

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



Rédaction de guides pratiques de calcul d'incertitudes et formation des AASQA

Estimation des incertitudes sur les concentrations massiques de particules mesurées en automatique

(Rapport 2/5)

NOVEMBRE 2009 - VERSION FINALE

Tatiana Macé, Cécile Raventos, François Mathé









## 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 le Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable et de la Mer 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

**POLE Chimie et Biologie** 

Rédaction de guides pratiques de calcul d'incertitudes et formation des AASQA

Estimation des incertitudes sur les concentrations massiques de particules mesurées en automatique

**Tatiana MACE** 

Convention : 0005981

Novembre 2009

### ECOLE DES MINES DE DOUAI

### DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

Rédaction de guides pratiques de calcul d'incertitudes et formation des AASQA

Estimation des incertitudes sur les concentrations massiques de particules mesurées en automatique

**François MATHE** 

Convention : 0005987

Novembre 2009

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

### DIRECTION DES RISQUES CHRONIQUES Unités Chimie, métrologie, essais et Sources et Emissions

Rédaction de guides pratiques de calcul d'incertitudes et formation des AASQA

Estimation des incertitudes sur les concentrations massiques de particules mesurées en automatique

**Cécile RAVENTOS** 

Programme LCSQA 2009 DRC-10-103321-00122A novembre 2009

## GUIDE PRATIQUE D'UTILISATION

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

Partie 5 : Estimation des incertitudes sur les concentrations massiques de particules mesurées en automatique

Projet de Septembre 2009

Version 7

Ce document comporte 89 pages (hors couverture).

**SEPTEMBRE 2009** 

## Table des matières

1	Définitions	4
1.1	Appareil de mesure automatique de particules	4
1.2	Condition de répétabilité	4
1.3	Condition de reproductibilité	5
1.4	Dérive instrumentale	5
1.5	Dispositif de prélèvement	5
1.6	Erreur de movennage	5
1.7	Erreur maximale tolérée (d'un instrument de mesure)	5
1.8	Etalonnage	5
1.9	Facteur d'élargissement	6
1.10	Fidélité de mesure	6
1.11	Indication d'un instrument de mesure	6
1.12	Interférent	6
1.13	Justesse	6
1.14	Linéarité	7
1.15	Matière particulaire en suspension	7
1.16	PM <sub>x</sub>	7
1.17	Ravonnement β	7
<b>1.18</b>	Réglage : il n'y a plus de réglage dans le VIM	7
1.19	Répétabilité	7
1.20	Reproductibilité	7
1.21	Reproductibilité dans les conditions sur site	7
1.22	Résolution (d'un dispositif afficheur)	8
<u>^</u>	Fatimation de l'incertitude álergie que une concentration magninus is unalière de particules	
2	Estimation de l'incertitude elargie sur une concentration massique journaliere de particules	0
	Description de la méthoda de mesure	ŏ
2.1	Description de la methode de mesure	ŏ
2.2	Analyze du processus de macure	ő
2.3	Analyse du processus de mesure	9
2.4	Modele mathematique	12
2.0	Evaluation des incertitudes-types	13
2.0	Calcul de l'incertitude-type composee pour la concentration massique noraire de particules	
	$C_{m,H,t}$ (en µg/m <sup>*</sup> )	21
2.7	Calcul de l'incertitude-type composée pour la concentration massique journalière de	
	particules $C_{m,i}$ (en µg/m <sup>3</sup> )	24
20	Expression finale du résultat	27
2.0		21
3	Estimation de l'incertitude élargie sur une concentration massique journalière de particules	
	mesurée par microbalance à variation de fréquence avec module pour la fraction volatile de	
	l'aérosol	28
3.1	Description de la méthode de mesure	28
3.2	Définition du mesurande	30
3.3	Analyse du processus de mesure par la méthode des « 5M »	30
3.4	Modèle mathématique et calcul de l'incertitude-type composée sur la concentration massique	е
	horaire de particules <i>C</i> <sub><i>m</i>,<i>H</i>,<i>t</i></sub>	33
4	Estimation de l'incertitude élargie des données PM mesurées par microbalance à variation de	e.
-	fréquence TEOM et ajustées par rapport aux données fournies par les stations de référence	, 34
41	Stratégie d'ajustement définie par les pouvoirs publics français	34
4.1	Méthode d'ajustement des données TEOM	35
43	Estimation des incertitudes sur les concentrations aiustées des stations de mesure	39
		55
5	Estimation de l'incertitude élargie sur une concentration massique journalière de particules	
	mesurée avec une jauge radiométrique par absorption de rayonnement β	43
5.1	Description de la méthode de mesure	43
5.2	Définition du mesurande	45

5.3	Analyse du processus de mesure par la méthode des « 5M »	45
5.4 5.5	Modele mathematique	48 10
5.6	Calcul de l'incertitude-type composée	49 56
5.7	Expression finale du résultat	59
6	Exploitation des données sur site	59
6.1	Introduction	59
6.2	Représentativité des essais sur site	60
6.3	Méthode d'évaluation de l'incertitude de mesure en utilisant les résultats des essais d'intercomparaison à la méthode de référence	60
6.4	Exemples d'application du guide pour la détermination de l'incertitude de méthodes automatiques par comparaison à la méthode de référence	63
Annexe	A Estimation de la dérive de la masse du filtre étalon entre 2 étalonnages	69
Annexe	B Application numérique – TEOM	70
Annexe	C Application numérique - TEOM-FDMS	73
Annexe D.1	D Application numérique – Concentration massique journalière ajustée de particules Au niveau de la station de référence pour l'ajustement des données	76 76
<b>D.</b> 2		05
Annexe	E Application numérique – Jauge β	86
Annexe	F Bibliographie	89

#### Introduction

La partie 5 de ce guide pratique d'utilisation présente les approches retenues pour établir le budget d'incertitude associé à un résultat de mesure d'un appareil de mesure automatique de particules en suspension dans l'air.

Dans le cas de la surveillance de la qualité de l'air ambiant, la réglementation en vigueur fixe le type de particules à mesurer (ex :  $PM_{10}$ ,  $PM_{2,5}$ , ..), sur des sites de typologie donnés (urbain dense, proximité, rural...), selon une couverture temporelle spécifique (la réglementation fixe des valeurs limites journalière et annuelle), et avec un objectif de qualité des données à respecter en termes d'incertitude de mesure.

Dans le présent document, l'évaluation de l'incertitude a été orientée plus spécifiquement pour la surveillance réglementaire de la qualité de l'air ambiant [1]. Il conviendra d'adapter le calcul d'incertitude pour toute autre application, par exemple dans le cas d'une couverture temporelle différente.

Les incertitudes sur les mesurages automatiques de particules en suspension dans l'air ambiant par microbalance à variation de fréquence et par jauge  $\beta$  sont estimées selon deux approches :

- à l'aide d'un budget d'incertitude établi en suivant la méthode décrite au chapitre 8 du Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure NF ENV 13005:1999 (GUM) : au chapitre 2 pour les mesurages effectués par microbalance à variation de fréquence (TEOM), au chapitre 3 pour ceux effectués par microbalance à variation de fréquence avec module pour la fraction volatile de l'aérosol (TEOM-FDMS), au chapitre 4 pour ceux effectués par microbalance à variation de fréquence ajustés et au chapitre 4 par rapport aux données fournies par les stations de référence et au chapitre 5 pour ceux effectués avec une jauge radiométrique par absorption de rayonnement β équipée d'un module RST,
- à l'aide d'exercices d'intercomparaison menés sur site : approche traitée au chapitre 6.

Le logigramme ci-après résume le déroulement des deux approches.



L'estimation des incertitudes selon la méthode décrite au chapitre 8 du GUM est basée :

- sur la connaissance du principe de fonctionnement de l'appareil de mesure et la modélisation mathématique du processus de mesure,
- sur les caractéristiques de performance de l'appareil de mesure (linéarité, répétabilité...),
- sur les mesurages simultanés effectués par 2 appareils automatiques de même modèle prélevant dans des conditions identiques et sur le même site (ou sur 2 sites jugés équivalents), ce qui conduit à déterminer un écart-type de reproductibilité du processus de mesure ; cet écart-type de reproductibilité permet d'estimer la variabilité de fabrication du modèle de l'appareil considéré.

Cette première approche permet d'estimer l'incertitude sous la forme d'une variance, basée sur les variances associées aux variables d'entrée du modèle mathématique, correspondant aux paramètres d'influence de la méthode de mesure. Il est à noter que certaines composantes du modèle mathématique ne sont actuellement pas quantifiables comme, par exemple, les incertitudes liées au dispositif de prélèvement en amont du filtre, à l'humidité de l'air prélevé..., car cela nécessiterait de disposer d'un générateur de particules à des niveaux de concentrations connus et stables : ce type de matériel n'est à ce jour pas disponible. Il convient aussi de souligner que le mode d'utilisation des dispositifs de mesure conduit à une estimation incomplète de la justesse et donc de l'incertitude : par exemple, dans le cas de la microbalance, le raccordement en masse est effectué avec des filtres de masse connue sans tenir compte du dispositif de prélèvement.

La seconde approche basée sur l'exploitation d'essais d'intercomparaison prend en compte certains paramètres qui ne sont pas quantifiables par la méthode GUM (effets liés à l'opérateur, à la mise en oeuvre de la méthode...). Elle est basée sur la comparaison de la méthode automatique avec la méthode de mesure ayant le statut de méthode de référence : les essais consistent alors à effectuer des mesurages simultanés avec deux appareils automatiques et deux systèmes de mesure de référence (méthode gravimétrique), prélevant dans des conditions identiques et sur le même site pour évaluer l'incertitude. Elle est donc complémentaire à la 1<sup>ière</sup> approche, car elle permet de vérifier la cohérence des calculs en les confrontant aux résultats d'essais sur site. Cependant, elle peut conduire elle-aussi à une estimation par défaut, tous les facteurs d'influence n'étant pas nécessairement présents sur le site choisi pour les essais d'intercomparaison, ou leur variation étant limitée (concentration en particules, fraction volatile, température ambiante, humidité de l'air prélevé...). Les conditions environnementales lors des essais sont donc d'une extrême importance.

#### 1 Définitions

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

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

#### 1.1 Appareil de mesure automatique de particules

Instrument analytique fournissant un signal de sortie qui est une fonction de la concentration massique de particules en suspension dans l'air ambiant.

