évaluation (nmol/mol ou μ mol/mol),
- $C_{Vol,QH}$ la concentration volumique quart-heure (nmol/mol ou μ mol/mol).

2.5.11.4. Incertitude-type due à la température du gaz $u(C_{Température\ du\ gaz})$ (en nmol/mol ou en μ mol/mol)

En posant que la température du gaz prélevé est égale à l'une des extrémités de l'intervalle de variation, ce qui maximalise l'incertitude-type $u(C_{Température\ du\ gaz})$, celle-ci est calculée de la façon suivante :

$$u(C_{Température\ du\ gaz}) = c_{j,inf} \times \frac{C_{Vol,QH}}{C_G} \times \frac{(T_{Obs,max} - T_{Obs,min})}{\sqrt{3}} \quad (29)$$

Avec :

- $u(C_{Température\ du\ gaz})$ l'incertitude-type due à la température du gaz (en nmol/mol ou en μ mol/mol),

- $C_{j,inf}$ le coefficient de sensibilité de la réponse de l'analyseur à une variation de la température du gaz (nmol/mol/K ou $\mu\text{mol/mol/K}$),
- $T_{Obs\ min}$ la température de gaz minimale observée sur site (K),
- $T_{Obs\ max}$ la température de gaz maximale observée sur site (K),
- C_G la concentration du gaz de point échelle utilisé pour l'évaluation (nmol/mol ou $\mu\text{mol/mol}$),
- $C_{Vol,QH}$ la concentration volumique quart-horaire (nmol/mol ou $\mu\text{mol/mol}$).

NOTE L'intervalle de variation de la température du gaz à l'entrée de l'analyseur est fonction des variations de température de l'air ambiant prélevé, mais aussi de la température du local, de la longueur de la ligne de prélèvement et du débit de prélèvement. En effet l'application des équations de la thermique montrent que par exemple pour une température extérieure de 35°C, un débit de 3,3 l/min et une ligne de diamètre interne 2 mm, la température du gaz prélevé devient égale à la 20°C après 1 m de distance parcourue depuis l'entrée dans la station. Il convient donc de prendre en compte ces facteurs pour évaluer l'intervalle de variation de la température du gaz échantillonné.

2.5.12. Incertitude-type due aux interférents $u(C_{Int})$ (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$)

Le cas des interférents est traité de façon analogue à celui des facteurs d'influence physique.

Les protocoles d'essais appliqués pour évaluer la sensibilité des analyseurs aux interférents chimiques supposent que l'effet de chaque interférent sur la réponse de l'analyseur est proportionnel à la variation de la teneur en interférent. La correction de l'influence de l'interférent est donc elle-même proportionnelle à la variation de celui-ci.

Si Int_j est un interférent pour la mesure considérée et ΔInt_j sa variation, la variance sur la correction $u(C_{intj})$ est donnée par :

$$u(C_{Intj}) = \left(\frac{\partial C_{Intj}}{\partial \Delta Int_j} \right) \times u(\Delta Int_j) \quad (30)$$

Avec :

- $u(C_{Intj})$ l'incertitude-type sur la correction (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),

$$\frac{\partial C_{Int,j}}{\partial \Delta Int_j} = \frac{C_{int,j}}{Int_{j,test}}$$

Avec :

- $C_{Int,j}$ le coefficient de sensibilité de l'analyseur à l'interférent Int_j (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$ du mesurande),
- $Int_{j,test}$ la concentration de l'interférent pendant le test de sensibilité (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$ de l'interférent),
- $u(\Delta Int_j)$ l'incertitude-type associée à la variation de la concentration en interférent Int_j (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$).

Les valeurs des coefficients de sensibilité sont déterminées par des tests en laboratoire. La nature des interférents à tester est fixée dans chacune des normes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14 626, en fonction du mesurande et du principe de la méthode de mesurage.

Les coefficients de sensibilité aux interférents sont exprimés en unité de concentration du mesurande, en indiquant le niveau de concentration en interférent $Int_{j,test}$ qui a été testé.

Pour l'évaluation des incertitudes-types associées à la variation des teneurs en interférents, soit les intervalles de variation $[Int_{j,min}; Int_{j,max}]$ sont connus sur le site considéré car mesurés, soit ils ne sont pas mesurés et doivent être estimés. Dans ce dernier cas, il est possible d'appliquer par défaut les intervalles de variation donnés la norme NF EN ISO 14956.

Il est en outre supposé que la variation du paramètre suit une loi uniforme, c'est-à-dire qu'au cours de la période de mesure, la concentration en interférent peut être égale à toute valeur de l'intervalle avec la même probabilité.

Dans la norme NF EN ISO 14956, le calcul de l'incertitude-type associée à la variation du paramètre d'influence est donné par l'équation suivante :

$$u(\Delta Int_j) = \sqrt{\frac{(Int_{j,max} - Int_{j,réglage})^2 + (Int_{j,min} - Int_{j,réglage}) \times (Int_{j,max} - Int_{j,réglage}) + (Int_{j,min} - Int_{j,réglage})^2}{3}} \quad (31)$$

Avec :

- $u(\Delta Int_j)$ l'incertitude-type associée à la variation du paramètre d'influence (en nmol/mol ou en μ mol/mol de l'interférent),
- $Int_{j,min}$ la concentration minimale de l'interférent j pendant la période de mesure (en nmol/mol ou en μ mol/mol de l'interférent),
- $Int_{j,max}$ la concentration maximale de l'interférent j pendant la période de mesure (en nmol/mol ou en μ mol/mol de l'interférent),
- $Int_{j,réglage}$ la concentration de l'interférent j dans le gaz de point échelle utilisé pour le réglage de l'analyseur (en nmol/mol ou en μ mol/mol de l'interférent).

Dans ce cas, l'équation (31) prend l'expression suivante :

$$u(C_{Intj}) = \frac{c_{j,int}}{Int_{j,test}} \times \sqrt{\frac{(Int_{j,max} - Int_{j,réglage})^2 + (Int_{j,min} - Int_{j,réglage}) \times (Int_{j,max} - Int_{j,réglage}) + (Int_{j,min} - Int_{j,réglage})^2}{3}} \quad (32)$$

Avec :

- $u(C_{Intj})$ l'incertitude-type liée à l'interférent (en nmol/mol ou en μ mol/mol du mesurande),
- $c_{j,int}$ le coefficient de sensibilité à l'interférent Int_j , exprimé en unité de concentration du mesurande (en nmol/mol ou en μ mol/mol),
- $Int_{j,test}$ la teneur en interférent à laquelle le coefficient de sensibilité a été déterminé, exprimé en unité de l'interférent (en nmol/mol ou en μ mol/mol de l'interférent).

Cas où le calcul peut être simplifié :

Si la valeur $Int_{j,réglage}$ est nulle, alors le calcul devient :

$$u(\Delta Int_j) = \sqrt{\frac{Int_{j,max}^2 + Int_{j,min} \times Int_{j,max} + Int_{j,min}^2}{3}} \quad (33)$$

$$u(C_{intj}) = \frac{C_{intj}}{Int_{j,test}} \sqrt{\frac{Int_{j,max}^2 + Int_{j,min} \times Int_{j,max} + Int_{j,min}^2}{3}} \quad (34)$$

Cette simplification peut être appliquée dans la plupart des cas. En général, la concentration de l'interfèrent est nulle dans le gaz de point échelle.

Les interférents peuvent avoir un impact positif ou négatif sur la concentration mesurée, donc se compenser partiellement. En pratique cependant, ces corrections ne peuvent pas être appliquées.

La norme NF EN ISO 14956 conseille d'estimer l'incertitude-type en effectuant la somme des incertitudes dues aux interférents ayant un impact positif et la somme des incertitudes dues aux interférents ayant un impact négatif, soit :

$$S_{int,p} = \sum_{i=1}^k u(C_{int,pi}) \quad (35)$$

$$S_{int,n} = \sum_{j=1}^t u(C_{int,nj}) \quad (36)$$

Avec :

- $S_{int,p}$ la somme des incertitudes-types associées aux interférents ayant un impact positif,
- $u(C_{int,pi})$ l'incertitude-type due au $i^{\text{ième}}$ interfèrent ayant un impact positif,
- $S_{int,n}$ la somme des incertitudes-types associées aux interférents ayant un impact négatif,
- $u(C_{int,nj})$ l'incertitude-type due au $j^{\text{ième}}$ interfèrent ayant un impact négatif.

La somme la plus élevée est prise comme valeur d'incertitude liée aux interférents :

$$u(C_{int}) = \max[S_{int,p}; S_{int,n}] \quad (37)$$

2.5.13. Incertitude-type due à la vapeur d'eau $u(C_{intH_2O})$ (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$)

L'interfèrent vapeur d'eau est traité séparément des autres interférents dans les normes décrivant les méthodes de mesure automatiques des composés NO, NO_x, SO₂, O₃ et CO (NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625, NF EN 14626).

L'incertitude-type liée à la vapeur d'eau est prise en compte dans le budget d'incertitude, que son impact soit positif ou négatif sur la réponse de l'appareil, sans l'intégrer à la somme des incertitudes-types associées aux interférents ayant un impact positif ou ayant un effet négatif.

En général les gaz pour étalonnages sont exempts d'humidité. Par conséquent :

$$u(C_{intH_2O}) = \frac{C_{intH_2O}}{H_2O_{test}} \sqrt{\frac{H_2O_{max}^2 + H_2O_{min} \times H_2O_{max} + H_2O_{min}^2}{3}} \quad (38)$$

Avec :

- $u(C_{intH_2O})$ l'incertitude-type de la correction de l'interférence de la vapeur d'eau sur la réponse de l'analyseur (en nmol/mol ou $\mu\text{mol/mol}$ du mesurande),

- c_{intH_2O} le coefficient de sensibilité de l'analyseur à la vapeur d'eau (en nmol/mol ou $\mu\text{mol/mol}$ du mesurande),
- H_2O_{test} la teneur en vapeur d'eau du gaz d'essai lors de l'évaluation de la sensibilité de l'analyseur (en % d'humidité relative à 20°C et 101,3 kPa),
- H_2O_{max} et H_2O_{min} les teneurs en vapeur d'eau maximale et minimale du gaz échantillonné pendant la période de mesure considérée (en % d'humidité relative à 20°C et 101,3 kPa).

2.5.14. Incertitude-type sur le facteur de conversion

Comme vu au paragraphe 2.4.2, la concentration volumique quart-horaire $C_{Vol,QH}$ est convertie en concentration massique quart-horaire $C_{Mass,QH}$ en multipliant la première par un facteur de conversion $F_{conversion}$.

Cette conversion est effectuée au niveau du système d'acquisition de l'utilisateur.

Le facteur de conversion dans les conditions standard de température et de pression est donné par l'équation.

$$F_{Conversion} = \frac{M_{mol}}{V_{mol,std}} \quad (39)$$

Avec :

- $F_{Conversion}$ le facteur de conversion permettant d'exprimer la concentration en $\mu\text{g/m}^3$ à partir de nmol/mol ou en mg/m^3 à partir de $\mu\text{mol/mol}$,
- M_{mol} la masse molaire du mesurande,
- $V_{mol,std}$ le volume molaire des gaz aux conditions de température et de pression 293 K et 101,3 kPa, est égal à 24,05 l.

NOTE Les concentrations, la masse molaire et le volume molaire doivent être exprimés dans les unités appropriées. Par exemple, si $C_{Vol,QH}$ est exprimé en nmol/mol, M_{mol} en g/mol et $V_{mol,std}$ en litres, alors $C_{Mass,QH}$ est exprimé en $\mu\text{g/m}^3$.

Les valeurs des facteurs de conversion à 293,15 K et 101,3 kPa sont regroupées dans le tableau ci-après.

Polluant	Facteur de conversion (nmol/mol en $\mu\text{g/m}^3$ ou $\mu\text{mol/mol}$ en mg/m^3 pour CO)
SO ₂	2,66
NO	1,25
NO ₂	1,912
NO _x	1,912 (exprimé en équivalent NO ₂)
CO	1,16
O ₃	2,00

Les incertitudes-types sur les facteurs de conversion ont été calculées : les valeurs sont comprises entre 0,001 % et 0,006 %.

Pour faciliter les calculs, on prendra une incertitude-type relative de 0,01 % pour l'ensemble des facteurs de conversion.

2.5.15. Tableau récapitulatif des éléments nécessaires et de leur source pour l'estimation des incertitudes-types

Dans le tableau qui suit sont récapitulés les éléments nécessaires pour estimer les incertitudes-types associées au processus de mesurage de CO, SO₂, NO-NO_x-NO₂ et O₃, et l'origine de la détermination de

leur valeur : évaluation de la caractéristique de performance par un laboratoire désigné, test réalisé par l'utilisateur, mesure ou estimation de la variation des paramètres d'influence par l'utilisateur ou intervalles de variation fixés par prescription normative.

NOTE Dans le tableau, on désignera par « évaluation », un test réalisé lors de l'évaluation d'un modèle d'analyseur par un laboratoire désigné, à la demande du fabricant.

Caractéristique métrologique ou paramètre d'influence	Éléments nécessaires pour l'évaluation de l'incertitude-type	Source de l'estimation des éléments
Gaz pour étalonnage	Incertaince des gaz pour étalonnage Dérive de la concentration du gaz pour étalonnage	Certificat d'étalonnage des gaz pour étalonnage EMT ou valeur fixée par l'utilisateur sur la base des étalonnages successifs des gaz pour étalonnage
Lecture des étalons	Résolution de l'analyseur Répétabilité de l'analyseur	Utilisateur ou fabricant Evaluation ou test réalisé par l'utilisateur
Ecart de linéarité	Résidu maximum pour les concentrations différentes de zéro et résidu à zéro	Evaluation ou test réalisé par l'utilisateur
Ecart entre entrée « mesure » et entrée « gaz pour étalonnage »	Ecart entre les deux entrées	Evaluation
Dérive sur site à long terme	Ecart entre le début et la fin de la période de fonctionnement sans intervention (période égale à 3 mois ou moins selon prescriptions du fabricant ou dépassement du critère de performance) Ou écart observé par l'utilisateur entre deux réglages.	Evaluation Ou caractéristique de performance déduite de l'exploitations des réglages effectués par l'utilisateur.
Reproductibilité sur site	Ecart des réponses données par 2 appareils du même modèle mesurant le même air pendant 3 mois	Evaluation
Erreur de moyennage	Ecart de réponse de l'analyseur selon que le gaz est injecté sous forme d'échelons de courte durée ou à concentration constante équivalente à la moyenne des variations	Evaluation
Ligne de prélèvement	Pertes dans la ligne de prélèvement	EMT fixée dans les normes ou par l'utilisateur

Caractéristique métrologique ou paramètre d'influence	Éléments nécessaires pour l'évaluation de l'incertitude-type	Source de l'estimation des éléments
Sensibilité à la température environnante	Facteur de sensibilité Intervalle de variation de la température environnante	Evaluation Déterminé par l'utilisateur en fonction des conditions environnementales du local où est placé l'appareil
Sensibilité à la tension électrique d'alimentation	Facteur de sensibilité Intervalle de variation de la tension électrique d'alimentation	Evaluation Déterminé par l'utilisateur en fonction des conditions environnementales du local où est placé l'appareil
Sensibilité à la pression du gaz	Facteur de sensibilité Intervalle de variation de la pression du gaz	Evaluation Déterminé par l'utilisateur en fonction du mode opératoire de réglage de l'analyseur, de la configuration de la ligne de prélèvement et de l'estimation de la variation de pression atmosphérique
Sensibilité à la température du gaz	Facteur de sensibilité Intervalle de variation de la température du gaz	Evaluation Déterminé par l'utilisateur
Sensibilité aux interférents	Facteur de sensibilité à chaque interférent Intervalle de variation de l'interférent pour le site considéré	Evaluation Mesure de l'interférent par l'utilisateur application ou par défaut, de l'intervalle de variation donné dans la norme NF EN 14956
Facteur de conversion pour convertir la concentration volumique en concentration massique	Incetitude sur les facteurs de conversion	-

2.6. Calcul de l'incertitude-type composée

2.6.1. Pour la concentration volumique quart-horaire $C_{Vol,QH}$ (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$)

Comme vu au chapitre 2.4, la variance $u^2(C_{Vol,QH})$ sur la concentration volumique quart-horaire est fonction de :

$$u^2(C_{Vol,QH}) = f(C_{QH,brute}, \sum \text{Corrections})$$

L'application de la loi de propagation des incertitudes aux équations (1) et (3) conduit à :

$$\begin{aligned}
 u^2(C_{Vol,QH}) = & \left(\frac{\partial C_{Vol,QH}}{\partial C_{QH\text{ brute}}} \right)^2 \times u^2(C_{QH\text{ brute}}) + \left(\frac{\partial C_{Vol,QH}}{\partial C_{\text{Ligne de prélèvement}}} \right)^2 \times u^2(C_{\text{Ligne de prélèvement}}) \\
 & + \left(\frac{\partial C_{Vol,QH}}{\partial C_{\text{Analyseur}}} \right)^2 \times u^2(C_{\text{Analyseur}}) + \left(\frac{\partial C_{Vol,QH}}{\partial C_{\text{Système d'acquisition}}} \right)^2 \times u^2(C_{\text{Système d'acquisition}}) \\
 & + \left(\frac{\partial C_{Vol,QH}}{\partial C_{\text{Milieu}}} \right)^2 \times u^2(C_{\text{Milieu}}) + \left(\frac{\partial C_{Vol,QH}}{\partial C_{\text{Matière}}} \right)^2 \times u^2(C_{\text{Matière}})
 \end{aligned} \quad (40)$$