#### **1.2 Condition de répétabilité**

Condition de mesurage dans un ensemble de conditions qui comprennent la même procédure de mesure, les mêmes opérateurs, le même système de mesure, les mêmes conditions de fonctionnement et le même lieu, ainsi que des mesurages répétés sur le même objet ou des objets similaires pendant une courte période de temps

NOTE 1 Une condition de mesurage n'est une condition de répétabilité que par rapport à un ensemble donné de conditions de répétabilité.

NOTE 2 En chimie, on utilise quelquefois le terme « condition de fidélité intra-série » pour désigner ce concept.

#### 1.3 Condition de reproductibilité

Condition de mesurage dans un ensemble de conditions qui comprennent des lieux, des opérateurs et des systèmes de mesure différents, ainsi que des mesurages répétés sur le même objet ou des objets similaires

NOTE 1 Les différents systèmes de mesure peuvent utiliser des procédures de mesure différentes.

NOTE 2 Il convient qu'une spécification relative aux conditions contienne, dans la mesure du possible, les conditions que l'on fait varier et celles qui restent inchangées.

#### **1.4 Dérive instrumentale**

Variation continue ou incrémentale dans le temps d'une indication, due à des variations des propriétés métrologiques d'un instrument de mesure

NOTE La dérive instrumentale n'est liée ni à une variation de la grandeur mesurée, ni à une variation d'une grandeur d'influence identifiée.

#### 1.5 Dispositif de prélèvement

Dans le cas des particules en suspension dans l'air ambiant, tête de prélèvement (cf. 1.13) couplée à un tube d'adduction (plus ou moins long) à travers lesquels l'air ambiant est prélevé.

#### 1.6 Erreur de moyennage

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

#### 1.7 Erreur maximale tolérée (d'un instrument de mesure)

Valeur extrême de l'erreur de mesure, par rapport à une valeur de référence connue, qui est tolérée par les spécifications ou règlements pour un mesurage, un instrument de mesure ou un système de mesure donné.

NOTE 1 Les termes « erreurs maximales tolérées » ou « limites d'erreur » sont généralement utilisés lorsqu'il y a deux valeurs extrêmes.

NOTE 2 Il convient de ne pas utiliser le terme « tolérance» pour désigner l'erreur maximale tolérée.

#### 1.8 Etalonnage

Opération qui, dans des conditions spécifiées, établit en une première étape une relation entre les valeurs et les incertitudes de mesure associées qui sont fournies par des étalons et les indications correspondantes avec les incertitudes associées, puis utilise en une seconde étape cette information pour établir une relation permettant d'obtenir un résultat de mesure à partir d'une indication

NOTE 1 Un étalonnage peut être exprimé sous la forme d'un énoncé, d'une fonction d'étalonnage, d'un diagramme d'étalonnage, d'une courbe d'étalonnage ou d'une table d'étalonnage. Dans certains cas, il peut consister en une correction additive ou multiplicative de l'indication avec une incertitude de mesure associée.

NOTE 2 Il convient de ne pas confondre l'étalonnage avec l'ajustage d'un système de mesure, souvent appelé improprement « auto-étalonnage », ni avec la vérification de l'étalonnage.

NOTE 3 La seule première étape dans la définition est souvent perçue comme étant l'étalonnage.

#### 1.9 Facteur d'élargissement

Nombre supérieur à un par lequel on multiplie une incertitude-type composée pour obtenir une incertitude élargie

NOTE Un facteur d'élargissement est habituellement noté par le symbole *k* (voir aussi le Guide ISO/CEI 98-3:2008, 2.3.6).

#### 1.10 Fidélité de mesure

Etroitesse de l'accord entre les indications ou les valeurs mesurées obtenues par des mesurages répétés du même objet ou d'objets similaires dans des conditions spécifiées

NOTE 1 La fidélité est en général exprimée numériquement par des caractéristiques telles que l'écart-type, la variance ou le coefficient de variation dans les conditions spécifiées.

NOTE 2 Les conditions spécifiées peuvent être, par exemple, des conditions de répétabilité, des conditions de fidélité intermédiaire ou des conditions de reproductibilité (voir ISO 5725-3:1994).

NOTE 3 La fidélité sert à définir la répétabilité de mesure, la fidélité intermédiaire de mesure et la reproductibilité de mesure.

NOTE 4 Le terme « fidélité de mesure » est quelquefois utilisé improprement pour désigner l'exactitude de mesure.

#### 1.11 Indication d'un instrument de mesure

Valeur fournie par un instrument de mesure ou un système de mesure

NOTE 1 Une indication peut être présentée sous forme visuelle ou acoustique ou peut être transférée à un autre dispositif. Elle est souvent donnée par la position d'un pointeur sur un affichage pour les sorties analogiques, par un nombre affiché ou imprimé pour les sorties numériques, par une configuration codée pour les sorties codées, ou par la valeur assignée pour les mesures matérialisées.

NOTE 2 Une indication et la valeur de la grandeur mesurée correspondante ne sont pas nécessairement des valeurs de grandeurs de même nature.

#### 1.12 Interférent

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

NOTE Dans le cas des particules, les composés volatils ou semi-volatils (humidité, composés organiques, etc...) présents dans l'aérosol peuvent affecter le mesurage, impliquant la mise en place de dispositif de correction (module RST sur la jauge radiométrique MP101M, module FDMS pour la microbalance TEOM). Dans le cas du TEOM, l'utilisation du module FDMS permet d'obtenir la fraction de ces composés et la masse totale. Dans le cas de la jauge radiométrique MP101M-RST, seule la masse totale est obtenue.

#### 1.13 Justesse

Etroitesse de l'accord entre la moyenne d'un nombre infini de valeurs mesurées répétées et une valeur de référence

NOTE 1 La justesse de mesure n'est pas une grandeur et ne peut donc pas s'exprimer numériquement, mais l'ISO 5725 donne des caractéristiques pour l'étroitesse de l'accord.

NOTE 2 La justesse de mesure varie en sens inverse de l'erreur systématique mais n'est pas liée à l'erreur aléatoire.

NOTE 3 Il convient de ne pas utiliser le terme « exactitude de mesure » pour la justesse de mesure et vice versa.

#### 1.14 Linéarité

Ecart systématique, dans l'étendue de l'application, entre la valeur acceptée d'un matériau de référence appliqué au système de mesure et le résultat de mesure correspondant produit par le système de mesure étalonné.

NOTE Dans la pratique, le terme « linéarité » est souvent appelé « écart de linéarité » ou « défaut de linéarité ».

#### 1.15 Matière particulaire en suspension

Notion englobant toutes les particules entourées d'air dans un volume d'air ambiant donné non perturbé.

#### 1.16 PM<sub>x</sub>

Fraction de matière particulaire en suspension traversant un système de sélection de fraction granulométrique, avec une coupure efficace de 50 % pour un diamètre aérodynamique de x  $\mu$ m (ex : 10  $\mu$ m, 2,5  $\mu$ m...).

NOTE 1 Par extension, le terme «  $PM_x$  » désigne les particules en suspension dans l'air ambiant d'un diamètre aérodynamique inférieur ou égal à x micromètres.

NOTE 2 Le système de sélection de la fraction granulométrique est communément appelé « tête de prélèvement ».

#### 1.17 Rayonnement β

Rayonnement électromagnétique émis lors de la transformation nucléaire d'éléments radioactifs (tels que le <sup>147</sup>Pm, le <sup>14</sup>C ou le <sup>85</sup>Kr).

NOTE La dénomination « rayonnement  $\beta$  » désigne ici implicitement un rayonnement  $\beta$  (consistant en l'émission d'un électron).

#### 1.18 Réglage : il n'y a plus de réglage dans le VIM

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

#### 1.19 Répétabilité

Fidélité de mesure selon un ensemble de conditions de répétabilité.

#### 1.20 Reproductibilité

Fidélité de mesure selon un ensemble de conditions de reproductibilité

#### 1.21 Reproductibilité dans les conditions sur site

Etroitesse de l'accord entre les résultats de mesures simultanées effectuées avec deux appareils de mesure dans les mêmes conditions de mesure

NOTE 1 Ces conditions sont appelées conditions de reproductibilité sur site et incluent :

- le même mode opératoire de mesure

- deux appareils de mesure identiques, utilisés dans les mêmes conditions
- la même station de mesure
- la même période de fonctionnement sans intervention

NOTE 2 La reproductibilité dans les conditions sur site telle que définie ci-dessus (et dans les normes NF EN 14211, 14212, 14625 et 14626), permet de quantifier les écarts de caractéristiques de performance entre deux appareils qui devraient avoir les mêmes performances.

#### 1.22 Résolution (d'un dispositif afficheur)

Plus petite variation de la grandeur mesurée qui produit une variation perceptible de l'indication correspondante.

NOTE La résolution peut dépendre, par exemple, du bruit (interne ou externe) ou du frottement. Elle peut aussi dépendre de la valeur de la grandeur mesurée.

#### 2 Estimation de l'incertitude élargie sur une concentration massique journalière de particules mesurée par microbalance à variation de fréquence

#### 2.1 Description de la méthode de mesure

La méthode de mesure de la concentration des particules en suspension dans l'air ambiant est basée sur la pesée des particules prélevées à l'aide d'une microbalance constituée d'un élément conique oscillant à sa fréquence propre naturelle.

Seule une fraction du débit d'air aspiré au niveau de la tête de prélèvement passe au travers du filtre. Le débit total prélevé et celui passant au travers du filtre sont régulés. Le débit total de prélèvement au niveau de la tête de prélèvement doit être maintenu à sa valeur nominale pour que le diamètre de coupure corresponde au mesurande recherché (PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub>).

La masse déposée sur le filtre engendre une diminution de la fréquence d'oscillation de la microbalance. Cette variation de fréquence permet de déterminer la masse de matière déposée.

Le volume d'air prélevé au travers du filtre est déterminé à partir du débit passant au travers du filtre et du temps de prélèvement. La concentration est calculée en divisant la masse mesurée par ce volume.

NOTE 1 L'appareil commercialisé sous le nom "TEOM" (Tapered Element Oscillating Microbalance) met en œuvre cette technique de mesure.

NOTE 2 Cette méthode de mesure est applicable pour tout type de prélèvement (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>...).

#### 2.2 Définition du mesurande

Le mesurande est la concentration massique de particules en suspension dans l'air ambiant de type  $PM_x$  (ex :  $PM_{10}$ ), en amont de la tête de prélèvement et intégrée sur un pas de temps choisi par l'utilisateur, transmise au poste central.

Dans le cas du dispositif de surveillance français, la donnée brute est une donnée obtenue sur un pas de temps **de 24 heures par moyennage des valeurs horaires** ; dans la suite du document, le budget d'incertitudes est établi sur la base du pas de temps horaire. Pour l'utilisation de tout autre pas de temps, il convient d'adapter les calculs.

La **gamme de mesure** couramment utilisée pour les appareils de station de mesure couvre les concentrations comprises entre 0 et 1000  $\mu$ g/m<sup>3</sup>.

Le mesurande correspond donc à une concentration massique journalière de particules (au niveau du poste central) exprimée en µg/m<sup>3</sup> aux conditions ambiantes de température et de pression pendant la période de mesure.

#### 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 de la connaissance du processus de mesure, de répertorier toutes les causes possibles d'incertitude.

Les grandeurs ayant une influence sur le mesurage des concentrations massiques journalières de particules sont détaillées dans les chapitres ci-après, puis résumées dans un diagramme des « 5M ».

#### 2.3.2 Les moyens

Le terme « moyens » regroupe les éléments suivants :

— Le dispositif de prélèvement

Des pertes peuvent survenir dans le dispositif de prélèvement, par exemple à cause d'un piégeage des particules en cas de présence d'humidité résiduelle.

NOTE Pour limiter cette influence, il convient de respecter les procédures d'entretien préconisées par le fournisseur.

— L'appareil de mesure

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

— Les filtres étalons

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

NOTE Dans le cas des particules, il n'y a pas à proprement parler d'étalons mais une vérification de conformité de paramètres de fonctionnement (constante du constructeur, débits de prélèvement)

— Le système d'acquisition et la chaîne de transmission

La concentration mesurée est transmise à un système d'acquisition.

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 la vérification et le réglage éventuel de la constante d'étalonnage spécifique à l'appareil de mesure, le mesurage du débit et du temps de prélèvement, le traitement des valeurs instantanées des concentrations massiques et l'arrondissage des concentrations massiques.

Il est à noter que la régulation du débit est effectuée en fonction de la température et de la pression mesurées par des capteurs, et est liée à la configuration de la carte électronique. De plus, les concentrations en particules sont exprimées aux conditions ambiantes de température et de pression pendant la période de mesure. Par conséquent, il convient de prendre en compte les caractéristiques de ces capteurs ainsi que la dérive éventuelle de la carte électronique.

#### 2.3.4 Le milieu

Les conditions d'environnement du site sur lequel l'appareil de mesure est placé 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'elles avaient lors de la vérification du réglage de l'appareil de mesure. Les principales grandeurs physiques d'influence sont : la tension d'alimentation et la température environnante.

#### 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 de mesure : il s'agit de la composition de l'air et de ses caractéristiques physiques auxquelles peuvent être sensibles les appareils de mesure. Les principales grandeurs d'influence sont :

- les interférents chimiques (composés (semi)volatils tels que le nitrate d'ammonium par exemple),
- les grandeurs d'influence physiques telles que la température, la pression et l'hygrométrie de l'air prélevé.

#### 2.3.6 La main d'œuvre

L'opérateur a une influence sur la vérification du réglage de l'appareil de mesure (expérience, respect des procédures, maintenance...).

Cette influence est déjà prise en compte dans les valeurs de certaines caractéristiques de performance, telles que la reproductibilité...

#### 2.3.7 Synthèse



Figure 1 : Application de la méthode des « 5M » au processus de mesure des concentrations massiques journalières de particules par microbalance TEOM

#### 2.4 Modèle mathématique

L'incertitude-type associée à chaque terme des équations (1) à (4) est déterminée au chapitre 2.5.

#### 2.4.1 Expression de la concentration massique horaire de particules $C_{m,H,t}$ (en $\mu$ g/m<sup>3</sup>)

D'après la méthode mise en œuvre et décrite au chapitre 2.1., le modèle mathématique conduisant à la **concentration massique horaire de particules**  $C_{m,H,t}$  est le suivant :

$$C_{m,H,t} = \frac{\Delta m_H}{Q \times t} + \sum Corrections$$
(1)

Avec :

$$C_{m,H,t}$$
la concentration massique horaire de particules au temps t (en µg/m³), $\Delta m_H$   
en (3),la masse horaire de particules collectées (en µg), dont l'expression est donnée  
en (3), $-$ Qle débit de prélèvement (en m³/min), $-$ tle temps de prélèvement (en min), $\sum$  Correctionsla somme des corrections (en µg/m³), dont l'expression figure ci-après.

$$\sum Corrections = C_{Système \, d'acquisition} + C_{Reproductibilité \, sur \, site} + C_{Moyennage}$$

$$+ C_{Dispositif \, de \, prélèvement} + C_{Milieu} + C_{Matière}$$
(2)

NOTE Le débit de prélèvement désigne le débit traversant le filtre de la microbalance.

Les corrections, propres à chaque appareil, doivent être évaluées. Dans certains cas, la valeur de la correction peut être nulle. Cependant 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.

La masse horaire de particules collectées  $\Delta m_H$  a pour expression :

$$\Delta m_{H} = K_{0} \left( \frac{1}{f_{2}^{2}} - \frac{1}{f_{1}^{2}} \right) + C_{Linéarité}$$
(3)

Avec :

—  $\Delta m_H$  la masse horaire de particules collectées (en µg),

-  $K_0$  la constante d'étalonnage de la microbalance (en  $\mu$ g.Hz<sup>2</sup>),

- f<sub>2</sub> la fréquence d'oscillation de la microbalance après collection de particules (en Hz),
- *f*<sub>1</sub> la fréquence d'oscillation initiale de la microbalance avant collection de particules (en Hz),
- $C_{Linéarité}$  la correction de linéarité de la microbalance (en µg).

#### 2.4.2 Expression de la concentration massique journalière de particules $C_{m,i}$ (en $\mu$ g/m<sup>3</sup>)

La concentration massique journalière de particules est calculée en appliquant l'équation suivante :

$$\boldsymbol{C}_{m,j} = \frac{1}{N} \sum_{t=1}^{N} \boldsymbol{C}_{m,H,t}$$
(4)

Avec :

—  $C_{m,i}$  la concentration massique journalière de particules,

— N le nombre de mesurages horaires relevés sur la journée,

 $- C_{m,H,t}$  la concentration massique horaire de particules au temps t.

#### 2.5 Evaluation des incertitudes-types

Les éléments nécessaires pour l'évaluation des incertitudes-types et l'origine de la détermination de leur valeur sont regroupés dans le tableau du chapitre 2.5.9.

#### 2.5.1 Incertitude-type sur la constante d'étalonnage $u(K_0)$ (en $\mu$ g.Hz<sup>2</sup>)

La constante d'étalonnage  $K_0$  a pour expression :

$$K_{0} = \frac{M_{Filtre\ \acute{e}talon}}{\left(\frac{1}{f_{Filtre\ \acute{e}talon}^{2}} - \frac{1}{f_{0}^{2}}\right)}$$
(5)

Avec :

-  $K_0$  la constante d'étalonnage de la microbalance (en  $\mu$ g.Hz<sup>2</sup>),

- $m_{Filtre\ \acute{e}talon}$  la masse d'un filtre étalon (en µg),
- *f<sub>Filtre étalon</sub>* la fréquence d'oscillation de la microbalance avec le filtre étalon (en Hz),
- $f_0$  la fréquence d'oscillation de la microbalance sans le filtre étalon (en Hz).

L'incertitude sur la constante d'étalonnage est donc une combinaison :

- De l'incertitude-type sur le filtre étalon u(m<sub>Filtre étalon</sub>) qui est liée à l'incertitude de justesse sur la masse du filtre étalon donnée par le certificat d'étalonnage et à la dérive de la masse du filtre étalon entre deux étalonnages (cf. annexe A),
- Des incertitudes-types sur les fréquences d'oscillation u(f<sub>0</sub>) et u(f<sub>Filtre étalon</sub>) qui sont liées à la résolution et à la répétabilité de la microbalance.

Dans le cas des mesurages de concentrations massiques de particules par microbalance à fréquence variable, la modification de la valeur de la constante d'étalonnage  $K_0$  en cas de constat d'une variation de sa valeur par rapport à celle initialement déterminée en usine, lors de l'utilisation des filtres étalons, n'est pas systématique. En effet, au vu de l'expérience acquise sur la mise en œuvre de ces microbalances, le constructeur préconise la procédure suivante :

- Lorsque l'écart relatif en valeur absolue entre la valeur de la constante d'étalonnage déterminée avec les filtres étalons et celle déterminée initialement en usine est inférieur ou égal à 2,5 % de cette dernière, la valeur de la constante d'étalonnage ne doit pas être modifiée ;
- Et lorsque l'écart relatif en valeur absolue est supérieur à 2,5 %, cela est dû, dans la majorité des cas, à un problème technique plutôt qu'à une dérive de la constante d'étalonnage ; il convient alors de rechercher les causes de l'anomalie et de procéder éventuellement à une modification de la constante d'étalonnage.

L'incertitude-type sur la constante d'étalonnage peut aussi être estimée à partir :

 Soit de l'erreur maximale tolérée indiquée par le constructeur, à savoir 2,5% de la constante d'étalonnage ; dans ce cas, l'incertitude-type sur la constante d'étalonnage est calculée de la façon suivante :

$$u(K_0) = \frac{0.025 \times C_{m,j}}{\sqrt{3}}$$

 Soit d'une valeur fixée sur la base des résultats des essais effectués par l'utilisateur ; l'incertitudetype est calculée par analyse des écarts entre la valeur de la constante d'étalonnage déterminée initialement en usine et celles déterminées lors des vérifications du réglage.

#### 2.5.2 Incertitude-type sur les fréquences d'oscillation $u(f_1)$ et $u(f_2)$ (en Hz)

Il est considéré que l'incertitude-type sur les fréquences d'oscillation est liée à la résolution et à la répétabilité de la microbalance.

L'incertitude de répétabilité sur les fréquences d'oscillation lors des mesurages de particules sur site est posée comme étant égale à celle de la fréquence d'oscillation avec un filtre étalon, car les valeurs de ces fréquences sont du même ordre de grandeur.