Le calcul des coefficients de sensibilité conduit à :

$$\frac{\partial C_{Vol,QH}}{\partial C_{QH\text{ brute}}} = \frac{\partial C_{Vol,QH}}{\partial C_{\text{Ligne de prélèvement}}} = \frac{\partial C_{Vol,QH}}{\partial C_{\text{Analyseur}}} = \frac{\partial C_{Vol,QH}}{\partial C_{\text{Système d'acquisition}}} = \frac{\partial C_{Vol,QH}}{\partial C_{\text{Milieu}}} = \frac{\partial C_{Vol,QH}}{\partial C_{\text{Matière}}} = 1$$

Comme les coefficients de sensibilité sont égaux à 1, l'équation (40) est donc équivalente à :

$$\begin{aligned}
 u^2(C_{Vol,QH}) = & u^2(C_{QH\text{ brute}}) + u^2(C_{\text{Linéarité}}) + u^2(C_{\text{Entrées Mesurage/Gaz pour étalonnage}}) + u^2(C_{\text{Dérive}}) \\
 & + u^2(C_{\text{Reproductibilité sur site}}) + u^2(C_{\text{Moyennage}}) + u^2(C_{\text{Ligne de prélèvement}}) + u^2(C_{\text{Système d'acquisition}}) \\
 & + u^2(C_{\text{Température environnante}}) + u^2(C_{\text{Tension d'alimentation}}) + u^2(C_{\text{Pression du gaz}}) \\
 & + u^2(C_{\text{Température du gaz}}) + u^2(C_{\text{Ints}}) + u^2(C_{\text{Vapeur d'eau}})
 \end{aligned} \quad (41)$$

Avec :

- $u^2(C_{Vol,QH})$ la variance sur la concentration volumique quart-horaire,
- $u^2(C_{QH\text{ brute}})$ la variance sur la concentration volumique quart-horaire moyennée non corrigée, dont l'expression figure en (41),
- $u^2(C_{\text{Linéarité}})$ la variance de linéarité,
- $u^2(C_{\text{Entrées Mesurage/Gaz pour étalonnage}})$ la variance due à l'écart entre entrée "mesure" et entrée "gaz pour étalonnage",
- $u^2(C_{\text{Dérive}})$ la variance due à la dérive à long terme,
- $u^2(C_{\text{Reproductibilité sur site}})$ la variance de reproductibilité sur site,
- $u^2(C_{\text{moyennage}})$ la variance due à l'erreur de moyennage,
- $u^2(C_{\text{Ligne de prélèvement}})$ la variance due à la ligne de prélèvement,
- $u^2(C_{\text{Système d'acquisition}})$ la variance due au système d'acquisition,
- $u^2(C_{\text{Température environnante}})$ la variance due aux variations de la température environnante sur la réponse de l'analyseur,
- $u^2(C_{\text{Tension d'alimentation}})$ la variance due aux variations de la tension d'alimentation sur la réponse de l'analyseur,

- $u^2(C_{Pression\ du\ gaz})$ la variance due aux variations de la pression du gaz sur la réponse de l'analyseur,
- $u^2(C_{Température\ du\ gaz})$ la variance due aux variations de la température du gaz sur la réponse de l'analyseur,
- $u^2(C_{Int})$ la variance due à l'influence des interférents chimiques sur la réponse de l'analyseur,
- $u^2(C_{Vapeur\ d'eau})$ la variance due à l'influence de la vapeur d'eau sur la réponse de l'analyseur.

Variance sur la concentration lue sur l'affichage de l'analyseur après réglage $u^2(C_{QH\ brute})$

La variance $u^2(C_{QH\ brute})$ sur la concentration volumique quart-horaire moyennée non corrigée est fonction de :

$$u^2(C_{QH\ brute}) = f(C_0, C, L_0, L, L_{Vol, QH})$$

L'application de la loi de propagation des incertitudes à l'équation (2) conduit à :

$$u^2(C_{QH\ brute}) = \left(\frac{\partial C_{QH\ brute}}{\partial C_0} \right)^2 \times u^2(C_0) + \left(\frac{\partial C_{QH\ brute}}{\partial C} \right)^2 \times u^2(C) + \left(\frac{\partial C_{QH\ brute}}{\partial L_0} \right)^2 \times u^2(L_0) + \left(\frac{\partial C_{QH\ brute}}{\partial L} \right)^2 \times u^2(L) + \left(\frac{\partial C_{QH\ brute}}{\partial L_{Vol, QH}} \right)^2 \times u^2(L_{Vol, QH}) \quad (42)$$

En posant que $C_0 = L_0 = 0$ et $C = L$, les coefficients de sensibilité sont égaux à :

$$\frac{\partial C_{QH\ brute}}{\partial C_0} = \frac{\partial C_{QH\ brute}}{\partial L_0} = \frac{L - L_{Vol, QH}}{L}$$

$$\frac{\partial C_{QH\ brute}}{\partial C} = \frac{\partial C_{QH\ brute}}{\partial L} = \frac{L_{Vol, QH}}{L}$$

$$\frac{\partial C_{QH\ brute}}{\partial L_{Vol, QH}} = 1$$

L'équation (42) conduit donc à l'équation suivante :

$$u^2(C_{QH\ brute}) = \frac{1}{L^2} \times \left[L_{Vol, QH}^2 \times (u^2(C) + u^2(L)) + (L - L_{Vol, QH})^2 \times (u^2(C_0) + u^2(L_0)) \right] + u^2(L_{Vol, QH}) \quad (43)$$

Avec :

- $u^2(C_{QH\ brute})$ la variance sur la concentration volumique quart-horaire moyennée non corrigée,
- L la lecture obtenue pour le gaz de point échelle,

- $L_{Vol,QH}$ la lecture quart-horaire en volume obtenue pour le composé SO₂, NO, NO_x, O₃ ou CO dans l'air ambiant,
- $u^2(C)$ la variance sur la concentration du gaz de point échelle,
- $u^2(C_0)$ la variance sur la concentration du gaz de zéro,
- $u^2(L)$ la variance sur la lecture obtenue pour le gaz de point échelle,
- $u^2(L_0)$ la variance sur la lecture obtenue pour le gaz de zéro,
- $u^2(L_{Vol,QH})$ la variance sur la lecture quart-horaire en volume.

2.6.2. Pour la concentration massique quart-horaire $C_{Mass,QH}$ (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ou en mg/m^3)

La variance $u^2(C_{Mass,QH})$ sur la concentration massique quart-horaire est fonction de :

$$u^2(C_{Mass,QH}) = f(C_{Vol,QH}, F_{Conversion})$$

L'application de la loi de propagation des incertitudes à l'équation (5) conduit à :

$$u^2(C_{Mass,QH}) = \left(\frac{\partial C_{Mass,QH}}{\partial C_{Vol,QH}} \right)^2 \times u^2(C_{Vol,QH}) + \left(\frac{\partial C_{Mass,QH}}{\partial F_{Conversion}} \right)^2 \times u^2(F_{Conversion}) \quad (44)$$

Le calcul des coefficients de sensibilité conduit à :

$$\frac{\partial C_{Mass,QH}}{\partial C_{Vol,QH}} = F_{Conversion} \quad \text{et} \quad \frac{\partial C_{Mass,QH}}{\partial F_{Conversion}} = C_{Vol,QH}$$

En tenant compte de l'expression des coefficients de sensibilité, l'équation (44) devient :

$$u^2(C_{Mass,QH}) = F_{Conversion}^2 \times u^2(C_{Vol,QH}) + C_{Vol,QH}^2 \times u^2(F_{Conversion}) \quad (45)$$

Avec :

- $u^2(C_{Mass,QH})$ la variance sur la concentration massique quart-horaire,
- $F_{Conversion}$ le facteur de conversion,
- $u^2(F_{Conversion})$ la variance sur le facteur de conversion,
- $C_{Vol,QH}$ la concentration volumique quart-horaire,
- $u^2(C_{Vol,QH})$ la variance sur la concentration volumique quart-horaire.

2.7. Expression finale du résultat

Pour passer de l'incertitude type composée à l'incertitude élargie, on multiplie par un coefficient d'élargissement k traditionnellement égal à 2.

L'incertitude élargie absolue (exprimée en nmol/mol ou en µmol/mol) et l'incertitude élargie relative (exprimée en % de la concentration) associée à la concentration volumique $C_{Vol,QH}$ sont calculées comme suit :

$$U(C_{Vol,QH}) = k \times \sqrt{u^2(C_{Vol,QH})} = 2 \times \sqrt{u^2(C_{Vol,QH})} \quad (46)$$

$$U_{rel}(C_{Vol,QH}) = \frac{U(C_{Vol,QH})}{C_{Vol,QH}} \times 100 \quad (47)$$

Avec :

- $U(C_{Vol,QH})$ l'incertitude élargie absolue associée à la concentration volumique $C_{Vol,QH}$ (en nmol/mol ou en µmol/mol),
- $u(C_{Vol,QH})$ l'incertitude-type combinée de la concentration volumique $C_{Vol,QH}$ (en nmol/mol ou en µmol/mol),
- k le facteur d'élargissement,
- $U_{rel}(C_{Vol,QH})$ l'incertitude élargie relative associée à la concentration volumique $C_{Vol,QH}$ (en %).

Pour la concentration massique, l'incertitude élargie absolue et l'incertitude élargie relative sont calculées de la même façon :

$$U(C_{Mass,QH}) = 2 \times \sqrt{u^2(C_{Mass,QH})} \quad (48)$$

$$U_{rel}(C_{Mass,QH}) = \frac{U(C_{Mass,QH})}{C_{Mass,QH}} \times 100 \quad (49)$$

Avec :

- $U(C_{Mass,QH})$ l'incertitude élargie absolue associée à la concentration massique $C_{Mass,QH}$ (en nmol/mol ou en µmol/mol),
- $u(C_{Mass,QH})$ l'incertitude-type combinée de la concentration massique $C_{Mass,QH}$ (en nmol/mol ou en µmol/mol),
- k le facteur d'élargissement,
- $U_{rel}(C_{Mass,QH})$ l'incertitude élargie relative associée à la concentration massique $C_{Mass,QH}$ (en %).

3. CAS PARTICULIER DE LA MESURE DE LA CONCENTRATION MASSIQUE QUART-HORAIRE DU DIOXYDE D'AZOTE (NO₂)

3.1. Analyse du processus de mesure

Les analyseurs de NO/NO_x par chimiluminescence ne mesurent pas directement le NO₂. Les étapes de la quantification du NO₂ sont les suivantes :

- passage du gaz prélevé par un four de conversion qui transforme le NO₂ en NO. En sortie du four, le NO obtenu provient :
 - du NO « d'origine » du gaz prélevé,

- du NO résultant de la conversion du NO₂ en NO.
- puis, comme dans le cas d'une mesure de NO, réaction du NO obtenu avec de l'ozone pour donner du NO₂ qui est quantifié : le résultat obtenu correspond à la concentration en NOx, exprimé par l'appareil en équivalents NO.

3.2. Détermination du modèle mathématique

La concentration volumique quart-horaire en NO₂ est obtenue par calcul, par différence entre la concentration volumique quart-horaire en NOx et la concentration volumique quart-horaire en NO :

$$(C_{Vol,QH})_{NO_2} = (C_{Vol,QH})_{NOx} - (C_{Vol,QH})_{NO} \quad (50)$$

Avec :

- $(C_{Vol,QH})_{NO_2}$ la concentration volumique quart-horaire en NO₂ calculée par différence des concentration en NOx et en NO,
- $(C_{Vol,QH})_{NOx}$ la concentration volumique quart-horaire en NOx mesurée par l'analyseur,
- $(C_{Vol,QH})_{NO}$ la concentration volumique quart-horaire en NO mesurée par l'analyseur.

Si le rendement η du four de conversion n'est pas égal à 100%, la concentration volumique quart-horaire en NO₂ calculée selon l'équation (50) n'est pas égale à la concentration volumique quart-horaire en NO₂ dans l'air ambiant. La concentration volumique quart-horaire en NO₂ dans l'air ambiant est alors déterminée selon l'équation suivante :

$$(C_{Vol,QH})_{NO_2,corr} = \frac{(C_{Vol,QH})_{NO_2}}{\eta} \times 100 = \frac{(C_{Vol,QH})_{NOx} - (C_{Vol,QH})_{NO}}{\eta} \times 100 \quad (51)$$

Avec :

- $(C_{Vol,QH})_{NO_2,corr}$ la concentration volumique quart-horaire en NO₂ corrigée en tenant compte du rendement du four de conversion,
- $(C_{Vol,QH})_{NOx}$ la concentration volumique quart-horaire en NOx mesurée par l'analyseur,
- $(C_{Vol,QH})_{NO}$ la concentration volumique quart-horaire en NO mesurée par l'analyseur,
- η le rendement du four de conversion exprimé en %.

NOTE 1 Même si la correction liée à un rendement de convertisseur différent de 100% n'est pas appliquée lors du calcul de la concentration en NOx dans l'air ambiant, il convient de prendre en compte l'incertitude de cette correction pour estimer l'incertitude associée à la concentration en NOx.

NOTE 2 Les analyseurs s'étalonnent sur les 2 voies, NO et NOx (à l'aide d'un gaz de point d'échelle à des teneurs voisines en NO et NOx pour minimiser l'influence du rendement du four de conversion sur le réglage de la voie NOx, au cas où le rendement serait différent de 100%.

La concentration volumique quart-horaire $(C_{Vol,QH})_{NO_2}$ est ensuite convertie en concentration massique quart-horaire $(C_{Mass,QH})_{NO_2}$ en multipliant la première par un facteur de conversion $F_{Conversion}$ selon l'équation :

$$(C_{Mass,QH})_{NO_2} = (C_{Vol,QH})_{NO_2,corr} \times F_{Conversion} = \left[\frac{(C_{Vol,QH})_{NOx} - (C_{Vol,QH})_{NO}}{\eta} \times 100 \right] \times F_{Conversion} \quad (52)$$

Avec :

- $(C_{Mass,QH})_{NO_2}$ la concentration massique quart-horaire en NO_2 (en $\mu g/m^3$),
- $(C_{Vol,QH})_{NO_2,corr}$ la concentration volumique quart-horaire en NO_2 corrigée en tenant compte du rendement du four de conversion (en nmol/mol),
- $F_{Conversion}$ le facteur de conversion permettant d'exprimer la concentration en $\mu g/m^3$ à partir de nmol/mol,
- $(C_{Vol,QH})_{NOx}$ la concentration volumique quart-horaire en NOx mesurée par l'analyseur,
- $(C_{Vol,QH})_{NO}$ la concentration volumique quart-horaire en NO mesurée par l'analyseur,
- η le rendement du four de conversion exprimé en %.

L'équation (52) montre que l'incertitude associée à la valeur de concentration en NO_2 dans l'air ambiant est liée aux incertitudes associées à la mesure de NO , à la mesure de NOx et au rendement du four de conversion :

- Incertitude associée à la mesure de NO et incertitude associée à la mesure de NOx :
- Les sources d'incertitude de la mesure du NO et de la mesure de NOx sont celles qui sont répertoriées au chapitre 2.3 ;
 - L'analyseur peut être équipé d'une ou de deux cellules de mesure.
Si l'analyseur est équipé d'une seule cellule de mesure, les incertitudes-types liées aux caractéristiques de performance de l'analyseur (caractéristiques métrologiques, sensibilité aux interférents, sensibilité aux paramètres d'environnement) sont évaluées sur la voie NO et sont considérées comme identiques pour la mesure de NO et pour la mesure de NOx ; par conséquent, dans ce cas, $u^2((C_{Vol,QH})_{NOx})$ est calculé avec les mêmes valeurs de caractéristiques de performance que $u^2((C_{Vol,QH})_{NO})$.
 - Si l'analyseur est équipé de deux cellules de mesure, les incertitudes-types liées aux caractéristiques de performance de l'analyseur doivent être évaluées pour chaque cellule, c'est-à-dire pour la voie NO et pour la voie NOx .
- Les incertitudes-types associées aux sources d'incertitude sont évaluées comme indiqué au chapitre 2.5 ;
- Incertitude associée au rendement du four de conversion : elle prend en compte la reproductibilité dans le temps du rendement du four de conversion.
- Incertitude associée au facteur de conversion permettant de convertir la concentration volumique quart-horaire en NO_2 exprimée en nmol/mol en une concentration massique quart-horaire en NO_2 exprimée en $\mu g/m^3$.

3.3. Evaluation des incertitudes-types et des covariances

3.3.1. Incertitudes-types $u((C_{Vol,QH})_{NO})$ et $u((C_{Vol,QH})_{NOx})$

Les incertitudes-types sur les concentrations volumiques quart-horaire en NO et en NOx mesurées par l'analyseur soit respectivement $u((C_{Vol,QH})_{NO})$ et $u((C_{Vol,QH})_{NOx})$ sont évaluées comme indiqué au chapitre 2.

3.3.2. Incertitude-type $u(F_{Conversion})$

L'incertitude-type sur le facteur de conversion $u(F_{Conversion})$ est évaluée comme indiqué au chapitre 2.5.14.