Lors des mesurages pour déterminer la répétabilité de la méthode, l'influence de la résolution de la microbalance est incluse dans les écarts de mesure. L'incertitude-type associée aux fréquences d'oscillation est donc posée comme étant égale à l'incertitude-type liée à la répétabilité.

Avec le filtre étalon, l'incertitude-type associée à la répétabilité de la fréquence d'oscillation  $u(f_{Filtre \, \acute{e}talon})$  est calculée selon l'équation suivante :

$$u(f_{\text{Filtre \acute{e}talon}}) = u(f_1) = u(f_2) = s_{\text{rf}} = \sqrt{\frac{\sum (x_{\text{if}} - \overline{x_f})^2}{n-1}} \tag{6}$$

Avec :

- u(f<sub>Filtre étalon</sub>) l'incertitude-type liée à la répétabilité de la fréquence d'oscillation obtenue pour le filtre étalon (en Hz),
- $u(f_1)$  l'incertitude-type sur la fréquence d'oscillation initiale de la microbalance avant collection de particules (en Hz),
- $u(f_2)$  l'incertitude-type sur la fréquence d'oscillation de la microbalance après collection de particules (en Hz),
- s<sub>rf</sub> l'écart-type de répétabilité de la fréquence d'oscillation obtenue pour le filtre étalon (en Hz),

- x<sub>if</sub> le i<sup>ième</sup> mesurage de la fréquence d'oscillation obtenue pour le filtre étalon (en Hz),
- $\overline{x_f}$  la valeur moyenne des *n* mesurages de la fréquence d'oscillation obtenus pour le filtre étalon lors de l'évaluation de la répétabilité de la microbalance (en Hz).

Toutefois, dans certains cas, l'écart-type de répétabilité peut être inférieur à l'incertitude-type liée à la résolution. Par conséquent, pour éviter de sous-estimer l'incertitude de lecture, il convient de comparer l'écart-type de répétabilité et l'incertitude-type liée à la résolution.

Dans le cas où l'écart-type de répétabilité est inférieur à l'incertitude-type liée à la résolution, alors c'est cette dernière qui est prise en compte et l'incertitude sur les fréquences d'oscillation devient égale à :

$$u(f_1) = u(f_2) = \left(\frac{R\acute{es}}{2\sqrt{3}}\right) = \frac{0,00001}{2\sqrt{3}}$$

Avec :

- Rés la résolution de la microbalance (en Hz).

#### 2.5.3 Incertitude-type de linéarité de la microbalance *u*(*C*<sub>Linéarité</sub>) (en μg)

La linéarité de la microbalance peut être contrôlée par utilisation de filtres étalons de masses différentes réparties sur une partie de la gamme de mesure de la microbalance, après vérification de la constante d'étalonnage de la microbalance.

En règle générale, l'écart de linéarité est défini comme le résidu maximum entre les masses données par la droite de régression linéaire et les masses mesurées avec les filtres étalons.

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 valeur mesurée pour le filtre étalon et la valeur « vraie » du filtre étalon. L'écart  $X_{lin,max}$  est donc exprimé en % de la masse à laquelle il a été mesuré.

Il est considéré qu'il y a la même probabilité que l'écart de linéarité soit égal à toute valeur de l'intervalle défini par [- $X_{lin,max}$ ; +  $X_{lin,max}$ ]. Il est donc appliqué une loi uniforme, ce qui conduit, pour une masse de particules  $\Delta m_{\rm H}$  collectée sur une heure, à :

$$u(C_{Lin\acute{e}arit\acute{e}}) = \frac{\chi_{lin,max}}{\sqrt{3}} \times \frac{\Delta m_{H}}{100}$$

Avec :

—  $u(C_{Linéarité})$  l'incertitude-type liée à la linéarité (en µg),

- X<sub>lin,max</sub> l'écart relatif maximum entre la masse mesurée et la masse « vraie » (en % de la masse mesurée lors du test de linéarité),
- $-\Delta m_H$  la masse horaire de particules collectées (en µg).

(8)

(7)

#### 2.5.4 Incertitude-type sur le temps de prélèvement u(t) (en min)

L'incertitude-type sur le temps de prélèvement u(t) est calculée de la façon suivante, en utilisant une loi uniforme :

$$u(t) = \frac{a}{\sqrt{3}} \tag{9}$$

Avec :

— *u(t)* l'incertitude-type sur le temps de prélèvement (en min),

— a l'erreur sur le temps de prélèvement (étendue) (en min).

L'erreur sur le temps de prélèvement *a* peut être prise égale à la valeur de caractéristique de performance annoncée par le fabricant à savoir 2s sur une heure, ou peut être vérifiée à l'aide d'un chronomètre calé par exemple sur l'horloge parlante.

#### 2.5.5 Incertitude-type sur le débit de prélèvement *u*(Q) (en l/min)

Dans les conditions d'utilisation, l'appareil fonctionne à un débit nominal fixe quelles que soient les conditions de température et de pression ambiantes.

Le constructeur associe une tolérance de  $\pm$  5% au débit nominal, et recommande de ne pas effectuer de correction sur le débit si l'écart entre le débit de l'appareil et le débit de référence est inférieur à cette tolérance.

Dans ce cas, l'incertitude liée à l'écart entre la valeur donnée par le dispositif d'étalonnage et la valeur indiquée par la microbalance est calculée comme indiqué ci-après

$$u(\mathbf{Q}) = \frac{0.05 \times \mathbf{Q}}{\sqrt{3}} \tag{10}$$

Avec :

— u(Q) l'incertitude-type sur le débit de prélèvement (en l/min),

— Q le débit de prélèvement (en l/min).

L'incertitude-type sur le débit de prélèvement peut aussi être estimée à partir d'une valeur fixée sur la base des résultats des essais effectués par l'utilisateur ; l'incertitude-type est calculée par analyse des écarts entre la valeur par le dispositif d'étalonnage et la valeur indiquée par la microbalance.

- NOTE 1 L'écart observé entre la valeur de débit donnée par le dispositif d'étalonnage et celle indiquée par la microbalance peut être dû à une dérive des capteurs de pression ou de température, et/ou de la carte électronique.
- NOTE 2 Toute vérification de débit doit être précédée d'un test de fuite sur l'appareil.

#### 2.5.6 Incertitude-type due au système d'acquisition $u(C_{Système d'acquisition})$ (en $\mu g/m^3$ )

L'appareil de mesure 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 de l'appareil de mesure 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 est obtenue :

A partir de l'incertitude donnée dans le certificat d'étalonnage ou le constat de vérification si la centrale est étalonnée; il est à noter que le résultat d'étalonnage doit être converti en « équivalent concentration » du mesurande considéré si la centrale est étalonnée en une autre unité (par exemple en tension).

$$u(C_{\text{Système d'acquisition}}) = \sqrt{\left(\frac{U(\text{Etalonnage}_{\text{Système d'acquisition}})}{2}\right)^2 + S_{r,\text{Système d'acquisition}}^2}$$
(11)

Avec :

- $u(C_{Système d'acquisition})$  l'incertitude-type due au système d'acquisition (en  $\mu g/m^3$ ),
- U(Etalonnage <sub>Système d'acquisitio n</sub>) l'incertitude élargie donnée dans le certificat d'étalonnage ou dans le constat de vérification exprimée en « équivalent concentration » (en μg/m<sup>3</sup>),
- $S_{r,Système d'acquisition}$  l'écart-type de répétabilité du système d'acquisition (en µg/m<sup>3</sup>).

Toutefois, si l'écart-type de répétabilité de la centrale est inférieur à sa résolution, alors c'est cette dernière qui est prise en compte. Dans ce cas :

$$u(C_{\text{Système d'acquisition}}) = \sqrt{\left(\frac{U(Etalonnage_{\text{Système d'acquisition}})}{2}\right)^2 + \left(\frac{R\acute{e}s}{2\sqrt{3}}\right)^2}$$
(12)

Avec : *Rés* la résolution de la centrale d'acquisition (en  $\mu$ g/m<sup>3</sup>).

A partir de données issues du contrôle effectué par l'utilisateur : dans ce cas il peut être défini, par exemple, une EMT basée sur l'analyse des écarts observés par l'utilisateur lors de l'utilisation de filtres étalons. 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. Cette dernière étant prise en compte lors de la détermination de la répétabilité, l'incertitude associée au système d'acquisition est alors donnée par :

$$u(C_{\text{Système d'acquisition}}) = \sqrt{\left(\frac{EMT_{\text{Système d'acquisition}}}{\sqrt{3}}\right)^2 + S_{r,\text{Système d'acquisition}}^2}$$
(13)

Avec :

- $u(C_{\text{Système d'acquisition}})$  l'incertitude-type due au système d'acquisition (en  $\mu$ g/m<sup>3</sup>),
- *EMT*<sub>Système d'acquisition</sub> l'erreur maximale admissible du système d'acquisition fixée par l'utilisateur, traduisant l'erreur de justesse maximale admissible (en µg/m<sup>3</sup>),

- S<sub>r,Système d'acquisition</sub>

l'écart-type de répétabilité du système d'acquisition (en µg/m<sup>3</sup>).

Toutefois, si l'écart-type de répétabilité de la centrale est inférieur à sa résolution, alors c'est cette dernière qui est prise en compte. Dans ce cas :

$$u(C_{\text{Système d'acquisition}}) = \sqrt{\left(\frac{EMT_{\text{Système d'acquisition}}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{R\acute{es}}{2\sqrt{3}}\right)^2}$$
(14)

Avec : Rés la résolution du système d'acquisition (en  $\mu g/m^3$ ).

#### 2.5.7 Incertitude-type due à la reproductibilité sur site u(Creproductibilité sur site ) (en µg/m<sup>3</sup>)

Cette reproductibilité vise à quantifier la variabilité de fabrication du type d'appareil considéré.

Pour déterminer la reproductibilité sur site, deux microbalances équipées de leur dispositif de prélèvement sont installées en parallèle sur un même site, de telle sorte que la réponse de l'une n'influe pas sur la réponse de l'autre et que la durée de l'essai couvre un domaine de concentration et de variation des paramètres d'influence suffisamment large.

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

$$D_{f,i} = (L_{1,f})_i - (L_{2,f})_i \tag{15}$$

Avec :

- $D_{f,i}$  l'écart entre les concentrations massiques horaires de particules données par les 2 appareils de mesure au i<sup>ème</sup> mesurage parallèle (en µg/m<sup>3</sup>),
- $(L_{I,f})_i$  la i<sup>ème</sup> concentration massique horaire de particules donnée par l'appareil de mesure 1 (en  $\mu g/m^3$ ),
- $(L_{2,f})_i$  la i<sup>ème</sup> concentration massique horaire de particules donnée par l'appareil de mesure 2, correspondant à la même période que celle prise pour l'appareil de mesure 1 (en µg/m<sup>3</sup>).

Cette méthode permet d'évaluer les écarts entre deux appareils de même modèle fonctionnant dans les mêmes conditions d'environnement et de matrice, et donc de quantifier les écarts de caractéristiques de performance entre les deux instruments de mesure 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 appareils de mesure sont évalués : l'absence de certains facteurs d'influence ou une faible variation de leur valeur pendant l'essai sur site peut conduire à une sous-estimation des écarts potentiels entre les deux appareils et donc de l'écart-type de reproductibilité.

L'incertitude-type obtenue est calculée à partir des écarts en utilisant l'équation ci-après :

$$u(C_{Reproductibilité sur site}) = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^{n} D_{f,i}^{2}}}{\overline{L}} \times C_{m,H}$$

Avec :

—  $u(C_{Reproductibilité sur site})$  l'incertitude-type due à la reproductibilité sur site (en  $\mu g/m^3$ ),

(16)

- $D_{f,i}$  l'écart entre les concentrations massiques horaires données par les 2 appareils de mesure dans l'air ambiant au i<sup>ème</sup> mesurage parallèle (en µg/m<sup>3</sup>),
- $\overline{L}$  la concentration massique moyenne durant l'essai sur site (en µg/m<sup>3</sup>),
- n le nombre de mesurages faits en parallèle,
- $C_{m,H}$  la concentration massique horaire de particules (en  $\mu$ g/m<sup>3</sup>).

# 2.5.8 Incertitudes-types dues au moyennage des mesurages $u(C_{Moyennage})$ , au dispositif de prélèvement $u(C_{Dispositif de prélèvement})$ , au milieu $u(C_{Milieu})$ et à la matière $u(C_{Matière})$ (en µg/m<sup>3</sup>)

Le calcul d'incertitude tel que présenté dans les chapitres précédents en se basant sur la démarche développée par le GUM correspond à une approche « théorique ». Dans cette approche, et dans l'état actuel des connaissances, il est difficile d'appréhender certaines composantes d'incertitude qui peuvent avoir une contribution non négligeable ; il s'agit des incertitudes liées, notamment :

- Au moyennage des mesurages (écart de réponse de l'appareil de mesure obtenu lorsqu'on observe des variations à court terme de la concentration de particules dans l'air prélevé par rapport à la réponse qui serait obtenue pour le mesurage d'un niveau constant et équivalent à la moyenne des variations de concentration),
- Au dispositif de prélèvement,
- Au milieu (Influence de la température environnante et de la tension d'alimentation),
- A la matière (Influence des interférents ; influence de la pression, de la température et de l'hygrométrie du gaz).

En effet, pour pouvoir évaluer les incertitudes-types liées au moyennage des mesurages, au dispositif de prélèvement, au milieu et à la matière, il faudrait disposer d'un générateur délivrant des concentrations connues et stables de particules. Or, à l'heure actuelle, comme il n'existe pas de générateur répondant à ces spécifications, les incertitudes-types citées ci-dessus ne peuvent pas être déterminées individuellement. Le présent guide sera révisé dès que des données seront disponibles.

Une voie possible pour évaluer l'impact de ces composantes est de comparer l'incertitude globale calculée selon la méthode GUM à l'intervalle de confiance obtenu par des essais d'intercomparaison sur site. L'écart entre les résultats de l'approche GUM sans la prise en compte des composantes citées ci-dessus et des d'essais d'intercomparaison peut donner un ordre de grandeur de la contribution dans l'incertitude de l'effet de moyennage, du dispositif de prélèvement et des facteurs d'influence (facteurs environnementaux et interférents). Cette comparaison des résultats ne peut toutefois donner qu'un ordre de grandeur, car lors des essais sur site, tous les facteurs d'influence ne sont pas forcément présents ou leur variation peut être limitée pendant les essais.

## 2.5.9 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 mesure des particules par microbalance.

## <u>**Tableau 1 :**</u> Paramètres pris en compte dans le budget d'incertitude de la méthode de mesure par microbalance à variation de fréquence

Caractéristique métrologique ou paramètre d'influence	Eléments nécessaires pour l'évaluation de l'incertitude-type	Abréviation	Unité	Source de l'estimation des éléments
Constante d'étalonnage	Justesse, répétabilité, résolution	u(K <sub>0</sub> )	µg.m <sup>3</sup>	EMT ou valeur fixée par l'utilisateur sur la base des vérifications effectuées (Equation 5)
Lecture de la fréquence d'oscillation de la microbalance initiale avant collecte de particules	Répétabilité, résolution	u(f1)	Hz	Test réalisé par l'utilisateur (Equations 6 et 7)
Lecture de la fréquence d'oscillation de la microbalance après collecte de particules	Répétabilité, résolution	u(f <sub>2</sub> )	Hz	Test réalisé par l'utilisateur (Equations 6 et 7)
Ecart de linéarité	Résidu maximum pour les masses mesurées différentes de zéro	u(C <sub>Linéarité</sub> )	hâ	Test réalisé par l'utilisateur (Equation 8)
Temps de prélèvement	Etendue	u(t)	min	Equation 9
Débit de prélèvement	Ecart maximum toléré entre le débit de référence et le débit nominal	u(Q)	l/min	EMT (équation 10) ou test réalisé par l'utilisateur
	Justesse Répétabilité	u(Etalonnage <sub>Système</sub> d'acquisition)	µg/m³	Certificat d'étalonnage + exploitation des données pour conversion en µg/m <sup>3</sup>
		S <sub>r,système</sub> d'acquisition	µg/m³	Données issues du contrôle effectué par l'utilisateur
Système d'acquisition		$u(C_{Système\ d'acquisition})$	µg/m³	Equations 11 et 12
	Justesse	EMT <sub>Système</sub> d'acquisition	µg/m³	EMT déterminée avec les données issues du contrôle effectué par l'utilisateur
	Répétabilité	S <sub>r,système</sub> d'acquisition	µg/m³	Données issues du contrôle effectué par l'utilisateur
		$u(C_{ m Systeme}$ d'acquisition)	µg/m³	Equations 13 et 14

<u>**Tableau 1 (suite) :**</u> Paramètres pris en compte dans le budget d'incertitude de la méthode de mesure par microbalance à variation de fréquence

Caractéristique métrologique ou paramètre d'influence	Eléments nécessaires pour l'évaluation de l'incertitude-type	Abréviation	Unité	Source de l'estimation des éléments
Reproductibilité sur site	Ecart-type de reproductibilité	$u(C_{Reproductibilité sur site})$	µg/m³	Ecarts entre deux microbalances fonctionnant aux mêmes conditions d'environnement et de matrice Equations 15 et 16
Moyennage des mesurages	-	u(C <sub>Moyennage</sub> )	µg/m³	Non évaluable au jour de l'élaboration du présent guide
Dispositif de prélèvement	Absorption dans le système de prélèvement	$u(c_{ extsf{Dispositif}}$ de prélèvement)	µg/m³	Non évaluable au jour de l'élaboration du présent guide
Facteurs d'influence	Sensibilité de	u(C <sub>Milieu</sub> )	µg/m³	Non évaluable au iour de l'élaboration
Milieu (Température environnante et tension d'alimentation)				
Matière (Interférents;influence de la pression, température, hygrométrie du gaz)	d'influence	u(C <sub>Matière</sub> )	µg/m³	du présent guide

## 2.6 Calcul de l'incertitude-type composée pour la concentration massique horaire de particules $C_{m,H,t}$ (en µg/m<sup>3</sup>)

#### 2.6.1 Concentration massique horaire de particules $C_{m,H,t}$ (en µg/m<sup>3</sup>)

Comme vu au chapitre 2.4.1, la variance  $u^2(C_{m,H,t})$  sur la concentration massique horaire de particules au temps t est fonction de :

$$u^{2}(C_{m,H,t}) = f(\Delta m_{H}, Q, t, \sum Corrections)$$

L'application de la loi de propagation des incertitudes aux équations (1) et (2) conduit à :

$$u^{2}(C_{m,H,t}) = \left(\frac{\partial C_{m,H,t}}{\partial \Delta m_{H}}\right)^{2} \times u^{2}(\Delta m_{H}) + \left(\frac{\partial C_{m,H,t}}{\partial Q}\right)^{2} \times u^{2}(Q) + \left(\frac{\partial C_{m,H,t}}{\partial t}\right)^{2} \times u^{2}(t) + \left(\frac{\partial C_{m,H,t}}{\partial C_{Système d'acquisition}}\right)^{2} \times u^{2}(C_{Système d'acquisition}) + \left(\frac{\partial C_{m,H,t}}{\partial C_{Reproductibilité sur site}}\right)^{2} \times u^{2}(C_{Reproductibilité sur site})$$

$$+ \left(\frac{\partial C_{m,H,t}}{\partial C_{Moyennage}}\right)^{2} \times u^{2}(C_{Moyennage}) + \left(\frac{\partial C_{m,H,t}}{\partial C_{Dispositif de prélèvement}}\right)^{2} \times u^{2}(C_{Dispositif de prélèvement}) + \left(\frac{\partial C_{m,H,t}}{\partial C_{Matière}}\right)^{2} \times u^{2}(C_{Matière}) + \left(\frac{\partial C_{m,H,t}}{\partial C_{Milieu}}\right)^{2} \times u^{2}(C_{Milieu})$$

Le calcul des coefficients de sensibilité conduit à :

$$\frac{\partial C_{m,H,t}}{\partial \Delta m_{H}} = \frac{1}{Q \times t}$$

$$\frac{\partial C_{m,H,t}}{\partial Q} = \frac{-\Delta m_{H}}{Q^{2} \times t}$$

$$\frac{\partial C_{m,H,t}}{\partial t} = \frac{-\Delta m_{H}}{Q \times t^{2}}$$

$$\frac{\partial C_{m,H,t}}{\partial C_{\text{Système d'acquisition}}} = \frac{\partial C_{m,H,t}}{\partial C_{\text{Reproductibilité sur site}}} = \frac{\partial C_{m,H,t}}{\partial C_{\text{Moyennage}}} = \frac{\partial C_{m,H,t}}{\partial C_{\text{Dispositif de prélèvement}}} = \frac{\partial C_{m,H,t}}{\partial C_{\text{Matière}}} = \frac{1}{2}$$