3.3.3. Incertitude-type $u(\eta)$

La valeur du rendement du four de conversion est généralement déterminée en mettant en œuvre la méthode de titration en phase gazeuse en excès d'ozone au moins une fois par an.

L'incertitude-type sur le rendement du four de conversion peut être évaluée soit :

- En considérant l'ensemble des valeurs obtenues par l'utilisateur au cours du temps et en calculant l'écart-type des valeurs des mesures obtenues ($s_{valeurs}$).
- En utilisant les erreurs maximales tolérées (EMT) déterminées lors des essais réalisés par l'utilisateur.

L'incertitude-type sur le rendement du four de conversion $u(\eta)$ est alors calculée en utilisant l'écart-type des valeurs des mesures obtenues par l'utilisateur au cours du temps ou en appliquant une loi uniforme à l'EMT (Se reporter à l'annexe B) définie ci-dessus.

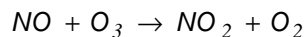
$$u(\eta) = s_{valeurs} \text{ ou } u(\eta) = \frac{EMT}{\sqrt{3}} \quad (53)$$

Avec :

- $u(\eta)$ l'incertitude-type sur le rendement du four de conversion,
- $s_{valeurs}$ l'écart-type des valeurs des mesures de rendement de four de conversion obtenues par l'utilisateur au cours du temps,
- EMT l'erreur maximale tolérée fixée par l'utilisateur.

3.3.4. Covariance $u((C_{Vol,QH})_{NO}, \eta)$

Le rendement du four de conversion est généralement obtenu en mettant en œuvre la méthode de titration en phase gazeuse (TPG) qui consiste à faire réagir du monoxyde d'azote (NO) avec de l'ozone (O_3) suivant la réaction :



Avant et après réaction du NO avec l' O_3 , les lectures en NO et NOx sont relevées sur l'afficheur de l'analyseur, ce qui permet de calculer la valeur du rendement du four de conversion par la formule suivante :

$$\eta = \frac{[(L_{NOx})_f - (L_{NO})_f] - [(L_{NOx})_i - (L_{NO})_i]}{(L_{NO})_i - (L_{NO})_f} \quad (54)$$

Avec :

- η le rendement du four de conversion,
- $(L_{NOx})_i$ la lecture initiale en NOx (avant réaction du NO avec l' O_3),
- $(L_{NO})_i$ la lecture initiale en NO (avant réaction du NO avec l' O_3),
- $(L_{NOx})_f$ la lecture finale en NOx (après réaction du NO avec l' O_3),
- $(L_{NO})_f$ la lecture finale en NO (après réaction du NO avec l' O_3).

En utilisant la formule (54) et après développement des dérivées partielles, la covariance entre la concentration en NO mesurée et le rendement du four de conversion $u((C_{Vol,QH})_{NO,\eta})$ peut s'écrire :

$$u((C_{Vol,QH})_{NO,\eta}) = \frac{1}{(L_{NO})_i - (L_{NO})_f} \times u((C_{Vol,QH})_{NO}, (L_{NOx})_f) - \frac{1}{(L_{NO})_i - (L_{NO})_f} \times u((C_{Vol,QH})_{NO}, (L_{NOx})_i) - \frac{[(L_{NOx})_f + (L_{NOx})_i]}{((L_{NO})_i - (L_{NO})_f)^2} \times u((C_{Vol,QH})_{NO}, (L_{NO})_i) + \frac{[(L_{NOx})_f + (L_{NOx})_i]}{((L_{NO})_i - (L_{NO})_f)^2} \times u((C_{Vol,QH})_{NO}, (L_{NO})_f) \quad (55)$$

Il est fait l'hypothèse que les incertitudes communes à la concentration en NO mesurée dans l'air ambiant $(C_{Vol,QH})_{NO}$ d'une part, et à celles mesurées lors de la détermination du rendement du four de conversion d'autre part, sont les incertitudes de linéarité.

— Dans le cas d'un analyseur équipé d'une seule cellule de mesure, on peut considérer, en première approximation, que l'incertitude de linéarité pour le NO et celle pour le NOx sont identiques, soit :

$$u((C_{Vol,QH})_{NO}, (L_{NOx})_f) = u((C_{Vol,QH})_{NO}, (L_{NOx})_i) = u((C_{Vol,QH})_{NO}, (L_{NO})_i) = u((C_{Vol,QH})_{NO}, (L_{NO})_f) = u_{linéarité}^2 \quad (56)$$

— Dans le cas d'un analyseur équipé de deux cellules de mesure, l'incertitude de linéarité pour le NO est indépendante de celle pour le NOx, soit :

$$u((C_{Vol,QH})_{NO}, (L_{NOx})_f) = u((C_{Vol,QH})_{NO}, (L_{NOx})_i) = 0$$

$$u((C_{Vol,QH})_{NO}, (L_{NO})_i) = u((C_{Vol,QH})_{NO}, (L_{NO})_f) = u_{linéarité}^2 \quad (57)$$

En remplaçant dans l'équation (55) les différentes covariances par leurs valeurs respectives, ceci conduit à montrer que la covariance $u((C_{Vol,QH})_{NO,\eta})$ est nulle.

3.3.5. Covariance $u((C_{Vol,QH})_{NOx,\eta})$

Le même raisonnement que celui mené pour évaluer la covariance $u((C_{Vol,QH})_{NO,\eta})$ est appliqué pour déterminer la covariance $u((C_{Vol,QH})_{NOx,\eta})$.

Les résultats montrent que la covariance $u((C_{Vol,QH})_{NOx,\eta})$ est nulle.

3.3.6. Covariance $u((C_{Vol,QH})_{NOx}, (C_{Vol,QH})_{NO})$

Pour pouvoir estimer cette covariance, il est nécessaire de déterminer les sources d'incertitudes intervenant dans la covariance entre les concentrations en NO et en NOx mesurées en distinguant comme précédemment les analyseurs équipés de deux cellules de mesure et les analyseurs équipés d'une seule cellule de mesure.

Les sources d'incertitudes citées dans le tableau ci-après sont celles retenues pour l'estimation des incertitudes sur les concentrations en NO et en NOx (cf. chapitre 2.5).

Source d'incertitude	Analyseur avec une seule cellule de mesure	Analyseur avec deux cellules de mesure
Répétabilité au point échelle	-	-
Répétabilité à zéro	-	-
Gaz de zéro (C ₀)	X	X
Gaz de point échelle (C)	X	X
Linéarité	X	-

Ecart entre entrée « Mesure » et entrée « Gaz pour étalonnage »	X	X
Dérive de l'analyseur à long terme sur site	X	-
Reproductibilité sur site	X	-
Erreur de moyennage	X	-
Ligne de prélèvement	X	X
Système d'acquisition	X	X
Température environnante	X	-
Tension d'alimentation	X	-
Pression du gaz	X	-
Température du gaz	X	-
Interférents	X	-
Vapeur d'eau	X	-

Tableau : Sources d'incertitude intervenant dans la covariance entre $(C_{vol,QH})_{NO}$ et $(C_{vol,QH})_{NOx}$

Par conséquent, d'après le tableau ci-dessus, la covariance $u((C_{vol,QH})_{NOx}, (C_{vol,QH})_{NO})$ s'écrit :

— Dans le cas d'un analyseur équipé de deux cellules de mesure :

$$u((C_{vol,QH})_{NOx}, (C_{vol,QH})_{NO}) = u^2(C) + u^2(C_0) + u^2(C_{\text{Entrées Mesurage/Gaz pour étalonnage}}) + u^2(C_{\text{Ligne de prélèvement}}) + u^2(C_{\text{Système d'acquisition}}) \quad (58)$$

— Dans le cas d'un analyseur équipé d'une seule cellule de mesure :

$$u((C_{vol,QH})_{NOx}, (C_{vol,QH})_{NO}) = u^2(C) + u^2(C_0) + u^2(C_{\text{Linéarité}}) + u^2(C_{\text{Entrées Mesurage/Gaz pour étalonnage}}) + u^2(C_{\text{Dérive}}) + u^2(C_{\text{Reproductibilité sur site}}) + u(C_{\text{Moyennage}}) + u^2(C_{\text{Ligne de prélèvement}}) + u^2(C_{\text{Système d'acquisition}}) + u^2(C_{\text{Température environnante}}) + u^2(C_{\text{Tension d'alimentation}}) + u^2(C_{\text{Pression du gaz}}) + u^2(C_{\text{Température du gaz}}) + u^2(C_{\text{Int}}) + u^2(C_{\text{Vapeur d'eau}}) \quad (59)$$

3.4. Calcul de l'incertitude-type composée

Selon l'équation (52), la variance $u^2((C_{Mass,QH})_{NO_2})$ associée à la concentration massique quart-horaire de NO_2 est fonction de :

$$u^2((C_{Mass,QH})_{NO_2}) = f((C_{vol,QH})_{NO}; (C_{vol,QH})_{NOx}; \eta; F_{\text{Conversion}})$$

L'application de la loi de propagation des incertitudes à l'équation (52) conduit à :

$$\begin{aligned}
u^2((C_{Mass,QH})_{NO_2}) &= \left[\frac{\partial(C_{Mass,QH})_{NO_2}}{\partial(C_{Vol,QH})_{NOx}} \right]^2 \times u^2((C_{Vol,QH})_{NOx}) + \left[\frac{\partial(C_{Mass,QH})_{NO_2}}{\partial(C_{Vol,QH})_{NO}} \right]^2 \times u^2((C_{Vol,QH})_{NO}) \\
&\quad \downarrow \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \downarrow \\
&\qquad \qquad \text{Chapitre 2.5} \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{Chapitre 2.5} \\
&+ \left[\frac{\partial(C_{Mass,QH})_{NO_2}}{\partial F_{Conversion}} \right]^2 \times u^2(F_{Conversion}) + \left[\frac{\partial(C_{Mass,QH})_{NO_2}}{\partial \eta} \right]^2 \times u^2(\eta) \\
&\quad \downarrow \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \downarrow \\
&\qquad \qquad \text{Chapitre 2.5} \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{Chapitre 3.3.3.} \\
&+ 2 \times \left[\frac{\partial((C_{Mass,QH})_{NO_2})}{\partial(C_{Vol,QH})_{NO}} \right] \times \left[\frac{\partial(C_{Mass,QH})_{NO_2}}{\partial \eta} \right] \times u((C_{Vol,QH})_{NO}, \eta) \\
&\qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \downarrow \\
&\qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad = 0 \text{ (Chapitre 3.3.4.)} \\
&+ 2 \times \left[\frac{\partial((C_{Mass,QH})_{NO_2})}{\partial(C_{Vol,QH})_{NOx}} \right] \times \left[\frac{\partial(C_{Mass,QH})_{NO_2}}{\partial \eta} \right] \times u((C_{Vol,QH})_{NOx}, \eta) \\
&\qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \downarrow \\
&\qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad = 0 \text{ (Chapitre 3.3.5.)} \quad (60) \\
&+ 2 \times \left[\frac{\partial(C_{Mass,QH})_{NO_2}}{\partial(C_{Vol,QH})_{NOx}} \right] \times \left[\frac{\partial(C_{Mass,QH})_{NO_2}}{\partial(C_{Vol,QH})_{NO}} \right] \times u((C_{Vol,QH})_{NOx}, (C_{Vol,QH})_{NO}) \\
&\qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \downarrow \\
&\qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{Chapitre 3.3.6.}
\end{aligned}$$

Soit, après développement des dérivées partielles,

$$\begin{aligned}
u^2((C_{Mass,QH})_{NO_2}) &= \left[\frac{100 \times F_{Conversion}}{\eta} \right]^2 \times u^2((C_{Vol,QH})_{NOx}) + \left[\frac{100 \times F_{Conversion}}{\eta} \right]^2 \times u^2((C_{Vol,QH})_{NO}) \\
&\quad \downarrow \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \downarrow \\
&\qquad \text{Chapitre 2.5} \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{Chapitre 2.5} \\
&+ \left[\frac{((C_{Vol,QH})_{NOx} - (C_{Vol,QH})_{NO}) \times 100}{\eta} \right]^2 \times u^2(F_{Conversion}) + \left[\frac{((C_{Vol,QH})_{NOx} - (C_{Vol,QH})_{NO}) \times 100 \times F_{Conversion}}{\eta^2} \right]^2 \times u^2(\eta) \\
&\quad \downarrow \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \downarrow \\
&\qquad \text{Chapitre 2.5} \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{Chapitre 3.3.3.} \\
&- 2 \times \left[\frac{100 \times F_{Conversion}}{\eta} \right]^2 \times u((C_{Vol,QH})_{NOx}, (C_{Vol,QH})_{NO}) \\
&\quad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \downarrow \\
&\qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{Chapitre 3.3.6.}
\end{aligned} \quad (61)$$

Avec :

- $u((C_{Mass,QH})_{NO_2})$ l'incertitude-type composée sur la concentration massique quart-horaire en NO_2 ,
- $F_{Conversion}$ le facteur de conversion permettant d'exprimer la concentration en $\mu g/m^3$ à partir de $nmol/mol$,
- η le rendement du four de conversion,

- $(C_{Vol,QH})_{NOx}$ la concentration volumique quart-horaire en NOx mesurée par l'analyseur,
- $(C_{Vol,QH})_{NO}$ la concentration volumique quart-horaire en NO mesurée par l'analyseur,
- $u^2((C_{Vol,QH})_{NOx})$ la variance sur la concentration volumique quart-horaire en NOx mesurée par l'analyseur,
- $u^2((C_{Vol,QH})_{NO})$ la variance sur la concentration volumique quart-horaire en NO mesurée par l'analyseur,
- $u^2(\eta)$ la variance sur le rendement du four de conversion,
- $u^2(F_{Conversion})$ la variance sur le facteur de conversion permettant d'exprimer la concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ à partir de nmol/mol,
- $u((C_{Vol,QH})_{NOx}, (C_{Vol,QH})_{NO})$ la covariance entre les concentrations volumiques quart-horaires en NO et NOx mesurées par l'analyseur.

3.5. Expression finale du résultat

Pour passer de l'incertitude-type composée à l'incertitude élargie, on multiplie par un coefficient d'élargissement k traditionnellement égal à 2, soit :

$$U((C_{Mass,QH})_{NO_2}) = 2 \times \sqrt{u^2((C_{Mass,QH})_{NO_2})} \quad (62)$$

Avec :

- $u((C_{Mass,QH})_{NO_2})$ l'incertitude-type composée sur la concentration massique quart-horaire en NO₂,
- $U((C_{Mass,QH})_{NO_2})$ l'incertitude élargie sur la concentration massique quart-horaire en NO₂.

4. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ELARGIE ASSOCIEE A UNE CONCENTRATION MOYENNE TEMPORELLE

Comme il a été vu au chapitre 2.2, les valeurs instantanées fournies par les analyseurs sont moyennées sur un pas de temps choisi par l'utilisateur ; ce pas de temps est le quart-horaire dans le cas des réseaux de surveillance de la qualité de l'air, pris comme valeur de base pour l'établissement du budget d'incertitude dans le présent guide.

Les valeurs ainsi obtenues, considérées comme des résultats de mesure individuels, sont utilisées afin de déterminer des valeurs sur des périodes plus grandes (heure, jour, mois...). Ces dernières sont donc obtenues par moyennage de valeurs quart-horaires et peuvent être comparées à des valeurs limites ou à des objectifs de qualité de l'air fixés dans les Directives européennes.

NOTE Dans le cadre de la surveillance de la qualité de l'air ambiant, comme indiqué en annexe A de la partie 1, les moyennes horaires sont calculées à partir de données quart-horaires, et à partir des moyennes horaires ainsi obtenues les moyennes sur 8h, journalières ou annuelles sont déterminées.

Il peut arriver que pour la période de moyennage considérée, la couverture de données soit incomplète.

Pour déterminer l'incertitude de la moyenne temporelle visée, il convient alors de prendre en compte l'incertitude liée au système de mesure, mais aussi l'incertitude due à la couverture incomplète de

l'ensemble des données, comme cela est décrit dans la norme NF ISO 11222 - Qualité de l'air - Détermination de l'incertitude de mesure de la moyenne temporelle des mesurages de la qualité de l'air.

Il apparaît toutefois évident, que pour calculer une moyenne temporelle sur une période visée, un nombre minimum de données sur cette période soit disponible.

C'est ainsi que pour la surveillance de la qualité de l'air ambiant par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), il a été défini des règles de validation des moyennes dans le guide « Surveillance de la qualité de l'air – Règles et recommandations en matière de validation des données, critères d'agrégation, paramètres statistiques », version du 01/01/2001, élaboré par le GT Validation (Ministère chargé de l'Environnement, ADEME, AASQA et Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air).

A titre indicatif, on peut citer parmi les conventions adoptées, les suivantes :

La règle de base est qu'il faut disposer d'au moins 75% de valeurs valides pour qu'une moyenne soit validée, quelle que soit la période sur laquelle la moyenne est calculée : quart-horaire, horaire, journalière ou annuelle ; ainsi une moyenne horaire est valide lorsqu'on dispose d'au moins 3 mesures quart-horaires valides dans l'heure ;

- Validité de la moyenne journalière : si les mesures sont réalisées au moyen d'analyseurs automatiques délivrant des données quart-horaires, il faut disposer d'au moins 75% des données horaires dans la journée pour valider la moyenne ;
- Validité de la moyenne annuelle : si les mesures sont réalisées au moyen d'analyseurs automatiques délivrant des données quart-horaires, il faut disposer d'au moins 75% des données horaires dans l'année et qu'il n'y ait aucune période sans donnée de plus de 720 heures consécutives (soit 30 jours) dans l'année considérée pour valider les données.

NOTE 1 Le cas de la moyenne sur 8 heures (par exemple dans le cas de la valeur limite de CO et de la limite pour la protection de la santé en O₃) n'est pas traité spécifiquement dans ce guide ; mais on peut supposer que les mêmes dispositions que pour la moyenne journalière s'appliquent.

NOTE 2 Dans le cas de mesures effectuées au moyen d'analyseurs automatiques délivrant des mesures quart-horaires, le fait de calculer les moyennes journalières ou annuelles à partir de moyennes horaires plutôt qu'à partir des données quart-horaires, peut conduire à valider ces moyennes avec un nombre de données de base quart-horaires bien inférieur à 75%. En effet, les moyennes horaires sont validées dès lors que 75% des données quart-horaires sont fournies ; si on ne dispose que de 75% de données horaires pour calculer une moyenne journalière ou annuelle (ce qui permet de valider cette moyenne), et que, dans le pire des cas, toutes ces moyennes horaires sont calculées à partir de seulement 75% de données quart-horaires, cela signifie que la moyenne journalière ou annuelle peut être calculée et validée sur la base de 56,3% de données quart-horaires (75% de données horaires x 75% de données quart-horaires).

4.1. Définition du mesurande

Le mesurande est une concentration massique moyenne en SO₂, NO, NO₂, NO_x, O₃ ou CO, intégrée sur une période fixée en fonction de l'objectif de la mesure.

Le mesurande (au niveau du poste central) est exprimé en µg/m³ pour les composés SO₂, NO, NO₂, NO_x et O₃ et en mg/m³ pour le composé CO (conditions standards : 20°C et 101,3 kPa).

4.2. Calcul de l'incertitude-type composée associée à la moyenne temporelle

Le mesurande pouvant varier dans le temps et le système de mesure pouvant présenter des sources d'erreurs systématiques, l'incertitude associée à la moyenne temporelle ne peut pas être évaluée par un simple calcul d'écart-type de la moyenne à partir des résultats obtenus.

L'estimation de l'incertitude de la moyenne temporelle doit prendre en compte le système de mesure d'une part, et la couverture temporelle incomplète des données d'autre part, chacun contribuant de façon indépendante à l'incertitude de la moyenne temporelle.

Mais le calcul présenté ci-après, basé sur les prescriptions de la norme NF ISO 11222, n'est applicable que si les données utilisées pour calculer la moyenne temporelle sont représentatives de la structure temporelle du mesurande sur la période de temps définie.

Il est à noter que la condition d'un nombre minimum de données disponibles (par exemple 75%) sur la période de moyennage choisie pour valider une moyenne temporelle, ne garantit pas la représentativité des données fournies pour la période considérée et donc ni celle de la moyenne calculée. Par exemple, dans le cas d'une moyenne horaire où un quart-horaire peut manquer, si ce dernier correspond à un pic de concentration, la moyenne horaire prise égale à la moyenne arithmétique des trois autres quart-heures peut présenter un écart significatif par rapport à la concentration moyenne qui aurait été obtenue avec toutes les données. Dans le cas d'une moyenne mensuelle ou annuelle pour laquelle le taux minimum de données disponibles correspond à un plus grand nombre de résultats, si les données manquantes sont isolées et réparties de façon aléatoire sur la période de moyennage visée, alors la moyenne mensuelle ou annuelle a plus de chance d'être jugée représentative de la période.

Pour juger de la représentativité des données disponibles, une solution consisterait à comparer les concentrations mesurées à celles fournies par un autre système de mesure situé sur un site proche et/ou présentant sensiblement les mêmes caractéristiques environnementales.

Le calcul de l'incertitude de la moyenne temporelle présenté dans les paragraphes qui suivent, ne prend donc pas en compte l'incertitude liée au manque de représentativité éventuel des données utilisées pour calculer la moyenne temporelle. Une des hypothèses est que les résultats de mesure sont représentatifs.

4.2.1. Données d'entrée

Soit $C_{Ind,i}$ les concentrations individuelles à partir desquelles est calculée la moyenne temporelle ($C_{Ind,i}$ peut être une concentration quart-horaire, horaire...).

Soit N le nombre de résultats de concentrations individuelles $C_{Ind,i}$, $i = 1$ à N , relevés sur la période de moyennage T considérée, et utilisés pour calculer la moyenne temporelle \bar{C}_T .

L'incertitude associée à la concentration individuelle $C_{Ind,i}$ est liée à la fois à des erreurs systématiques et à des erreurs aléatoires. Elle peut s'écrire sous la forme suivante :

$$u^2(C_{Ind,i}) = u_a^2(C_{Ind,i}) + u_{na}^2(C_{Ind,i}) \quad (63)$$

Avec :

- $u^2(C_{Ind,i})$ l'incertitude-type composée de la concentration individuelle $C_{Ind,i}$;
- $u_a^2(C_{Ind,i})$ la partie aléatoire due aux variations aléatoires du processus de mesurage et aux variations aléatoires des grandeurs d'influence ;
- $u_{na}^2(C_{Ind,i})$ la partie non aléatoire, due à des écarts systématiques non corrigés dans le processus de mesurage (par exemple liés aux caractéristiques métrologiques de l'analyseur) ou à des incertitudes de grandeurs d'influence fixes.

La norme NF ISO 11222 distingue :

- Le cas où l'ensemble des données $C_{Ind,i}$, $i=1$ à N , est associé à une déclaration d'incertitude qui sépare les parties aléatoires et non-aléatoires. Pour estimer l'incertitude associée à la moyenne temporelle, il convient de connaître les variances $u_a^2(C_{Ind,i})$ et $u_{na}^2(C_{Ind,i})$, où $u_a(C_{Ind,i})$ désigne l'incertitude-type associée aux erreurs aléatoires et $u_{na}(C_{Ind,i})$ $u_a(C_{Ind,i})$ désigne l'incertitude-type associée aux erreurs non-aléatoires. Dans la norme NF ISO 11222, cette dernière est considérée constante pour tous les résultats de mesurage ($u_{na}^2(C_{Ind,i}) = u_{na}^2$).

- Le cas où l'ensemble des données est associé à une déclaration d'incertitude ne séparant pas les parties aléatoires et non-aléatoires de l'incertitude. Dans ce cas, l'incertitude-type associée est considérée comme non-aléatoire, ce qui maximalise l'incertitude associée à la moyenne temporelle ; en effet la contribution non-aléatoire ne dépend pas du nombre d'observations tandis que la contribution aléatoire d'une incertitude diminue lorsque le nombre d'observations augmente. Pour estimer l'incertitude associée à la moyenne temporelle, il convient dans ce cas de connaître la variance $u_{na}^2(C_{Ind,i})$.

Il n'est pas toujours possible de classer une composante d'incertitude en contribution aléatoire ou non-aléatoire. Comme précisé dans la norme NF ENV 13005, la nature de la contribution peut être conditionnée par l'usage qui est fait de la grandeur correspondante ou par le contexte dans lequel apparaît la grandeur dans le modèle mathématique.

Par exemple, une grandeur d'influence comme la sensibilité à la pression atmosphérique peut être considérée comme une contribution systématique si elle est prise en compte sous forme d'EMT ou comme une contribution aléatoire si l'incertitude-type associée est calculée sur la base du coefficient de sensibilité et des variations de pression atmosphérique qui ne peuvent pas être régulées.

Le caractère systématique ou aléatoire d'une composante peut également dépendre de la période de moyennage considérée. Par exemple, si on considère l'incertitude de l'étalon, dans le cas d'un calcul de moyenne temporelle sur une période « courte » (moyenne journalière), la contribution de l'étalon peut être considérée comme une composante systématique de l'incertitude de la moyenne temporelle. Par contre, pour une moyenne temporelle sur une durée au cours de laquelle le titre de l'étalon peut dériver, la contribution de l'étalon peut être considérée comme aléatoire.

Compte tenu de la variété des combinaisons possibles dans le classement des composantes de l'incertitude en variables aléatoires ou systématiques, seul le cas où les contributions aléatoire et non-aléatoire ne sont pas séparées est traité dans le présent guide.

Pour évaluer la contribution aléatoire et la contribution systématique de l'incertitude associée à un résultat de mesure, une possibilité consiste à exploiter les résultats des essais interlaboratoires, les écarts systématiques pouvant être évalués à partir de la variance interlaboratoire, et les écarts aléatoires à partir de la variance de répétabilité. Dans ce cas, il s'agirait d'une analyse globale, avec une répartition de l'incertitude associée à un résultat de mesure en une fraction aléatoire et une fraction non-aléatoire et non pas d'une analyse de chaque composante.

4.2.2. Procédure de calcul de l'incertitude-type associée à la moyenne temporelle

La moyenne temporelle est calculée en appliquant l'équation suivante :

$$\overline{C_T} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N C_{Ind,i} \quad (64)$$

Avec :

- $\overline{C_T}$ la moyenne temporelle sur la période de moyennage T ,
- $C_{Ind,i}$, $i=1$ à N les concentrations individuelles à partir desquelles est calculée $\overline{C_T}$.

L'incertitude associée à la moyenne temporelle est donnée par l'équation suivante :

$$u^2(\overline{C_T}) = u_M^2(\overline{C_T}) + u_S^2(\overline{C_T}) \quad (65)$$

Où :

- $u_M^2(\overline{C_T})$ la contribution liée au système de mesurage,
- $u_S^2(\overline{C_T})$ la contribution liée à une couverture incomplète de la période de moyennage par les concentrations $C_{Ind,i}$.

4.2.2.1. Contribution liée au système de mesurage $u_M^2(\overline{C_T})$

Dans le cas où l'ensemble des données est associé à une déclaration d'incertitude ne séparant pas les parties aléatoire et non-aléatoire de l'incertitude, l'incertitude-type $u_M(\overline{C_T})$ de la moyenne temporelle due au système de mesurage utilisé est donnée par :

$$u_M^2(\overline{C_T}) = u_{na}^2(C_{Ind,i}) = u^2(C_{Ind,i})$$

Avec :

- u_{na} l'incertitude-type de $C_{ind,i}$ dans l'intervalle de temps T , considérée comme non-aléatoire et comme étant la même pour toutes les données $C_{ind,i}$, $i=1$ à N .

4.2.2.2. Contribution liée à une couverture incomplète

La contribution des données manquantes à l'incertitude associée à la moyenne temporelle est donnée par l'équation suivante :

$$u_S^2(\overline{C_T}) = \left(1 - \frac{N}{N_{max}}\right) \times \frac{1}{N} \times s^2(C_{Ind,i}) \quad (66)$$

Avec :

- N_{max} le nombre de résultats de mesurage correspondant à une couverture totale de la période de moyennage T ,
- $s(C_{Ind,i})$ l'écart-type de la série des N résultats de mesurage utilisés pour calculer la moyenne temporelle, soit :

$$s^2(C_{Ind,i}) = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (C_{Ind,i} - \overline{C_T})^2 \quad (67)$$

4.2.2.3. Incertitude-type composée associée à la moyenne temporelle

La combinaison des incertitudes-types liées au système de mesure et à une couverture incomplète des données conduit à l'expression de l'incertitude-type composée associée à la moyenne temporelle suivante :

$$u^2(\overline{C_T}) = u_M^2(\overline{C_T}) + u_S^2(\overline{C_T}) = u^2(C_{Ind,i}) + \frac{N_{max} - N}{N_{max} \times N \times (N-1)} \sum_{i=1}^N (C_{Ind,i} - \overline{C_T})^2 \quad (68)$$

Exemples :

- Pour une moyenne horaire pour laquelle il manquerait une donnée quart-horaire, l'incertitude $u(C_H)$ sera calculée comme suit :

$$u^2(C_H) = u^2(C_{QH}) + \frac{1}{24} \sum_{i=1}^3 (C_{QH,i} - C_H)^2 \quad \text{avec} \quad C_H = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 C_{QH,i} \quad (69)$$

— Pour une moyenne journalière pour laquelle il manquerait 5 données horaires, l'incertitude $u(C_J)$ sera calculée comme suit :

$$u^2(C_J) = u^2(C_H) + \frac{5}{8208} \sum_{i=1}^{19} (C_{H,i} - C_J)^2 \quad \text{avec} \quad C_H = \frac{1}{19} \sum_{i=1}^{19} C_{H,i} \quad (70)$$

L'incertitude $u(C_H)$ est considérée comme constante. Dans le cas où la couverture des données est incomplète pour la journée considérée, l'incertitude d'une moyenne horaire avec une donnée manquante est supérieure à celle où toutes les données sont fournies. L'incertitude $u(C_H)$ sera prise égale à la valeur d'incertitude la plus élevée obtenue au cours de la journée, c'est-à-dire l'incertitude associée à une moyenne horaire pour laquelle il manque un quart-horaire et où les trois valeurs quart-horaires fournies sont les plus dispersées.

$$u^2(C_J) = u^2(C_{QH}) + \frac{1}{24} \sum_{i=1}^3 (C_{QH,i} - C_H)^2 + \frac{5}{8208} \sum_{i=1}^{19} (C_{H,i} - C_J)^2 \quad (71)$$

$$u^2(C_J) = u^2(C_{QH}) + \frac{1}{12} \sigma_{\max,J}^2(C_H) + \frac{5}{8208} \sum_{i=1}^{19} (C_{H,i} - C_J)^2 \quad (72)$$

Avec :

— $\sigma_{\max,J}^2(C_H)$ est l'écart-type de dispersion des données quart-horaires le plus élevé parmi les écarts-types des moyennes horaires pour lesquelles il manque une donnée quart-horaire.

4.3. Expression finale du résultat

L'incertitude élargie de la moyenne temporelle est calculée selon l'équation suivante :

$$U_c(\overline{C_T}) = k_T \times u(\overline{C_T}) \quad (73)$$

Avec :

— k_T le facteur d'élargissement à un niveau de confiance de 95%.

Le facteur d'élargissement k_T à appliquer pour déterminer l'incertitude élargie à un niveau de confiance de 95%, dépend du degré de liberté f_{eff} de l'incertitude $u(\overline{C_T})$.

Si on suppose que la loi de probabilité de $\overline{C_T}$ est approximativement normale, le facteur d'élargissement k_T est posé égal à 2 pour un niveau de confiance de 95%.

5. VERIFICATION DE LA COHERENCE DU CALCUL D'INCERTITUDE

Le calcul d'incertitude tel que présenté dans les chapitres précédents correspond à une approche « théorique ». Dans cette approche GUM il est difficile d'appréhender certaines composantes d'incertitude liées par exemple à la mise en œuvre de la mesure, à l'opérateur, au vieillissement des appareils pouvant conduire à l'évolution des caractéristiques de performance. Des essais intra ou interlaboratoires peuvent permettre de quantifier ces composantes. L'exploitation des données obtenues lors de l'ajustage des analyseurs « en routine » peut apporter des informations complémentaires.

Par ailleurs comme le préconise la norme NF ISO 14956, il convient de s'assurer de la cohérence du résultat des budgets d'incertitude par le biais de tests interlaboratoires.

ANNEXE A

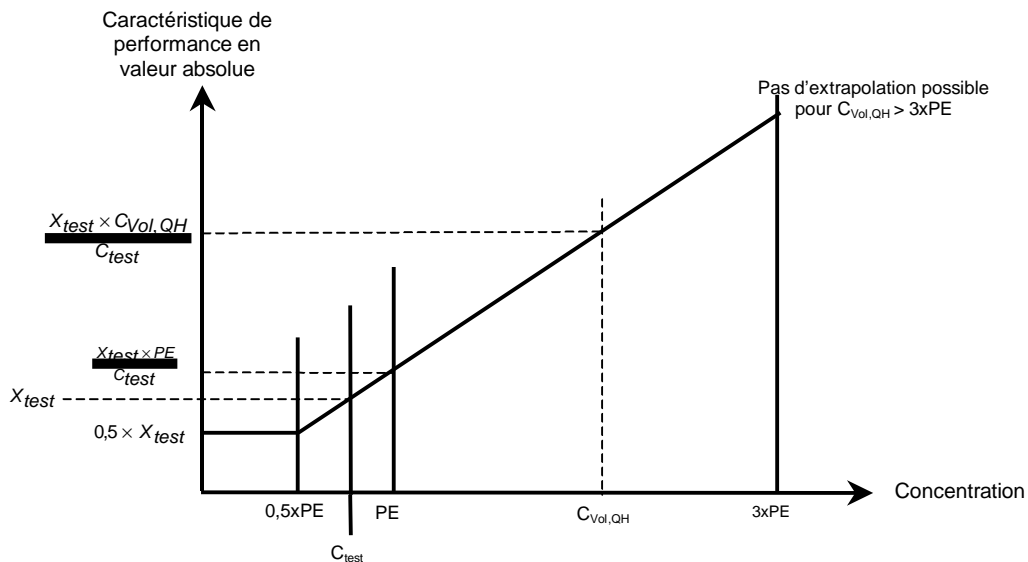
Exemple de règle d'extrapolation des caractéristiques de performance

La valeur d'une caractéristique de performance dépend de la concentration à laquelle elle est évaluée, mais en l'absence de connaissance de la variation des caractéristiques de performance sur un domaine de concentration élargi, il a été considéré que la proportionnalité de la caractéristique à la concentration d'essai devait être limitée à une gamme de concentration variant de $0,5 \times PE$ à $3 \times PE$, où PE est la valeur de la pleine échelle utilisée pour l'évaluation de l'appareil.