En tenant compte des expressions des coefficients de sensibilité, l'équation (17) est équivalente à :

$$u^{2}(C_{m,H,t}) = \left(\frac{1}{Q \times t}\right)^{2} \times u^{2}(\Delta m_{H}) + \left(\frac{-\Delta m_{H}}{Q^{2} \times t}\right)^{2} \times u^{2}(Q) + \left(\frac{-\Delta m_{H}}{Q \times t^{2}}\right)^{2} \times u^{2}(t) + u^{2}(C_{\text{Système d'acquisition}}) + u^{2}(C_{\text{Reproductibilité sur site}}) + u^{2}(C_{\text{Moyennage}}) + u^{2}(C_{\text{Dispositif de prélèvement}}) + u^{2}(C_{\text{Matière}}) + u^{2}(C_{\text{Milieu}})$$

Avec :

- $u^2(C_{m,H,t})$  la variance sur la concentration massique horaire de particules au temps t,
- Q le débit de prélèvement,
- t le temps de prélèvement,
- $\Delta m_H$  la masse horaire de particules collectées,
- $u^2(\Delta m_H)$  la variance sur la masse horaire de particules collectées,
- $u^2(Q)$  la variance sur le débit de prélèvement,
- $u^2(t)$  la variance sur le temps de prélèvement,

(18)

- $u^2(C_{Système d'acquisition})$ la variance due au système d'acquisition,- $u^2(C_{Reproductibilité sur site})$ la variance due à la reproductibilité,- $u^2(C_{Moyennage})$ la variance due au moyennage des mesurages,- $u^2(C_{Dispositif de prélèvement})$ la variance due à l'influence du dispositif de prélèvement,- $u^2(C_{Matière})$ la variance due à l'influence de la matière,- $u^2(C_{Milieu})$ la variance due à l'influence du milieu.

#### **2.6.2** Masse horaire de particules collectées $\Delta m_H$ (en µg)

Comme vu au chapitre 2.4.1, la variance  $u^2 (\Delta m_H)$  sur la masse horaire de particules collectées est fonction de :

$$u^2 (\Delta m_H) = f(f_1, f_2, C_{Linéarité})$$

Note Dans le cas présent, la constante d'étalonnage  $K_0$  est considérée comme une constante. Toutefois, son incertitude est rajoutée en contribution systématique au chapitre 2.7.2.

L'application de la loi de propagation des incertitudes à l'équation (3) conduit à :

$$u^{2}(\Delta m_{H}) = \left(\frac{\partial \Delta m_{H}}{\partial f_{I}}\right)^{2} \times u^{2}(f_{I}) + \left(\frac{\partial \Delta m_{H}}{\partial f_{2}}\right)^{2} \times u^{2}(f_{2}) + \left(\frac{\partial \Delta m_{H}}{\partial C_{Linéarité}}\right)^{2} \times u^{2}(C_{Linéarité}) + 2 \times \left(\frac{\partial \Delta m_{H}}{\partial f_{I}}\right) \times \left(\frac{\partial \Delta m_{H}}{\partial f_{2}}\right) \times u(f_{I}) \times u(f_{2})$$
(19)

Le calcul des coefficients de sensibilité conduit à :

$$\frac{\partial \Delta m_H}{\partial f_1} = \frac{2K_0}{f_1^3} \quad \text{et} \quad \frac{\partial \Delta m_H}{\partial f_2} = \frac{-2K_0}{f_2^3}$$

 $\frac{\partial \Delta m_H}{\partial C_{Linéarité}} = 1$ 

En tenant compte des expressions des coefficients de sensibilité, l'équation (19) est donc équivalente à :

$$u^{2}(\Delta m_{H}) = \left(\frac{2K_{0}}{f_{1}^{3}}\right)^{2} \times u^{2}(f_{1}) + \left(\frac{-2K_{0}}{f_{2}^{3}}\right)^{2} \times u^{2}(f_{2}) + 2 \times \left(\frac{2K_{0}}{f_{1}^{3}}\right) \times \left(\frac{-2K_{0}}{f_{2}^{3}}\right) \times u(f_{1}) \times u(f_{2}) + u^{2}(C_{\text{Linéarité}})$$
(20)

Avec :

-  $u^2 (\Delta m_H)$  la variance sur la masse horaire de particules collectées,

—  $K_0$  la constante d'étalonnage,

- $f_1$  la fréquence d'oscillation initiale de la microbalance avant collection de particules,
- $u^2(f_1)$  la variance sur la fréquence d'oscillation initiale de la microbalance avant collection de particules,
- $f_2$  la fréquence d'oscillation de la microbalance après collection de particules,
- $u^2(f_2)$  la variance sur la fréquence d'oscillation de la microbalance après collection de particules,
- $u^2(C_{Linéarité})$  la variance de linéarité.

## 2.7 Calcul de l'incertitude-type composée pour la concentration massique journalière de particules $C_{m,i}$ (en µg/m<sup>3</sup>)

Comme vu au chapitre 2.4.2, la variance  $u^2(C_{m,j})$  sur la concentration massique journalière de particules est fonction de :

 $u^{2}(C_{m,i}) = f(C_{m,H,t}, N)$ 

L'incertitude-type composée est déterminée en se basant sur 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" et en appliquant le raisonnement développé dans le chapitre 5 de la partie 2 du présent guide, ce qui conduit à l'équation (2).

Mais le calcul présenté ci-après, basé sur les prescriptions de la norme NF ISO 11222, <u>n'est</u> 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-horaires 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.

Le calcul de l'incertitude de la moyenne temporelle présenté ci-après, ne prend donc pas en compte l'incertitude liée au manque de représentativité éventuel des données utilisées pour calculer la moyenne temporelle, alors qu'une des hypothèses est que les résultats de mesure soient représentatifs.

#### 2.7.1 Données d'entrée

Soit  $C_{m,H,t}$  les concentrations massiques horaires de particules à partir desquelles est calculée la concentration massique journalière de particules.

Soit *N* le nombre de concentrations massiques horaires de particules  $C_{m,H,t}$ , t = 1 à *N*, relevées sur une journée, et utilisées pour calculer la concentration massique journalière de particules  $C_{m,i}$ .

La concentration massique journalière de particules est calculée en appliquant l'équation suivante :

$$\boldsymbol{C}_{m,j} = \frac{1}{N} \sum_{t=1}^{N} \boldsymbol{C}_{m,H,t}$$
(21)

Avec :

-  $C_{m,j}$  la concentration massique journalière de particules,

- N le nombre de concentrations massiques horaires de particules relevées sur la journée,

—  $C_{m,H,t}$  la concentration massique horaire de particules au temps t.

L'incertitude associée à la concentration massique journalière de particules est donnée par l'équation suivante :

$$u^{2}(C_{m,j}) = u_{M}^{2}(C_{m,j}) + u_{S}^{2}(C_{m,j})$$
(22)

Où :

- $u^2(C_{m,j})$  l'incertitude associée à la concentration massique journalière de particules,
- $u_M^2(C_{m,i})$  la contribution liée au système de mesure,
- $u_{S}^{2}(C_{m,j})$  la contribution liée à une couverture incomplète de la période de moyennage (journée) par les concentrations  $C_{m,H,t}$ .

#### 2.7.2 Contribution liée au système de mesure

L'incertitude associée au système de mesure  $u_M^2(C_{m,j})$  est liée à la fois à des erreurs systématiques et à des erreurs aléatoires. Elle peut s'écrire sous la forme suivante :

$$u_{M}^{2}(C_{m,j}) = \frac{1}{N^{2}} \sum_{i=1}^{N} u_{a}^{2}(C_{m,H,t}) + u_{na}^{2}(C_{m,H,t})$$
(23)

Avec :

- $u_a^2 (C_{m,H,t})$  la partie aléatoire due aux variations aléatoires du processus de mesure et aux variations aléatoires des grandeurs d'influence ;
- $u_{na}^{2}(C_{m,H,t})$  la partie non aléatoire, due à des écarts systématiques non corrigés dans le processus de mesure (par exemple liés aux caractéristiques métrologiques de l'analyseur) ou à des incertitudes de grandeurs d'influence fixes.
- Pour estimer l'incertitude associée à la concentration massique journalière de particules, il convient de connaître les variances u<sub>a</sub> <sup>2</sup>(C<sub>m,H,t</sub>) et u<sub>na</sub> <sup>2</sup>(C<sub>m,H,t</sub>), où u<sub>a</sub> <sup>2</sup>(C<sub>m,H,t</sub>) désigne l'incertitude-type associée aux erreurs aléatoires et u<sub>na</sub> <sup>2</sup>(C<sub>m,H,t</sub>) désigne l'incertitude-type associée aux erreurs non-aléatoires.

Soit pour une concentration massique journalière calculée à partir des concentrations massiques horaires :

$$u_{M}^{2}(C_{m,j}) = \frac{1}{24^{2}} \sum_{i=1}^{N} u^{2}(C_{m,H,t}) + u^{2}(K_{0})$$
(24)

Avec :

- $u_M^2(C_{m,j})$  la variance liée au système de mesure,
- $u^2(C_{m,H,t})$  les variances sur les concentrations massiques horaires de particules,
- $u^2(K_0)$  la variance due à la constante d'étalonnage sur la concentration massique journalière de particules.

L'incertitude-type due à la constante d'étalonnage peut être estimée à partir de l'erreur maximale tolérée indiquée par le constructeur, à savoir 2,5% (cf. chapitre 2.5.1) ; dans ce cas, l'incertitude-type due à la constante d'étalonnage sur la concentration massique journalière de particules est calculée de la façon suivante :

$$u^{2}(K_{0}) = \frac{0.025 \times C_{m,j}}{\sqrt{3}}$$

#### 2.7.3 Contribution liée à une couverture incomplète

La contribution des données manquantes à l'incertitude associée à la concentration massique journalière de particules est donnée par l'équation suivante :

$$u_{S}^{2}(C_{m,j}) = \left(1 - \frac{N}{N_{max}}\right) \times \frac{1}{N} \times s^{2}(C_{m,H,t})$$
(25)

Avec :

- $N_{max}$  le nombre de concentrations massiques horaires de particules correspondant à une couverture totale de la période de moyennage T,
- $s(C_{m,H,t})$  l'écart-type de la série des *N* concentrations massiques horaires de particules utilisées pour calculer la concentration massique journalière de particules, soit :

$$s^{2}(C_{m,H,t}) = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^{N} (C_{m,H,t} - C_{m,j})$$
(26)

Soit pour une concentration massique journalière calculée à partir des concentrations massiques horaires :

$$u_{S}^{2}(C_{m,j}) = \frac{N_{max} - N}{N_{max} \times N \times (N-I)} \sum_{i=1}^{N} (C_{m,H,t} - C_{m,j})^{2}$$
(27)

Avec :

 $- u_{S}^{2}(C_{m,j})$  la variance liée à une couverture incomplète,

- $N_{max}$  le nombre de concentrations massiques horaires de particules correspondant à une couverture totale de la période de moyennage (sur une journée,  $N_{max} = 24$ ),
- N le nombre de concentrations massiques horaires de particules relevées sur la journée,
- $C_{m,H,t}$  la concentration massique horaire de particules au temps t,
- $C_{m.i}$  la concentration massique journalière de particules.