L'extrapolation ou interpolation est réalisée comme décrit ci-après.

Soit X_{test} la valeur absolue de la caractéristique de performance déterminée à une concentration de test C_{test} ; la valeur de la caractéristique au niveau $C_{Vol,QH}$ sera calculée, en valeur absolue, de la façon suivante :

- Si $C_{Vol,QH} > 3 \times PE$: pas d'extrapolation possible ; des tests d'évaluation doivent être refaits.
- Si $0,5 \times PE \leq C_{Vol,QH} \leq 3 \times PE$: la valeur de la caractéristique $X_{C_{Vol,QH}}$ au niveau de $C_{Vol,QH}$ est calculée de la façon suivante : $X_{C_{Vol,QH}} = \frac{X_{test} \times C_{Vol,QH}}{C_{test}}$.
- Si $C_{Vol,QH} < 0,5 \times PE$: la valeur de la caractéristique $X_{C_{Vol,QH}}$ au niveau de $C_{Vol,QH}$ est égale à $X_{C_{Vol,QH}} = 0,5 \times X_{test}$.



ANNEXE B

Erreur Maximale Tolérée

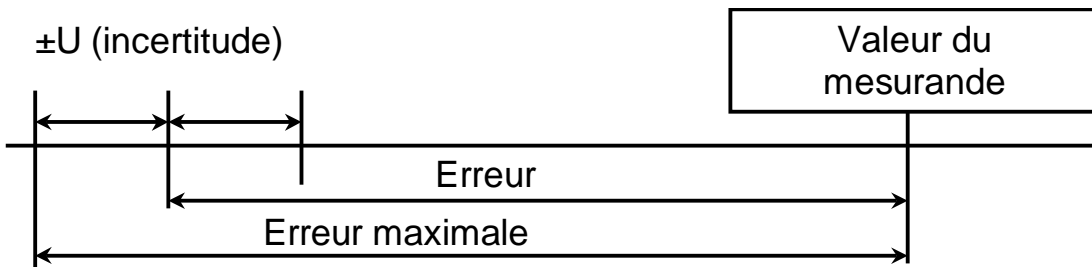
B.1. Définition

L'EMT est l'Erreur Maximale Tolérée. Elle est définie par l'utilisateur à partir de règles internes ou normatives.

B.2. Erreur maximale

A partir des résultats de l'étalonnage, on peut évaluer l'erreur maximale de l'appareil de mesure :

$$\text{erreur maximale} = \text{erreur} + \text{incertitude élargie}$$



B.3. Erreur maximale tolérée

Dans certains cas, l'utilisateur d'un instrument de mesure n'a besoin que de s'assurer que l'erreur de l'instrument est inférieure à une Erreur Maximale Tolérée ou EMT, il demande donc au laboratoire d'étalonnage de procéder à une vérification.

Erreurs Maximales Tolérées ou Limites d'erreur tolérés :

Valeurs extrêmes d'une erreur tolérées pas les spécifications, règlements, etc, pour un instrument de mesure donné (VIM 5.21)

Vérification:

Confirmation par examen et établissement des preuves que les exigences spécifiées ont été satisfaites (Guide ISO/CEI 25)

B.4. Contenu du constat de vérification

- Renseignements administratifs
 - Identiques au certificat d'étalonnage
- Informations techniques
 - Identiques au certificat d'étalonnage mais l'indication des résultats est facultative
- Jugement
 - Dans les cas simples, l'appareil est jugé conforme ou non conforme
 - Dans les cas plus complexes, le jugement peut être nuancé

B.5. Nuances possibles d'un jugement

Décision	Étendue d'erreurs tolérées	
Acceptation		
Acceptation avec risques d'accepter un appareil mauvais		
Acceptation ou refus avec risques partagés		
Refus avec risques de refuser un appareil bon		
Refus		

Légende :

résultat de mesure avec son incertitude de mesure associée
 en grisé : zones hors tolérances

B.6. Exploitation d'un constat de vérification

- L'appareil est conforme
 - remise en service
- L'appareil n'est pas conforme
 - réglage
 - réparation
 - déclassement
 - réforme

Lorsque l'appareil n'est pas conforme, une autre solution consiste à utiliser les résultats de l'étalonnage pour effectuer une correction et ramener ainsi les erreurs dans les limites tolérées.

GUIDE PRATIQUE D'UTILISATION

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

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

Projet du 30/11/2005

Version 3

Ce document comporte XX pages (hors couverture).

NOVEMBRE 2005

Table des matières

1. <i>DEFINITIONS</i>	2
2. <i>DESCRIPTION DE LA METHODE DE MESURE</i>	2
3. <i>DEFINITION DU MESURANDE</i>	2
4. <i>ANALYSE DU PROCESSUS DE MESURE : METHODE DES « 5 M » - RECHERCHE DES CAUSES D'ERREURS</i>	3
5. <i>MODELE MATHEMATIQUE</i>	5
6. <i>DETERMINATION DES INCERTITUDES RELATIVES</i>	8
7. <i>CALCUL DE L'INCERTITUDE-TYPE COMPOSEE</i>	17
8. <i>EXPRESSION FINALE DU RESULTAT</i>	19
<i>ANNEXE A CRITERES DE PERFORMANCES DES ECHANTILLONNEURS PASSIFS</i>	20
<i>ANNEXE B CONSERVATION DES CARTOUCHES RADIELLO (CODE 145) APRES PRELEVEMENT</i>	21
<i>ANNEXE C INFLUENCE DES PARAMETRES ENVIRONNEMENTAUX SUR LES DEBITS D'ECHANTILLONNAGE (ESSAIS EN ENCEINTE)</i>	22
<i>ANNEXE D PROCEDURE POUR LA PREPARATION DE SOLUTIONS ETALONS PAR GRAVIMETRIE (DOCUMENT EMD)</i>	23
<i>ANNEXE E EFFICACITE DE DESORPTION ET ESTIMATION DE SON INCERTITUDE</i>	24

Introduction

Ce guide pratique pour l'estimation de l'incertitude, sur les mesurages de benzène, réalisés sur site par la méthode manuelle du tube à diffusion suivie d'une désorption thermique en laboratoire, concerne tous les échantillonneurs à diffusion passive (de type Perkin-Elmer et Radiello).

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

1. DEFINITIONS

1.1. Echantillonneur ou préleveur ou tube par diffusion

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

1.2. Efficacité de désorption

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

1.3. Rapport de split

Rapport entre la quantité injectée dans la colonne d'analyse et la quantité entrante dans le préconcentreur ou thermodésorbeur

2. DESCRIPTION DE LA METHODE DE MESURE

La mesure de la concentration de benzène est réalisée par le piégeage du benzène à l'aide d'un échantillonneur passif, suivi d'une désorption thermique et d'une analyse.

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

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

3. DEFINITION DU MESURANDE

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

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

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

Le mesurande est exprimé en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ aux conditions standards (293 K et 101,325 kPa).

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

NOTE 2 La norme NF EN 14662-4 préconise une durée de prélèvement de 14 jours. Mais, une durée de prélèvement de 7 jours peut être également appliquée, selon la géométrie de l'échantillonneur et la nature de l'adsorbant.

NOTE 3 Des critères de performance des préleveurs passifs sont présentés en annexe B.

NOTE 4 Il est recommandé d'utiliser les échantillonneurs Radiello pour une durée de prélèvement de 7 jours, comme l'illustre le **rapport XX** de l'Ecole des Mines de Douai.

4. ANALYSE DU PROCESSUS DE MESURE : METHODE DES « 5 M » - RECHERCHE DES CAUSES D'ERREURS

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

4.1. Les moyens

Les « moyens » ayant une influence sur la mesure sont décrits ci-après :

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

4.2. La méthode

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

- Avant prélèvement :
 - Corps diffusifs
 - Conditionnement des échantillonneurs : blanc de l'échantillonneur
 - Stockage et transport : risque de contamination lors du stockage au laboratoire et lors du transport entre le laboratoire et le site de prélèvement

- Après prélèvement :
 - Transport : risque de perte et de contamination
 - Stockage : manque de stabilité de l'échantillonneur
 - Débit d'échantillonnage
 - Temps de prélèvement
 - Corrections de température et de pression atmosphérique : les moyennes des valeurs de température et de pression atmosphérique sur la période de prélèvement sont utilisées pour ramener la concentration aux conditions standards
 - Caractéristiques de performance du dispositif d'analyse :
 - Linéarité
 - Répétabilité
 - Sélectivité (Coélution ...)
 - Stabilité de l'échantillon
 - Dérive entre deux étalonnages
 - Rapports de split : l'incertitude due à la variation des rapports de split sera prise en compte dans l'incertitude de répétabilité et dans la dérive

4.3. Le milieu

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

- Température
- Hygrométrie
- Pression
- Vitesse d'air : La vitesse d'air a une influence sur le débit d'échantillonnage. L'augmentation de la vitesse d'air induit un accroissement du débit d'échantillonnage qui sera plus ou moins important selon les caractéristiques géométriques de l'échantillonneur.
- Interférents

4.4. La matière

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

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

4.5. La main d'œuvre

L'influence de la main d'œuvre peut être évaluée lors d'essais interlaboratoires.

4.6. Synthèse

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

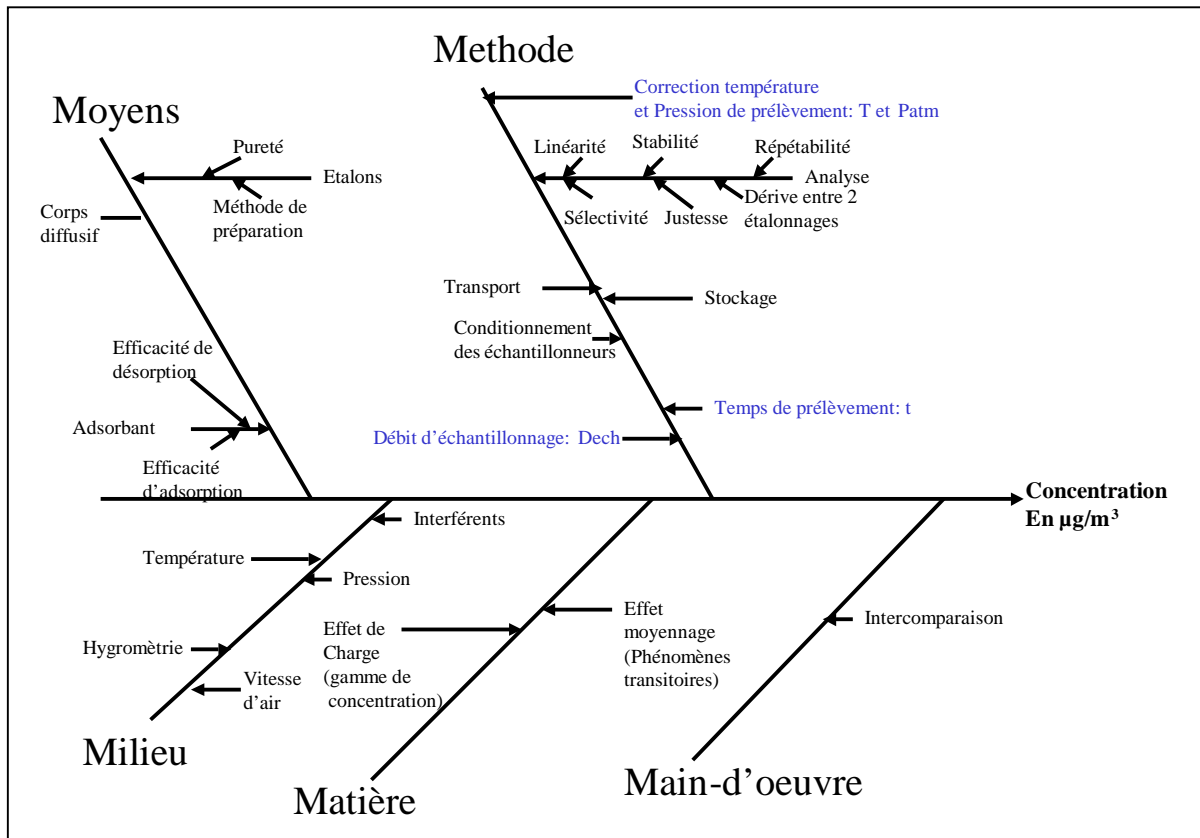


Figure 1 : Diagramme des 5M

Dans le diagramme des 5M, est répertorié le maximum de sources d'incertitude. Toutefois, il est à noter que certaines d'entre elles ne pourront pas être évaluées (du moins pour le moment) par manque d'informations disponibles. Dans le calcul final, ces sources seront notées comme étant « non évaluées ».

5. MODELE MATHÉMATIQUE

5.1. Modèle mathématique utilisé pour calculer la concentration de benzène

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

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

Avec :

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

NOTE Masse du blanc m_{blanc} :

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

- La norme EN 14662-4 fixe un critère de performance sur le blanc égal à 2 ng pour les échantillonneurs de marque Perkin Elmer, soit 2% de la masse adsorbée sur une période d'exposition de 14 jours pour une concentration du niveau de la valeur limite annuelle ($5 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Pour cette valeur de blanc, la norme ne prévoit pas sa prise en compte dans le calcul de la concentration.
- D'après les essais réalisés par l'EMD sur des échantillonneurs Radiello, la valeur du blanc est inférieure à 0,5% de la masse adsorbée sur une période d'exposition de 7 jours et pour une concentration de l'ordre de la valeur limite annuelle ($5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (cf rapport XXXXXXXX). Cette valeur de blanc peut donc être également négligée, ainsi que son incertitude-type associée.
- Par ailleurs des essais ont montré que des échantillonneurs conditionnés pouvaient être conservés jusqu'à 28 jours avant exposition, à 4°C ou à température ambiante, sans évolution significative de la masse du blanc.

Compte tenu de ces remarques, l'équation (1) devient :

$$C(\mu\text{g} / \text{m}^3) = \frac{m_{\text{mesurée}}}{D_{\text{éch}} \times t \times d} \times \frac{101,3}{\bar{P}_{\text{atm}}} \times \frac{\bar{T}}{293} \times 10^6 \quad (2)$$

Chaque composante de l'équation (1) ($m_{\text{mesurée}}$, m_{blanc} , $D_{\text{éch}}$...) a une incertitude qui est liée à plusieurs paramètres d'influence récapitulés dans le diagramme des 5 M. Les paramètres d'influence peuvent donc être regroupés comme indiqué sur la figure 2. Ce regroupement permet en outre de simplifier la quantification de l'incertitude.

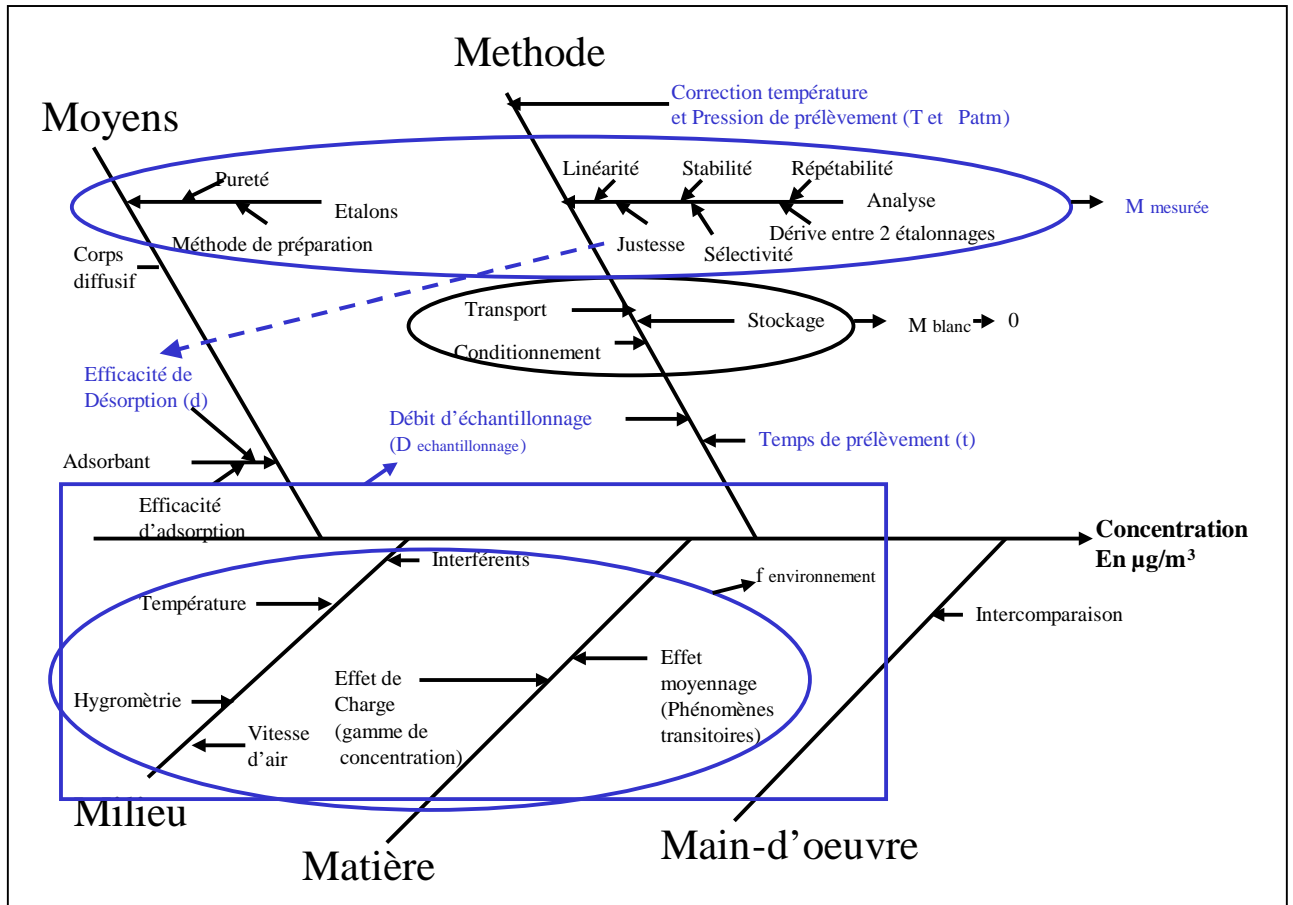


Figure 2 : Diagramme des 5M simplifié

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

5.2. Modèle mathématique utilisé pour calculer la masse mesurée

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

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

Avec :

- $m_{mod\ élisée}$ la masse déduite de la courbe d'étalonnage (modèle de linéarité) (μg),
- $X_{répétabilité}$ le facteur de correction lié à la répétabilité analytique,
- $X_{sélectivité}$ le facteur de correction lié à la sélectivité,
- $X_{dérive}$ le facteur de correction lié à la dérive du détecteur entre deux étalonnages,
- $X_{étalons}$ le facteur de correction lié aux étalons,
- $X_{stabilité}$ le facteur de correction lié à la stabilité de l'échantillon,
- $X_{corps\ diffusif}$ le facteur de correction lié au corps diffusif.

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

5.3. Modèle mathématique utilisé pour calculer le débit d'échantillonnage

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

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

Avec :

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

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

6. DETERMINATION DES INCERTITUDES RELATIVES

Afin de rester homogène avec la norme NF EN 14662-4, les formules exposées ci-après seront les formules des incertitudes-types relatives (notée w).

6.1. Incertitude-type relative sur la masse mesurée

L'incertitude-type relative sur la masse mesurée regroupe un certain nombre d'incertitude, à savoir : les incertitudes relatives dues à la linéarité ($m_{\text{modélisée}}$), à la sélectivité ($X_{\text{sélectivité}}$) de la méthode, à la répétabilité ($X_{\text{répétabilité}}$), aux étalons ($X_{\text{étalons}}$), à l'effet dérive ($X_{\text{dérive}}$) et à la stabilité de l'échantillon ($X_{\text{stabilité}}$).

6.1.1. Incertitude-type relative du corps diffusif

Cette incertitude-type relative n'a pas été évaluée. Lors d'une première utilisation du corps diffusif, cette incertitude-type relative peut être négligée.

6.1.2. Incertitude-type relative de linéarité ($m_{\text{modélisée}}$)

L'écart de linéarité est défini comme l'écart maximum entre la masse modélisée et la masse expérimentalement mesurée après avoir appliqué la méthode des moindres carrés.

Il est considéré qu'il y a une probabilité égale que l'écart de linéarité soit égal à une valeur de l'intervalle défini par $[-X_{lin,max} ; +X_{lin,max}]$. Il est donc appliqué une loi uniforme : l'écart maximum est alors divisé par $\sqrt{3}$ pour calculer l'incertitude-type relative w_f due à la linéarité, ce qui conduit à :

$$w_f = \frac{u(m_{\text{modélisée}})}{m_{\text{modélisée}}} = \left(\frac{m_{\text{modélisée}} - m_{\text{déterminée,max}}}{\sqrt{3}} \right) \times \frac{100}{m_{\text{modélisée}}} \quad (7)$$

Avec :

- $m_{modélisée}$ la masse de benzène modélisée à partir de la méthode des moindres carrés (μg),
- $m_{déterminée}$ la masse de benzène étalon déterminée (μg).

Si l'écart au modèle est mesuré sur les aires, il est important de ne pas oublier de diviser par la pente de la droite pour exprimer le résultat en masse.

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

Afin de minimiser l'incertitude due à la coélution, la résolution du système d'analyse doit être optimisée, pour que sa valeur soit supérieure à 1.

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

$$R = \frac{\Delta t_r}{0,85 \times (h_b + h_i)} \quad (8)$$

Avec :

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

NOTE 1 Les interférents typiques du benzène sont : le méthylcyclopentane, le 2,2,3-triméthylbutane, le 2,4-diméthylpentane, le tétrachlorométhane, le cyclohexane, le 2,3-diméthylpentane, le 2-méthylhexane, le 3-éthylpentane, le trichloroéthène et le n-heptane.

NOTE 2 Les essais pour déterminer l'incertitude-type de sélectivité doivent être réalisés à des concentrations en interférents de l'ordre de $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Lorsque la résolution est supérieure à 1, la norme NF EN 14662-4 définit l'incertitude-type relative due à la sélectivité $w_{Sélectivité}$ comme suit :

$$w_{Sélectivité} = \frac{u(X_{sélectivité})}{X_{Sélectivité}} \quad (9)$$

Avec :

- $u(X_{sélectivité})$ l'incertitude-type sur le facteur de correction due à la sélectivité,
- $X_{Sélectivité}$ le facteur de correction due à la sélectivité qui est égal à 1.

La norme NF EN 14662-4 préconise de prendre pour l'incertitude due à la sélectivité, une fois l'incertitude due à la résolution.

NOTE La norme NF EN 14662-4 fournit une valeur pour l'incertitude-type relative due à la sélectivité dans le cas où la résolution est supérieure à 1, à savoir :

$$w_{Sélectivité} = \frac{u(X_{sélectivité})}{X_{Sélectivité}} = 0,7\% \quad (10)$$

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

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

$$w_{\text{Anal}} = \frac{u(X_{\text{Répétabilité}})}{X_{\text{Répétabilité}}} = \frac{1}{X_{\text{Répétabilité}}} \times \frac{s(m_d)}{m_d} \times 100 = \frac{s(m_d)}{m_d} \times 100 \quad (11)$$

Avec :

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

NOTE w_{Anal} est le symbole utilisé pour la répétabilité dans la norme NF EN 14662-4.

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

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

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

Ces incertitudes-types sont décrites dans les chapitres suivants.

6.1.5.1. Incertitude-type relative sur les masses

Lorsque la masse de la solution mère est déterminée, deux sources d'incertitude sont à prendre en compte : l'incertitude due à l'étalonnage de la balance et l'incertitude sur la lecture réalisée avec la balance.

- L'incertitude due à l'étalonnage de la balance

L'incertitude-type relative due à l'étalonnage de la balance est généralement donnée par un constat de vérification.

Dans ce cas, une loi uniforme est utilisée et l'incertitude-type relative $w(C_{\text{Balance}})$ due à l'étalonnage de la balance est donnée par la formule suivante :

$$w(C_{\text{Balance}}) = \frac{u(C_{\text{balance}})}{C_{\text{balance}}} = \frac{EMT}{\sqrt{3}} \quad (12)$$

Avec :

- EMT l'erreur maximale tolérée fixée par l'utilisateur (en %).
- L'incertitude sur la lecture de la masse

Afin de déterminer l'incertitude-type relative sur la lecture de la masse de benzène, il peut être réalisé des essais de répétabilité.

L'incertitude-type relative $w(L_{Balance})$ sur la lecture de la masse est ensuite calculée comme suit :

$$w(L_{Balance}) = \frac{u(L_{balance})}{L_{balance}} = \frac{S_{Répétabilité\ lecture}}{L_{balance}} \times 100 \quad (13)$$

Avec :

- $S_{Répétabilité\ lecture}$ l'écart-type de répétabilité sur la lecture de la balance,
- $L_{balance}$ la lecture de la masse de benzène.

6.1.5.2. Incertitude-type relative sur les volumes de dilution

Pour effectuer les dilutions, des fioles de différents volumes sont utilisées. Une tolérance est en général indiquée par le fabricant sur les fioles.

Il peut donc en être déduit l'incertitude-type relative $w(V)$ sur les volumes de dilution :

$$w(V) = \frac{T}{\sqrt{3}} \quad (14)$$

Avec :

- T la tolérance donnée par le constructeur (en %).

6.1.5.3. Incertitude-type relative sur le volume prélevé pour le dopage de l'échantillonneur

Pour doper les échantillonneurs, un prélèvement avec une seringue de 1 μl est souvent réalisé. Comme pour le volume de dilution, il est nécessaire de connaître la tolérance sur le volume prélevé : cette information est en général fournie par le fabricant.

L'incertitude-type relative $w(V_{Pr\ élevé})$ sur le volume prélevé pour le dopage de l'échantillonneur est ensuite calculée de la façon suivante :

$$w(V_{Pr\ élevé}) = \frac{T}{\sqrt{3}} \quad (15)$$

Avec :

- T la tolérance donnée par le constructeur (en %).

6.1.5.4. Incertitude-type relative sur la pureté du composé

Il est nécessaire de connaître la pureté du benzène pour déterminer la concentration des solutions étalons.

L'incertitude-type relative $w(P)$ sur la pureté du composé est calculée en utilisant une loi uniforme :

$$w(P) = \frac{100 - P}{\sqrt{3}} \quad (16)$$

Avec :

- P la pureté exprimée (en %).

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

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

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

$$w_d = \frac{|r_n - r_{n-1}|}{\sqrt{3} \left(\frac{r_n + r_{n-1}}{2} \right)} \times 100 \quad (17)$$

Avec :

- r_n la réponse du détecteur à la valeur limite pour la réponse n ,
- r_{n-1} la réponse du détecteur à la valeur limite pour la réponse $n-1$.

— Soit en utilisant les erreurs maximales tolérées déterminées par l'utilisateur (carte de contrôle) :

$$w_d = \frac{u(X_{Dérive})}{X_{Dérive}} = \frac{1}{X_{Dérive}} \times \left[\frac{EMT}{\sqrt{3}} \right] = \frac{EMT}{\sqrt{3}} \quad (18)$$

Avec :

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

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

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

$$w_{Stabilité} = \frac{u(X_{stabilité})}{X_{stabilité}} \quad (19)$$

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

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

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

Pour le débit d'échantillonnage, il convient de prendre en compte deux composantes pour estimer l'incertitude-type : les effets dus aux paramètres environnementaux et l'effet dû à l'adsorbant.

6.2.1. Incertitude-type relative sur le débit d'échantillonnage

Différentes valeurs de débits d'échantillonnage ont été répertoriées dans la littérature (cf. tableau ci-après).

	Débits d'échantillonnage (cm ³ .min ⁻¹)	Méthode de détermination	Référence bibliographique
Fondation Salvatore Maugeri	27,8 (pour 7j d'exposition) 26,8 (pour 14j d'exposition)	Essais dans la chambre d'exposition de la FSM	CSTB (2001)
JRC-ERLAP	28 (pour 7j d'exposition)	Comparaison sur plusieurs sites entre tubes à désorption thermique (code 145)/ tubes à désorption chimique (code 130)	Perez-Ballesta et al., (2002)
EMD	27,9 ± 2,2 moyenne ± écart-type sur n = 34 tubes (pour 7 j d'exposition)	Essais dans la chambre d'exposition de l'EMD	Plaisance et al. (2002)

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

Rapport du CSTB DD/SB-2001-07, Phase préparatoire à la mise en place d'un observatoire de la qualité de l'air intérieur (2001).

Pérez Ballesta, P., Connolly, R. et Cao, N., QAQC of BTEX analysis with thermal desorption diffusive samplers. *Note technique, JRC-ERLAP, ISPRA* (2002).

Plaisance H., A. Pennequin, T. Léonardis et N. Locoge, Etude des performances en chambre d'exposition du tube Radiello pour la mesure des BTEX. *Rapport d'activités LCSQA n°3* (2002).

La valeur du débit d'échantillonnage D peut être prise comme étant égale à la moyenne des valeurs bibliographiques.

$$D = \frac{(D_1 + D_2 + \dots + D_n)}{n} = 27,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1} \quad (20)$$

Dans ce cas, l'incertitude-type relative w_D sur le débit d'échantillonnage peut être évaluée de la façon suivante :

$$w_D = \frac{u(D)}{D} = \frac{S_D}{D} = 0,0036 \quad (21)$$

Avec :

— $u(D)$ l'incertitude-type sur le débit d'échantillonnage,

— D le débit d'échantillonnage,

— S_D l'écart type sur le débit d'échantillonnage.

6.2.2. Incertitude-type relative due aux paramètres d'environnement

L'influence de certains paramètres environnementaux sur la valeur du débit d'échantillonnage a été évaluée en laboratoire, comme défini dans la norme NF EN 14662-4.

Les résultats sont présentés en Annexe D.

Dans l'hypothèse d'une distribution rectangulaire, l'incertitude-type relative w_c due aux paramètres d'environnement est donnée par la formule suivante :

$$w_c = \frac{u(X_{\text{Environnement}})}{X_{\text{Environnement}}} = \sqrt{\frac{(x_{ij} - y_{ij})^2}{12}} \times \frac{100}{D} \quad (22)$$

Avec :

- x_{ij} le débit maximal obtenu pour l'ensemble des essais (ml/min),
- y_{ij} le débit minimal obtenu pour l'ensemble des essais (ml/min),
- D la valeur de référence du débit d'échantillonnage (ml/min).

6.2.3. Incertitude-type due à un défaut d'adsorption ($X_{\text{Efficacité d'adsorption}}$)

Le biais dû à un défaut d'efficacité d'adsorption est donné par la formule suivante (cf. Norme NF EN 14662-4) :

$$\delta = \frac{m_{\text{cont}} - m_{\text{alt}}}{m_{\text{cont}}} \quad (23)$$

Avec :

- m_{cont} la masse moyenne des échantillonneurs exposés continuellement à une concentration de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$,
- m_{alt} la masse moyenne des échantillonneurs exposés alternativement à une concentration de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et à une concentration de zéro.

L'incertitude-type relative $w_{\text{Adsorption}}$ due à l'adsorption est déterminée comme suit :

$$w_{\text{Adsorption}} = \sqrt{\frac{\delta^2}{12}} \times 100 \quad (24)$$

Avec :

- δ le biais dû à un défaut d'efficacité d'adsorption.

NOTE L'incertitude-type relative due au moyennage n'a pas été évaluée, car elle est prise en compte dans l'incertitude-type due au défaut d'efficacité d'adsorption.

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

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

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

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

$$w_d = \frac{u(d)}{d} = \frac{\sqrt{u^2(m_{crm}) + \frac{s^2(m_d)}{n}}}{m^2_{crm}} \times 100 \quad (25)$$

Avec :

- m_{crm} la masse du matériau de référence certifié,
- $s(m_d)$ l'écart type des masses déterminées pour le matériau de référence certifié,
- n le nombre d'essais réalisés.

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

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

Toutefois, une méthode pour vérifier que la désorption est correcte consiste à comparer un étalonnage obtenu à l'aide de cartouches dopées par vaporisation à un étalonnage par solutions étalons liquides : des essais réalisés par l'EMD en mettant en œuvre cette méthode conduisent à une incertitude-type relative w_d due à l'efficacité de désorption de 5% (cf. Annexe E).

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

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

L'incertitude-type relative w_P due à la pression de prélèvement est évaluée en utilisant la formule suivante :

$$w_P = \frac{u(\overline{P_{atm}})}{\overline{P_{atm}}} = \frac{1}{\overline{P_{atm}}} \sqrt{u_{\text{Etalonnage}}^2 + \frac{(P_{max} - P_{min})^2}{12}} \quad (26)$$

Avec :

- $u_{\text{Etalonnage}}$ l'incertitude-type d'étalonnage de l'appareil utilisé pour mesurer la pression,
- P_{max} et P_{min} les valeurs respectivement maximale et minimale des pressions enregistrées durant le prélèvement sur le site,
- $\overline{P_{atm}}$ la moyenne des valeurs de pression atmosphérique enregistrées durant le prélèvement, sur le site.

Dans le cas, où l'on ne dispose pas de capteur de pression spécifique au prélèvement, une évaluation globale des variations de pression autour du site est effectuée. L'incertitude-type relative $w_{\bar{P}}$ due à la pression de prélèvement est alors calculée de la manière suivante :

$$w_{\bar{P}} = \frac{u(\bar{P}_{atm})}{\bar{P}_{atm}} = \frac{1}{\bar{P}_{atm}} \times \sqrt{\frac{(P'_{max} - P'_{min})^2}{12}} \quad (27)$$

Avec :

- P'_{max} et P'_{min} les valeurs respectivement maximale et minimale des pressions enregistrées sur la période de prélèvement,
- \bar{P}_{atm} la moyenne des valeurs de pression enregistrées sur la période de prélèvement.