## 2.7.4 Incertitude-type composée associée à la concentration massique journalière de particules

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 concentration massique journalière de particules suivante :

$$u^{2}(C_{m,j}) = u_{M}^{2}(C_{m,j}) + u_{S}^{2}(C_{m,j})$$
  
Soit  $u^{2}(C_{m,j}) = \frac{1}{24^{2}} \sum_{i=1}^{N} u^{2}(C_{m,H,t}) + u^{2}(C_{m,H,t})_{K0} + \frac{24 - N}{24 \times N \times (N - I)} \sum_{i=1}^{N} (C_{m,H,t} - C_{m,j})$  (28)

#### 2.8 Expression finale du résultat

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

L'incertitude élargie absolue (exprimée en  $\mu g/m^3$ ) et l'incertitude élargie relative (exprimée en % de la concentration) associée à la concentration massique journalière de particules  $C_{m,j}$  sont calculées comme suit :

$$U(C_{m,j}) = k \times \sqrt{u^2(C_{m,j})} = 2 \times \sqrt{u^2(C_{m,j})}$$
(29)

$$U_{rel}(C_{m,j}) = \frac{U(C_{m,j})}{C_{m,j}} \times 100$$
(30)

Avec :

- $U(C_{m,j})$  l'incertitude élargie absolue associée à la concentration massique journalière de particules  $C_{m,j}$  (en µg/m<sup>3</sup>),
- $u(C_{m,j})$  l'incertitude-type combinée de la concentration massique journalière de particules  $C_{m,j}$  (en µg/m<sup>3</sup>),
- k le facteur d'élargissement,
- $U_{rel}(C_{m,j})$  l'incertitude élargie relative associée à la concentration massique journalière de particules  $C_{m,j}$  (en %).

Une application numérique est donnée en Annexe B.

#### 3 Estimation de l'incertitude élargie sur une concentration massique journalière de particules mesurée par microbalance à variation de fréquence avec module pour la fraction volatile de l'aérosol

#### 3.1 Description de la méthode de mesure

La méthode de mesure de la concentration des particules en suspension dans l'air ambiant reste basée sur la pesée des particules prélevées à l'aide d'une microbalance constituée d'un élément conique oscillant à sa fréquence propre naturelle (cf. 2.1).

Cependant, comme la microbalance est équipée d'un module "Filter Dynamic Measurement System" noté FDMS, le mesurage n'est plus effectué en continu, mais devient séquentiel : l'échantillon subit différents traitements, et les différentes concentrations mesurées sont combinées pour donner le résultat final.

La figure 2 présente le schéma de principe du TEOM-FDMS.



Figure 2 : Schéma de principe de fonctionnement du TEOM-FDMS
Les différentes étapes de fonctionnement sont les suivantes :

- L'échantillon d'air aspiré au niveau de la tête de prélèvement est séparé en 2 fractions au niveau du répartiteur d'échantillon (« Flow-splitter »), 1 seule étant destinée à l'analyse. Les 2 débits sont régulés et constants quelle que soit la phase du cycle considérée.
- La partie de l'échantillon destiné à l'analyse est séchée par passage dans une colonne déshydratante du type Nafion. Ce traitement permet d'abaisser la température de la partie analytique de 50°C (TEOM) à 30°C, évitant ainsi les problèmes de sous-estimation connus sur le TEOM.
- Une vanne séquentielle 3 voies installée en sortie de la colonne déshydratante mais en amont de la microbalance dirige alternativement l'échantillon soit vers le filtre de collection de la microbalance TEOM, soit vers un filtre de purge refroidi à 4°C. La séquence est calée sur une fréquence de 6 minutes :
  - Pendant 6 minutes, la vanne séquentielle dirige l'échantillon vers le filtre de collection de la microbalance. La variation de masse du filtre de collection de la microbalance pendant ces 6 minutes (dénommées « cycle de base » dans le présent document) correspond à la masse de particules dans l'air moins une fraction qui se volatilise simultanément au dépôt ; la fraction qui s'est volatilisée est estimée au cours du cycle suivant ; la masse de particules collectée au cours de ce premier cycle est notée C<sub>Bm.H.t</sub> (Base Mass Concentration).
  - Pendant les 6 minutes suivantes, la vanne séquentielle dirige l'air vers un filtre de purge refroidi à 4°C. Cette boucle de filtration piège les particules en suspension dans l'air échantillonné. L'air filtré ne contenant plus de particules passe sur la microbalance. La perte de masse mesurée pendant ces 6 minutes (dénommées « cycle de référence » dans le présent document) est causée par une perte des matières volatilisables de l'échantillon collecté lors du cycle de base. En partant de l'hypothèse que cette perte massique est équivalente à celle affectant l'échantillon des 6 minutes précédentes, une variation de concentration notée  $C_{Rm,H,t}$  (Reference Concentration) est calculée.

 $C_{Rm,H}$  a généralement une valeur négative mais des valeurs positives sont parfois observées (par absorption de gaz par les particules présentes sur le filtre de collection), ce qui doit conduire à une analyse des données en vue de leur validation/invalidation.

— Toutes les 12 minutes, le TEOM FDMS soustrait  $C_{Rm,H,t}$  de  $C_{Bm,H,t}$ . Cela conduit à la «concentration massique» (Mass Concentration notée  $C_{m,H,t}$ ), qui représente la valeur supposée réelle de la concentration en particules dans l'atmosphère, soit :

$$C_{m,H,t} = C_{Bm,H,t} - C_{Rm,H,t}$$

Par exemple, si  $C_{Bm,H,t} = 33 \ \mu g/m^3$  et  $C_{Rm,H,t} = -4.8 \ \mu g \ / \ m^3$ , alors :

$$C_{mHt} = 33 - (-4,8) = 37,8 \ \mu g \ / m^3$$

 L'appareil fournit au final une moyenne horaire glissante (rafraîchie toutes les 12 minutes) des 3 paramètres «concentration en particules volatiles», «concentration en particules non volatiles» et «concentration massique» ainsi que la concentration massique horaire mise à jour toutes les heures.

De plus, il est à noter que le débit total de prélèvement au niveau de la tête de prélèvement doit être maintenu à sa valeur nominale pour que le diamètre de coupure corresponde au mesurande recherché (PM<sub>2,5</sub>, PM<sub>10</sub>).

#### 3.2 Définition du mesurande

Le mesurande est la concentration massique de particules en suspension dans l'air ambiant de type  $PM_x$  (ex :  $PM_{10}$ ), en amont de la tête de prélèvement et intégrée sur un pas de temps choisi par l'utilisateur, transmise au poste central.

Dans le cas du dispositif de surveillance français, la donnée brute est une donnée obtenue sur un pas de temps de 24h par moyennage des valeurs horaires ; dans la suite du document, le budget d'incertitudes est établi sur la base de ce pas de temps. Pour l'utilisation de tout autre pas de temps, il convient d'adapter les calculs.

La **gamme de mesure** couramment utilisée pour les appareils de station couvre les concentrations comprises entre 0 et 1000 µg/m<sup>3</sup>.

Le mesurande correspond donc à une concentration massique journalière de particules (au niveau du poste central) exprimée en µg/m<sup>3</sup> aux conditions ambiantes de température et de pression pendant la période de mesure.

L'objectif de l'utilisation d'un dispositif TEOM-FDMS est de mesurer la concentration supposée réelle en particules dans l'atmosphère  $C_{m,H,t}$ . Les concentrations  $C_{Bm,H,t}$  et  $C_{Rm,H,t}$  sont des informations complémentaires non utilisées dans le calcul de l'incertitude, qui est donc effectué uniquement sur la concentration  $C_{mHt}$ .

#### 3.3 Analyse du processus de mesure par la méthode des « 5M »

#### 3.3.1 Les moyens

Le terme « moyens » regroupe les éléments suivants :

— Le dispositif de prélèvement

Des pertes peuvent survenir dans le dispositif de prélèvement, par exemple à cause d'un piégeage des particules en cas de présence d'humidité résiduelle liée à l'efficacité du sécheur.

NOTE Pour limiter cette influence, il convient de respecter les procédures d'entretien préconisées par le fournisseur.

— L'appareil de mesure

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

— Les filtres étalons

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

NOTE Dans le cas des particules, il n'y a pas à proprement parler d'étalons mais une vérification de conformité de paramètres de fonctionnement (constante du constructeur, débits de prélèvement).

— Le système d'acquisition et la chaîne de transmission

La concentration mesurée est transmise à un système d'acquisition.

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

#### 3.3.2 La méthode

La méthode de mesure implique la vérification et le réglage éventuel de la constante d'étalonnage spécifique à l'appareil de mesure, le mesurage du débit et du temps de prélèvement, le traitement des valeurs instantanées des différentes concentrations massiques, le calcul final de la concentration massique réelle et son arrondissage.

Il est à noter que la régulation du débit est effectuée en fonction de la température et de la pression mesurées par des capteurs, et est liée à la configuration de la carte électronique. De plus, les concentrations en particules sont exprimées aux conditions ambiantes de température et pression pendant la période de mesure. Par conséquent, il convient de prendre en compte les caractéristiques de ces capteurs ainsi que la dérive éventuelle de la carte électronique.

#### 3.3.3 Le milieu

Les conditions d'environnement du site sur lequel l'appareil de mesure est placé 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'elles avaient lors de la vérification du réglage de l'appareil de mesure. Les principales grandeurs physiques d'influence sont : la tension d'alimentation et la température environnante.