6.6. Incertitude-type relative sur la température de prélèvement (\bar{T})

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

$$w_{\bar{T}} = \frac{u(\bar{T})}{\bar{T}} = \frac{1}{\bar{T}} \sqrt{u_{\text{Étalonnage}}^2 + \frac{(T_{max} - T_{min})^2}{12}} \quad (28)$$

Avec :

- $u_{\text{Étalonnage}}$ l'incertitude-type d'étalonnage de l'appareil utilisé pour mesurer la température,
- T_{max} et T_{min} les valeurs respectivement maximale et minimale des températures enregistrées durant le prélèvement sur le site,
- \bar{T} la moyenne des valeurs de température enregistrées durant le prélèvement, sur le site.

Dans le cas, où l'on ne dispose pas de capteur de température spécifique au prélèvement, une évaluation globale des variations de température autour du site est effectuée. L'incertitude-type relative $w_{\bar{T}'}$ due à la température de prélèvement est alors calculée de la manière suivante :

$$w_{\bar{T}'} = \frac{u(\bar{T}')}{\bar{T}'} = \frac{1}{\bar{T}'} \sqrt{\frac{(T'_{max} - T'_{min})^2}{12}} \quad (29)$$

Avec :

- T'_{max} et T'_{min} les valeurs respectivement maximale et minimale de température enregistrées sur la période de prélèvement,
- \bar{T}' la moyenne des valeurs de température enregistrées sur la période de prélèvement.

7. CALCUL DE L'INCERTITUDE-TYPE COMPOSEE

Comme vu au chapitre 5.1, le modèle mathématique utilisé pour calculer la concentration de benzène est le suivant :

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

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

$$\frac{u^2(C)}{C^2} = \frac{u^2(m_{\text{mesurée}})}{m_{\text{mesurée}}^2} + \frac{u^2(D_{\text{éch}})}{D_{\text{éch}}^2} + \frac{u^2(t)}{t^2} + \frac{u^2(d)}{d^2} + \frac{u^2(\overline{P_{\text{atm}}})}{(\overline{P_{\text{atm}}})^2} + \frac{u^2(\overline{T})}{\overline{T}^2} \quad (30)$$

En reprenant les notations utilisées dans la norme NF EN 14662-4, l'équation (30) conduit à l'expression finale de la variance relative $\frac{u^2(C)}{C^2}$ sur la concentration de benzène :

$$\frac{u^2(C)}{C^2} = \frac{u^2(m_{\text{mesurée}})}{m_{\text{mesurée}}^2} + \frac{u^2(D_{\text{éch}})}{D_{\text{éch}}^2} + \frac{u^2(t)}{t^2} + \frac{u^2(d)}{d^2} + w_{\overline{P}} + w_{\overline{T}} \quad (31)$$

Avec :

- $m_{\text{mesurée}}$ la masse de benzène adsorbée sur l'échantillonneur après prélèvement,
- $u(m_{\text{mesurée}})$ l'incertitude-type sur la masse de benzène adsorbée sur l'échantillonneur après prélèvement,
- $D_{\text{éch}}$ le débit d'échantillonnage aux conditions réelles de température et pression du site $(\overline{T}, \overline{P_{\text{atm}}})$,
- $u(D_{\text{éch}})$ l'incertitude-type sur le débit d'échantillonnage aux conditions réelles de température et pression du site $(\overline{T}, \overline{P_{\text{atm}}})$,
- t le temps de prélèvement,
- $u(t)$ l'incertitude-type sur le temps de prélèvement,
- d l'efficacité de désorption,
- $u(d)$ l'incertitude-type sur l'efficacité de désorption,
- $w_{\overline{P}}$ l'incertitude-type relative due à la pression de prélèvement,
- $w_{\overline{T}}$ l'incertitude-type relative due à la température de prélèvement,

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

Comme indiqué dans la partie 1, la masse mesurée $m_{mesurée}$ et le débit d'échantillonnage $D_{éch}$ font l'objet de modèles mathématiques à laquelle est appliquée la loi de propagation des incertitudes (cf. chapitres ci-après).

7.1. Incertitude-type sur la masse mesurée ($m_{mesurée}$)

Le modèle mathématique pour calculer la masse mesurée ($m_{mesurée}$) est le suivant (cf. chapitre 5) :

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

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

$$\frac{u^2(m_{mesurée})}{m_{mesurée}^2} = \frac{u^2(m_{mod\ élisée})}{m_{mod\ élisée}^2} + \frac{u^2(X_{sélectivité})}{X_{sélectivité}^2} + \frac{u^2(X_{répétabilité})}{X_{répétabilité}^2} + \frac{u^2(X_{étalons})}{X_{étalons}^2} + \frac{u^2(X_{dérive})}{X_{dérive}^2} + \frac{u^2(X_{stabilité})}{X_{stabilité}^2} \quad (32)$$

En reprenant les notations utilisées dans la norme NF EN 14662-4, l'équation (32) conduit à

l'expression finale de la variance relative $\frac{u^2(m_{mesurée})}{m_{mesurée}^2}$ sur la masse mesurée :

$$\frac{u^2(m_{mesurée})}{m_{mesurée}^2} = \frac{u^2(m_{mod\ élisée})}{m_{mod\ élisée}^2} + w_{Sélectivité}^2 + w_{Anal}^2 + w_{Étalons}^2 + w_d^2 + w_{Stabilité}^2 \quad (33)$$

Avec :

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

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

De même, le modèle mathématique pour calculer le débit d'échantillonnage ($D_{éch}$) est le suivant (cf. chapitre 5) :

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

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

$$\frac{u^2(D_{\text{éch}})}{D_{\text{éch}}^2} = \frac{u^2(D)}{D^2} + \frac{u^2(X_{\text{Efficacitédeadsorbant}})}{X_{\text{Efficacitédeadsorbant}}^2} + \frac{u^2(X_{\text{Environnement}})}{X_{\text{Environnement}}^2} \quad (34)$$

En reprenant les notations utilisées dans la norme NF EN 14662-4, l'équation (34) conduit à l'expression finale de la variance relative $\frac{u^2(D_{\text{éch}})}{D_{\text{éch}}^2}$ sur le débit d'échantillonnage :

$$\frac{u^2(D_{\text{éch}})}{D_{\text{éch}}^2} = \frac{u^2(D)}{D^2} + w_{\text{Adsorption}}^2 + w_c^2 \quad (35)$$

Avec :

- D le débit d'échantillonnage évalué en laboratoire,
- $u(D)$ l'incertitude-type sur le débit d'échantillonnage évalué en laboratoire,
- $w_{\text{Adsorption}}$ l'incertitude-type relative due à l'efficacité de l'adsorbant,
- w_c l'incertitude-type relative due à l'environnement comprenant l'effet température, l'hygrométrie, la vitesse d'air, l'effet de moyennage et les interférents.

8. EXPRESSION FINALE DU RESULTAT

Pour passer de l'incertitude-type composée à l'incertitude élargie, on multiplie par un coefficient d'élargissement k traditionnellement égal à 2, soit :

$$U(C) = 2 \times u(C) \quad (36)$$

Avec :

- $U(C)$ l'incertitude élargie sur la concentration de benzène,
- $u(C)$ l'incertitude-type composée sur la concentration de benzène.

ANNEXE A

Critères de performances des échantillonneurs passifs

Contribution à l'incertitude	Incetitude	Organisme évaluateur
Débit d'échantillonnage	$\leq 5\%$	Laboratoire évaluateur
Temps de prélèvement	$\leq 0,1\%$	AASQA prélèvement
Température et pression moyenne lors du prélèvement	$\leq 4\%$	AASQA prélèvement
Efficacité de désorption	$\leq 3\%$	AASQA prélèvement
<u>Masse de benzène dans l'échantillon</u>		
Stabilité	Négligeable	Laboratoire évaluateur
<u>Mesure de la masse de benzène</u>		
Etalons	$\leq 2\%$	AASQA Analyse
Linéarité	$\leq 2\%$	AASQA Analyse
Dérive	$\leq 5\%$	AASQA Analyse
Répétabilité	$\leq 3\%$	AASQA Analyse
Sélectivité	Négligeable	AASQA Analyse
Blanc	$\leq 2\text{ng}$	AASQA Analyse

ANNEXE B

Conservation des cartouches Radiello (code 145) après prélèvement

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

Ces cartouches ont ensuite été conservées, par série de 7 (+ un blanc de contrôle) à 4°C et à température ambiante et analysées au bout de différents temps de stockage, de 1, 14 et 28 jours. 7 cartouches Radiello, servant de série de référence dans le test de conservation après prélèvement, sont dopées, puis analysées le jour même. Les tableaux 1 et 2 regroupent les résultats des essais de conservation pour deux températures de stockage (4°C et température ambiante).

Composé	Masse moyenne sur la cartouche Radiello \pm écart-type (en ng)			
	J	J + 1	J + 14	J + 28
Benzène Conservation à température ambiante	124 ± 7	123 ± 7 (-0,5%)	123 ± 6 (-1,1%)	119 ± 4 (-4,1%)
Benzène Conservation à 4°C	124 ± 7	117 ± 5 (-6%)	119 ± 6 (-4%)	123 ± 3 (-0,7%)

Tableau 1 : Résultats de la conservation à température ambiante des cartouches Radiello (code 145) après prélèvement

Le chiffre entre parenthèses correspond à l'écart relatif de la valeur par rapport à celle trouvée au jour J.

Le test ANOVA effectué sur ces 2 séries de valeurs montre qu'il n'y a pas de différence significative entre les masses mesurées à J, à J+1, à J+14 et à J+28, et ceci pour les deux modes de conservation (4°C et température ambiante). Les cartouches Radiello (code 145) peuvent donc être conservées jusqu'à 28 jours après le prélèvement, indifféremment à température ambiante ou à 4°C , sans qu'il y ait de modification notable de la masse de benzène échantillonnée.

ANNEXE C

Influence des paramètres environnementaux sur les débits d'échantillonnage (essais en enceinte)

	Débit d'échantillonnage (cm ³ /min) Essai du 6/07/2005 au 13/07/2005 : conditions basses	Débit d'échantillonnage (cm ³ /min) Essai du 23/06/2005 au 30/06/2005 : conditions hautes
Tube 1	33,8	19,7
Tube 2	32,4	16,3
Tube 3	32,4	20,4
Tube 4	33,2	19,5
Tube 5	31,1	20,1
Tube 6	31,2	19,9
Tube 7	30,2	16,5
Moyenne :	32,0	18,9
Ecart-type :	1,18	1,63
Durée d'exposition	7 jours	7 jours
Température	10,4 ± 1 °C	30,2 ± 1 °C
Humidité Relative	21,0 ± 3 %	81,2 ± 3 %
V_{air}	0,5 m/s	0,5 m/s
Composition du mélange en chambre d'exposition Concentrations mesurées en continu	Benzène : 1,5 µg/m ³ Toluène : 4,3 µg/m ³ Ethylbenzène : 0,7 µg/m ³ M+p-Xylène : 1,6 µg/m ³ o-Xylène : 0,8 µg/m ³	Benzène : 27 µg/m ³ Toluène : 86 µg/m ³ Ethylbenzène : 13,7 µg/m ³ M+p-Xylène : 33 µg/m ³ o-Xylène : 16,8 µg/m ³

ANNEXE D

Procédure pour la préparation de solutions étalons par gravimétrie (Document EMD)

D.1. Préparation de la solution mère

Dans un premier temps, une solution mère composée d'une masse de benzène diluée dans du méthanol est préparée. Cette solution mère de masse m_M de volume V_M et de masse volumique ρ_M est obtenue en ajoutant successivement dans un flacon en verre de 15 mL une masse de benzène ($m_{B \text{ pesée}}$) et une masse de solvant ($m_{CH_3OH \text{ pesée}}$). Les deux solutions sont prélevées à l'aide de pipettes automatiques. Chaque masse est pesée à l'aide d'une balance de précision (avec une résolution d'au moins 0,0001 g).

La masse de cette solution mère sera donc égale à :

$$m_M = m_{B \text{ pesée}} + m_{CH_3OH \text{ pesée}} \quad (1)$$

La concentration de benzène dans la solution mère, notée $[B]_M$, est obtenue en utilisant l'équation suivante :

$$[B]_M = \frac{m_{B \text{ pesée}}}{V_M} = \frac{m_{B \text{ pesée}}}{m_M} \times \rho_M \quad (2)$$

D.2. Préparation des solutions étalons filles

Dans un second temps, différents volumes V_A de solution mère (de masse m_A) sont prélevés à l'aide d'une pipette automatique et transférés dans des flacons de 15 mL. Chaque prélèvement V_A est dilué par l'ajout d'un volume de méthanol ($V_{CH_3OH(F)}$ de masse $m_{CH_3OH(F)}$). Les masses m_A et $m_{CH_3OH(F)}$ sont pesées à l'aide d'une balance de précision (avec une résolution d'au moins 0,0001 g).

Une solution fille (de masse volumique ρ_F et de volume V_F) aura donc une masse m_F égale à :

$$m_F = m_A + m_{CH_3OH(F)} = V_F \times \rho_F = V_F \times \rho_{CH_3OH} \quad (3)$$

La masse volumique de la solution fille ρ_F est considérée égale à celle du solvant ρ_{CH_3OH} , car la dilution sera choisie de manière à avoir une masse de solvant au moins 50 fois supérieure à celle du benzène dans la solution fille.

La concentration $[B]_F$ en Benzène dans une solution fille est obtenue à partir de l'équation suivante :

$$[B]_F = \frac{[B]_M \times m_A \times \rho_{CH_3OH}}{m_F \times \rho_M} \quad (4)$$

ANNEXE E

Efficacité de désorption et estimation de son incertitude

E.1. Méthode pour l'estimation de l'efficacité de désorption

L'approche la plus adaptée pour estimer l'efficacité de désorption est d'effectuer, dans les conditions opératoires retenues pour l'analyse des cartouches, des mesures répétées sur un matériau de référence (cartouche de carbograph 4 contenant une masse en benzène certifiée). Cependant, à l'heure actuelle, il n'existe pas de matériau certifié disponible.

Une méthode plus traditionnelle mentionnée dans la norme NF EN 14662-4 consiste à déduire ce paramètre de la comparaison de l'étalonnage obtenues à l'aide de cartouches dopées par vaporisation (étalonnage de travail) avec celui obtenu en injectant les solutions standard directement dans le chromatogramme à partir d'un injecteur liquide (configuration analytique simplifiée dont l'étalonnage est choisi comme référence).

La figure 1 présente schématiquement les étapes de ces deux méthodes d'étalonnage.

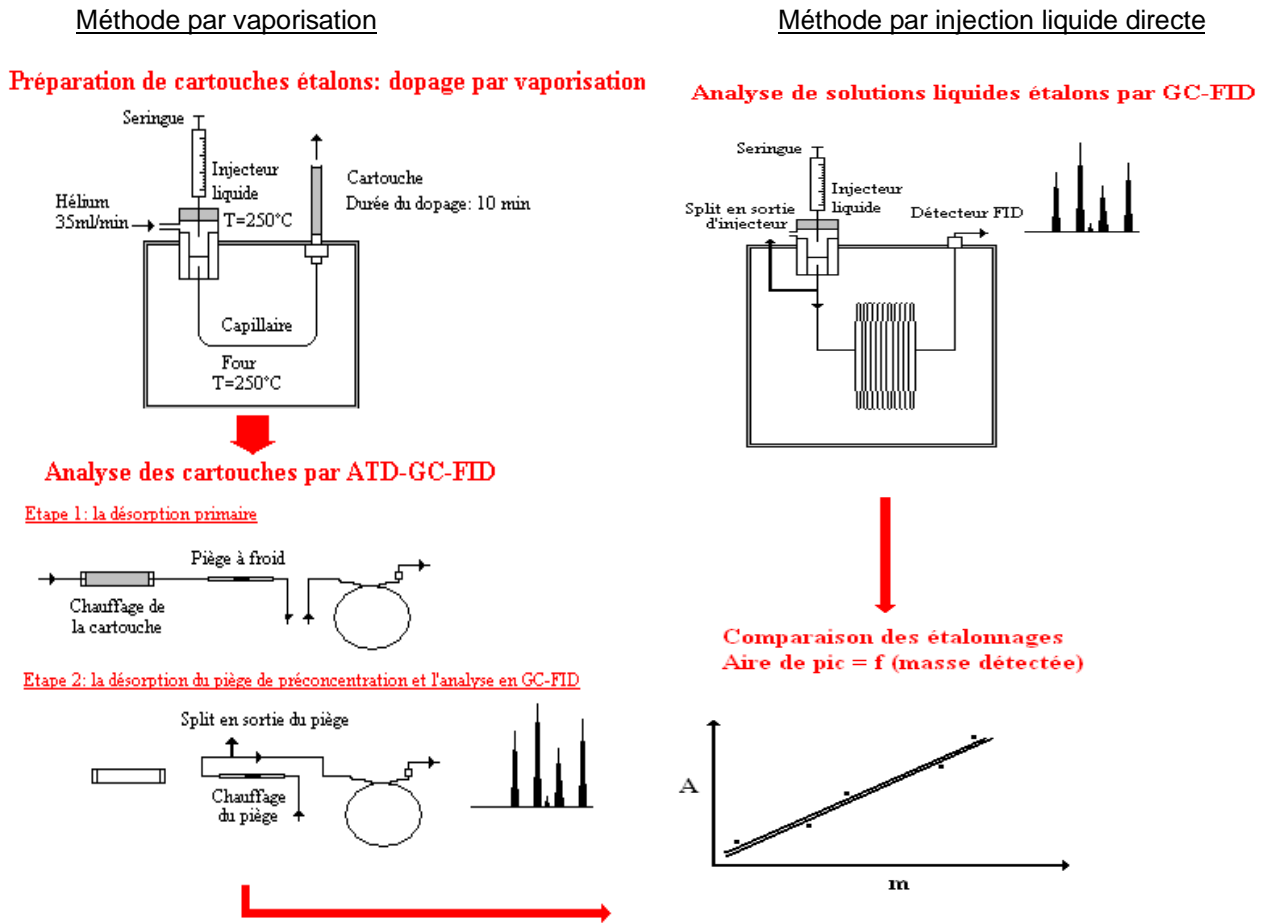


Figure 1 : Représentation schématique des deux méthodes d'étalonnage (par vaporisation et par injection liquide directe)

E.2. Méthode pour l'estimation de l'efficacité de désorption

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

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

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

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

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

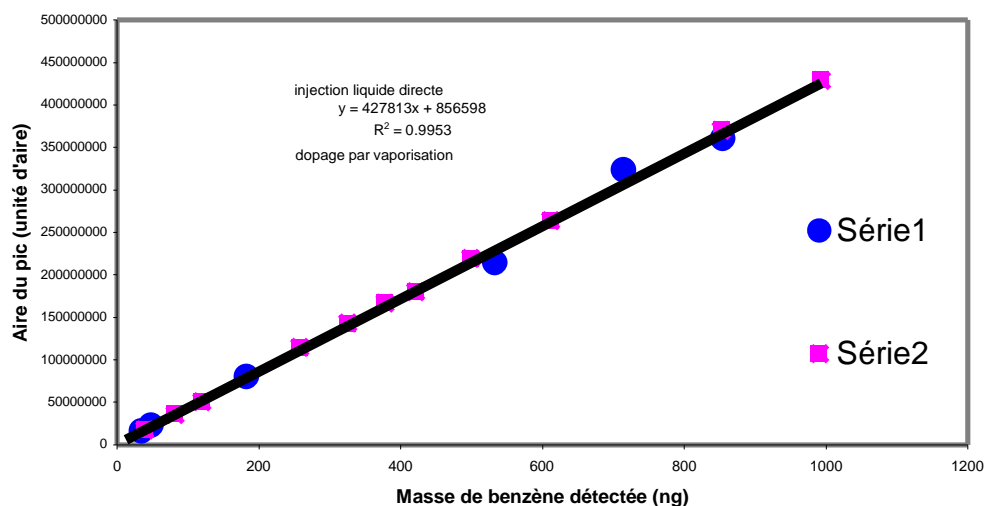


Figure 2 : Résultats obtenus avec les deux méthodes d'étalonnage

E.3. Expression de l'efficacité de désorption

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

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

Avec :

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

Le tableau 1 donne une estimation de l'efficacité de désorption pour le benzène obtenue à partir des données présentées sur la figure 2.

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

Moyenne (d) =	0,99
Ecart-type (s(d)) =	1,46

Tableau 1 : Calcul de l'efficacité de désorption

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

E.4. Evaluation de l'incertitude-type sur l'efficacité de désorption

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

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

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

E.4.1. Estimation de l'incertitude-type sur les rapports de split

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

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

Avec :

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

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

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

Avec :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Les termes $\left(\frac{u_{R_{liq}}}{R_{liq}}\right)^2$ et $\left(\frac{u_{R_{vap}}}{R_{vap}}\right)^2$ relatifs respectivement aux rapports de split R_{liq} et R_{vap} ont été calculés pour les résultats présentés en figure 1.

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

Tableau 2 : Valeurs et incertitudes des différents paramètres contribuant à l'incertitude sur les rapports de split R_{vap} et R_{liq} .

E.4.2. Estimation de l'incertitude-type sur la masse de benzène mesurée dans une cartouche étalon préparée par vaporisation

Le terme $\left(\frac{u_{m_{vap}}}{m_{i\ vap}}\right)^2$ relatif à la masse de benzène mesurée dans une cartouche étalon préparée par vaporisation n'intervient pas dans le budget global d'incertitude, puisqu'il est déjà intégré dans le terme d'incertitude correspondant à la masse mesurée dans une cartouche exposée, noté $\left(\frac{u_{m_{mesurée}}}{m_{mesurée}}\right)^2$.

E.4.3. Estimation de l'incertitude-type sur la masse de benzène déduite de l'étalonnage obtenu par injection liquide directe

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

$$\left(\frac{u_{m_{liq}}}{m_{i\ liq}}\right)^2 = \left(\frac{u_{m_{B\acute{e}talon}}}{m_{\acute{e}talon}}\right)^2 + w_F^2 \quad (g)$$

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

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

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

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

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

$$w_F^2 = \frac{(u_{i\ in\acute{e}arit\acute{e}})^2}{(m_{i\ d\acute{e}t\ liq})^2} = \left(\frac{|m_{i\ d\acute{e}t\ \acute{e}tal\ liq} - m_{i\ d\acute{e}t\ liq\ max}|}{\sqrt{3}} \right)^2 \times \frac{1}{(m_{i\ d\acute{e}t\ liq})^2} \quad (i)$$

Avec :

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

L'estimation de w_F^2 est réalisée à partir des résultats d'étalonnage pour la méthode par injection liquide directe présentés sur la figure 2. Les détails du calcul sont présentés dans le tableau 3.

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

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

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

Tableau 3: Détails du calcul de l'incertitude-type due au défaut de linéarité de la droite d'étalonnage obtenue par injection liquide directe.

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

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

E.4.4. Estimation de l'incertitude-type de répétabilité de d

Le dernier terme d'incertitude $\left(\frac{s^2(d)}{n \times d^2}\right)$ est lié à la répétabilité de d. Il est estimé à partir des données du tableau 1.

On obtient donc : $\left(\frac{s^2(d)}{n \times d^2}\right) = 2,18 \times 10^{-5}$ avec $n = 10$.

E.4.5. Estimation de l'incertitude-type sur l'efficacité de désorption

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

à : $\left(\frac{u_d}{d}\right)^2 = 2,50 \times 10^{-3}$.

L'incertitude-type relative sur l'efficacité de désorption est alors estimée à $\frac{u(d)}{d} \times 100 = 5,01 \%$.

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

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

GUIDE PRATIQUE D'UTILISATION

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

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

Projet du 30/11/2005

Version 2

Ce document comporte XX pages (hors couverture).

NOVEMBRE 2005

Table des matières

1	DEFINITIONS	2
2	DESCRIPTION DE LA METHODE DE MESURE	2
3	DEFINITION DU MESURANDE	2
4	ANALYSE DU PROCESSUS DE MESURE : METHODE DES « 5 M » - RECHERCHE DES CAUSES D'ERREURS	3
5	MODELE MATHEMATIQUE	5

Bibliographie (ajouter partie 1)

- Guide GT ADEME : « Echantillonneurs passifs pour le dioxyde d'azote »
- NF X 43-009 : 1973 : « Teneur de l'air atmosphérique en dioxyde d'azote. (Méthode de Griess-Saltzman)
- NF X 43-015 : 1976 : « Teneur de l'air atmosphérique en dioxyde d'azote : Méthode de dosage par piégeage sur filtre imprégné de triéthanolamine. »
- Articles gerboles

Introduction

Ce guide pratique a pour but l'estimation de l'incertitude, sur les mesurages de dioxyde d'azote réalisées sur site par la méthode manuelle du tube à diffusion suivie d'une analyse spectrophotométrique en laboratoire. Ce guide s'applique aux échantillonneurs de type palmes.

1. DEFINITIONS

1.1. Echantillonneur ou préleveur ou tube par diffusion

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

1.2. Efficacité de désorption

Rapport entre la masse du constituant à doser désorbée d'un dispositif d'échantillonnage et celle introduite.

2. DESCRIPTION DE LA METHODE DE MESURE

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

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

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

3. DEFINITION DU MESURANDE

Le mesurande est la **concentration massique de dioxyde d'azote** piégé sur l'absorbant d'un échantillonneur passif, mesurée sur n'importe quel site (suivant les recommandations du Groupe de travail de l'Ademe) pour les temps d'exposition et les gammes de mesure indiquées dans le tableau ci-après.

Mesurande	Gamme de mesure	Temps d'exposition
NO ₂	10 - 120 µg/m ³	14 jours

Le mesurande est exprimé en µg/m³ aux conditions standards (20°C et 101,325 kPa).

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

4. ANALYSE DU PROCESSUS DE MESURE : METHODE DES « 5 M » - RECHERCHE DES CAUSES D'ERREURS

Cette méthode est décrite au paragraphe 3.3.2 de la partie 1.

La technique des « 5 M » permet, à partir d'une très bonne connaissance du processus de mesure, de répertorier toutes les causes possibles d'incertitude.

4.1. Les moyens

Les « moyens » ayant une influence sur la mesure sont décrits ci-après :

- Le support ou grille d'imprégnation par lesquels deux phénomènes rentrent en compte :
 - Préparation des supports : nettoyage
 - Imprégnation des supports : risque de contamination
- L'absorbant pour lequel différents phénomènes peuvent intervenir :
 - Efficacité d'absorption (réversibilité du piégeage pendant la période d'exposition...)
 - Efficacité de désorption (lors de l'analyse : désorption des nitrites)
- La préparation des étalons utilisés pour réaliser la droite d'étalonnage du spectrophotomètre :
 - Pureté des étalons et des solvants utilisés
 - Méthode de préparation (gravimétrie ou volumétrie)
 - Développement de la coloration des réactifs

4.2. La méthode

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

Avant prélèvement :

- Conditionnement des échantillonneurs : blanc de l'échantillonneur

- Stockage et transport : risque de contamination lors du stockage au laboratoire et lors du transport entre le laboratoire et le site de prélèvement

Après prélèvement :

- Transport : risque de perte et de contamination
- Stockage : manque de stabilité de l'échantillonneur
- Débit
- Temps d'exposition
- Corrections de température et de pression atmosphérique : les moyennes des valeurs de température et de pression atmosphérique sur la période d'exposition sont utilisées pour ramener la concentration aux conditions standards.
- Caractéristiques de performance du dispositif d'analyse :
 - Linéarité
 - Répétabilité
 - Sélectivité
 - Justesse
 - Stabilité de l'échantillon
 - Dérive entre deux étalonnages

4.3. Le milieu

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

- Température
- Hygrométrie
- Pression
- Vitesse d'air : La vitesse d'air a une influence sur le débit d'échantillonnage. L'augmentation de la vitesse d'air induit un accroissement du débit d'échantillonnage qui sera plus ou moins important selon les caractéristiques géométriques de l'échantillonneur.
- Interférents

4.4. La matière

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

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

4.5. La main d'œuvre

— Intercomparaison : l'influence de la main d'œuvre peut être évaluée lors d'essais interlaboratoire.

4.6. Synthèse

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

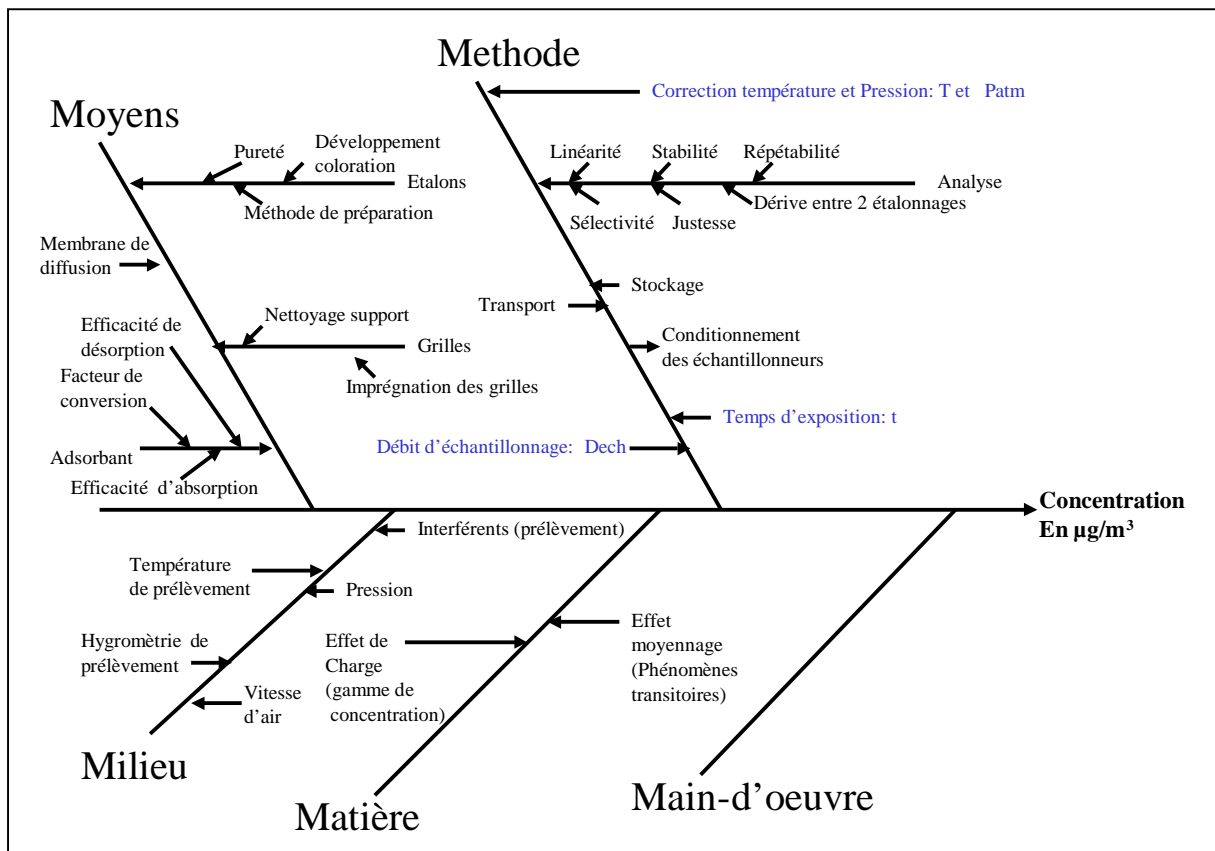


Figure 1 : Diagramme des 5M

Dans le diagramme des 5M, est répertorié le maximum de sources d'incertitude. Il est à noter que certaines d'entre elles ne seront pas évaluées (du moins pour le moment) mais qu'il est important de les préciser. Dans le calcul final, ces sources seront notées comme étant non évaluées.

5. MODELE MATHEMATIQUE

5.1. Modèle mathématique utilisé pour calculer la concentration de NO₂

Le modèle mathématique utilisé pour le calcul des concentrations en NO₂ par échantillonneurs passifs est donné par la formule suivante :

$$C(\mu\text{g} / \text{m}^3) = \frac{m}{Q_{\text{éch}} \times t} \quad (1)$$

Avec :

- C la concentration massique en NO_2 aux conditions standards de température et de pression ($\mu\text{g}/\text{m}^3$),
- m la masse de NO_2 (μg),
- $Q_{\text{éch}}$ le débit d'échantillonnage,
- t le temps de prélèvement (min).

5.2. Modèle mathématique utilisé pour calculer le débit d'échantillonnage

$$Q_{\text{éch}} (\text{cm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}) = D \times \frac{S}{Z} \quad (2)$$

Avec :

- D le coefficient de diffusion du NO_2 (en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
- S la section du tube (en cm)
- Z la longueur du tube (en cm)

5.3. Modèle mathématique utilisé pour calculer la masse

$$m = m_{\text{mesurée}} - m_{\text{Blanc}} \quad (3)$$

Avec :

- $m_{\text{mesurée}}$ la masse de dioxyde d'azote absorbée sur l'échantillonneur après prélèvement (μg)
- m_{blanc} la masse de dioxyde d'azote résiduelle sur un échantillonneur témoin (sans qu'il y ait eu prélèvement) (μg)

5.4. Modèle mathématique pour la masse mesurée et la masse blanc

Le modèle mathématique pour la masse blanc est une combinaison d'effets qui sont représentés dans le diagramme des 5M. Voir si évaluation dans ce cas on écrit un modèle ou si il y a des essais qui montrent que c'est négligeable comme benzène.

Le modèle mathématique pour **la masse mesurée** est le suivant :

$$m_{\text{mesurée}} = m_{\text{mod élisée}} \times f_{\text{sélectivité}} \times f_{\text{Répétabilité}} \times f_{\text{Justesse}} \times f_{\text{Préparations des Etalons}} \times f_{\text{Dérive}} \times f_{\text{stabilité}} \quad (4)$$

Avec :

- $m_{\text{mod élisée}}$ la masse déduite de la courbe d'étalonnage (modèle de linéarité) (μg)
- $f_{\text{répétabilité}}$ le facteur de correction lié à la répétabilité analytique
- $f_{\text{sélectivité}}$ le facteur de correction lié à la sélectivité
- $f_{\text{dérive}}$ le facteur de correction lié à la dérive du détecteur entre deux étalonnages

- $f_{justesse}$ le facteur de correction lié à la justesse de la méthode
- $f_{étalons}$ le facteur de correction lié aux étalons
- $f_{stabilité}$ facteur de correction lié à la stabilité de l'échantillonneur

L'ensemble des facteurs de correction (notés : f) sont introduits dans l'évaluation de l'incertitude car ils présentent une incertitude . Toutefois, la valeur de ces facteurs est égale à 1 car aucune correction n'a été réalisée.