#### 3.3.4 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 de mesure : il s'agit de la composition de l'air et de ses caractéristiques physiques auxquelles peuvent être sensibles les appareils de mesure. Les principales grandeurs d'influence sont :

- les interférents chimiques (composés (semi)volatils tels que le nitrate d'ammonium par exemple),
- les grandeurs d'influence physiques telles que la température, la pression et l'hygrométrie de l'air échantillonné.

#### 3.3.5 La main d'œuvre

L'opérateur a une influence sur la vérification du réglage de l'appareil de mesure (expérience, respect des procédures, maintenance...).

Cette influence est déjà prise en compte dans les valeurs de certaines caractéristiques de performance, telles que la reproductibilité...

#### 3.3.6 Synthèse



Figure 3 : Application de la méthode des « 5M » au processus de mesure de la concentration massique journalière de particules par microbalance TEOM-FDMS

# 3.4 Modèle mathématique et calcul de l'incertitude-type composée sur la concentration massique horaire de particules $C_{m,H,t}$

D'après la méthode mise en œuvre et décrite au chapitre 3.1., le modèle mathématique conduisant à la **concentration massique horaire de particules**  $C_{m,H,t}$  est le suivant :

$$C_{m,H,t} = C_{Bm,H,t} - C_{Rm,H,t}$$
(31)

Cette équation peut également s'écrire de la façon suivante :

$$C_{m,H,t} = \frac{m_{Bm,H,t} - m_{Rm,H,t}}{Q \times t}$$
(32)

Avec :

—  $C_{m,H,t}$  la concentration massique horaire de particules (en  $\mu$ g/m<sup>3</sup>),

- m<sub>Bm H t</sub> la masse horaire de particules collectées durant le « cycle de base » (en μg),
- m<sub>Rm,H,t</sub> la masse horaire de particules collectées durant le « cycle de référence » (en μg),
- Q le débit de prélèvement (en  $m^3/h$ ),
- t le temps de prélèvement (en h).

Toutefois, l'état actuel de la connaissance ne permet pas d'estimer les incertitudes-types individuelles sur les masses horaires  $m_{Bm,H,t}$  et  $m_{Rm,H,t}$  (manque de données notamment en termes de répétabilité, linéarité...).

Par conséquent, pour pouvoir effectuer une estimation de l'incertitude-type sur la concentration massique horaire de particules  $C_{mHt}$ , il est posé que :

$$\Delta m_{H,t} = m_{Bm,H,t} - m_{Rm,H,t} \tag{33}$$

Dans ces conditions et en tenant compte d'un certain nombre de corrections, on retrouve la même équation que celle du TEOM, soit l'équation (1) :

$$C_{m,H,t} = \frac{\Delta m_{H,t}}{Q \times t} + \sum Corrections$$

Avec :

—  $C_{m,H,t}$  la concentration massique horaire de particules (en  $\mu$ g/m<sup>3</sup>),

- $\Delta m_{H,t}$  la masse horaire de particules collectées (en µg),
- Q le débit de prélèvement (en  $m^3/h$ ),
- t le temps de prélèvement (en h),
- $\sum$  Corrections la somme des corrections (en µg/m<sup>3</sup>), dont l'expression figure ci-après.

 $\sum Corrections = C_{Système d'acquisition} + C_{Reproductibilité sur site} + C_{Moyennage} + C_{Dispositif de prélèvement} + C_{Milieu} + C_{Matière}$ 

# L'incertitude élargie sur la concentration massique horaire de particules $C_{m,H,t}$ est ensuite estimée en appliquant les méthodes décrites dans les chapitres 2.5 à 2.8.

Une application numérique est donnée en Annexe C.

NOTE 1 La reproductibilité sur site dépendant de la typologie du site, il est préférable de la déterminer sur un site de proximité.

NOTE 2 Il convient de veiller à ce que les cycles de mesure des appareils soit synchronisés.

#### 4 Estimation de l'incertitude élargie des données PM mesurées par microbalance à variation de fréquence TEOM et ajustées par rapport aux données fournies par les stations de référence

#### 4.1 Stratégie d'ajustement définie par les pouvoirs publics français

La directive 2008/50/CE indique que les mesurages en PM<sub>10</sub> doivent être effectués en utilisant la méthode de référence définie par la norme européenne EN 12341 [2]. Il s'agit de la méthode manuelle basée sur la pesée d'un filtre unique après prélèvement d'air à l'aide d'une pompe alors que les méthodes de mesure mises en œuvre par la France sont automatiques (TEOM, jauge bêta).

L'utilisation d'une méthode différente de la méthode de référence oblige donc la France à démontrer que les résultats obtenus sont équivalents à ceux qui seraient obtenus avec la méthode de référence.

Or, les résultats des appareils automatiques mettant en œuvre la microbalance à variation de fréquence sans module pour le mesurage de la fraction volatile de l'aérosol (TEOM), dans leurs conditions standard d'échantillonnage, ne sont pas équivalents à ceux obtenus avec la méthode de référence (prise en compte incomplète de la fraction volatile des particules, qui tend dans certaines conditions à une sous-estimation des concentrations de  $PM_{10}$  en masse).

Pour pallier ce problème, les pouvoirs publics français ont décidé d'adopter la stratégie suivante :

- Des stations de surveillance, répondant à des critères de représentativité pour une certaine zone géographique et effectuant un mesurage de PM<sub>10</sub> avec des TEOM ont été sélectionnées ; elles sont qualifiées dans le présent document de « stations de référence pour l'ajustement des données » ;
- Ces stations ont été équipées avec des ensembles supplémentaires TEOM-FDMS ;
- Cet équipement "double" permet d'accéder à une estimation de la concentration non-détectée par les appareils TEOM non-équipés de modules FDMS, et faisant partie de la zone de représentativité de la (ou des) station(s) doublement équipée(s) ;
- Cette information, rapatriée et gérée au niveau des postes centraux, est ensuite exploitée pour ajuster les mesurages effectués par les stations de mesure PM<sub>10</sub> non équipées, mais faisant partie de la même « zone de représentativité » que celles qui ont servi à l'élaboration du facteur d'ajustement.
- NOTE 1 Il n'est pas pris en compte l'incertitude liée à la représentativité spatiale de l'écart.
- NOTE 2 L'ajustement des données est dans certains cas effectué avec plusieurs stations de référence.

#### 4.2 Méthode d'ajustement des données TEOM

La méthode d'ajustement des concentrations mesurées par les TEOM en stations de mesure à partir des résultats issus des stations de référence est explicitée ci-après.

Les incertitudes sur les concentrations massiques horaires sont uniquement calculées pour pouvoir ensuite estimer l'incertitude sur la concentration massique journalière : il est donc recommandé de ne pas les utiliser pour évaluer une incertitude sur les concentrations massiques horaires.

#### 4.2.1 Au niveau de la station de référence pour l'ajustement des données

#### 4.2.1.1 Théorie de la méthode

Les écarts entre le TEOM-FDMS et le TEOM sont calculés à partir des concentrations massiques quart-horaires au niveau de la station dite de référence.

1. L'écart brut quart-horaire au temps t ( $E_{QH,t}$ ) entre les concentrations massiques quart-horaires mesurées par le TEOM-FDMS et par le TEOM, est égal à :

$$E_{QH,t} = C_{TEOM-FDMS,QH,t} - C_{TEOM,QH,t}$$

Avec :

- C<sub>TEOM-FDMS,QH,t</sub> la concentration massique quart-horaire de particules mesurée par le TEOM-FDMS au temps t,
- C<sub>TEOM,QH,t</sub> la concentration massique quart-horaire de particules mesurée par le TEOM au temps t.
- 2. L'écart horaire au temps t ( $E_{H,l}$ ) est obtenu à partir de 4 écarts bruts soit :

$$\mathsf{E}_{\mathsf{H},\mathsf{t}} = \frac{1}{4} \Big[ \mathsf{E}_{\mathsf{QH},\mathsf{t}} + \mathsf{E}_{\mathsf{QH},\mathsf{t}-15'} + \mathsf{E}_{\mathsf{QH},\mathsf{t}-30'} + \mathsf{E}_{\mathsf{QH},\mathsf{t}-45'} \Big]$$
(35)

Avec :

 E<sub>QH,t</sub>, E<sub>QH,t-15</sub>, E<sub>QH,t-30</sub>, E<sub>QH,t-45</sub>, les écarts bruts quart-horaire respectivement à t, à t-15min, à t-30min et à t-45min.

Techniquement, c'est la concentration quart-horaire qui est ajustée. Toutefois, comme les incertitudestypes sont calculées sur les concentrations horaires, on se ramène à ce pas de temps par un simple calcul linéaire, ce qui conduit à :

$$E_{H,t} = \frac{1}{4} \begin{bmatrix} C_{\text{TEOM-FDMS,QH,t}} - C_{\text{TEOM,QH,t}} + C_{\text{TEOM-FDMS,QH,t-15'}} - C_{\text{TEOM,QH,t-15'}} + C_{\text{TEOM-FDMS,QH,t-30'}} \\ - C_{\text{TEOM,QH,t-30'}} + C_{\text{TEOM-FDMS,QH,t-45'}} - C_{\text{TEOM,QH,t-45'}} \\ = \frac{1}{4} \begin{bmatrix} C_{\text{TEOM-FDMS,QH,t}} + C_{\text{TEOM-FDMS,QH,t-15'}} + C_{\text{TEOM-FDMS,QH,t-30'}} + C_{\text{TEOM-FDMS,QH,t-45'}} \end{bmatrix} \\ - \frac{1}{4} \begin{bmatrix} C_{\text{TEOM,QH,t}} + C_{\text{TEOM,QH,t-15'}} + C_{\text{TEOM,QH,t-30'}} + C_{\text{TEOM-FDMS,QH,t-45'}} \end{bmatrix}$$

Soit  $E_{H,t} = C_{TEOM-FDMS,H,t} - C_{TEOM,H,t}$ 

(36)

(37)

(34)

Avec :

- C<sub>TEOM-FDMS,H,t</sub> la concentration massique horaire de particules mesurée par le TEOM-FDMS au temps t.
- C<sub>TEOM,H,t</sub> la concentration massique horaire de particules mesurée par le TEOM au temps t.
- L'écart quart-horaire lissé sur 4 heures au temps t est la moyenne des 16 derniers écarts bruts quart-horaires. Ce lissage sur 4 heures (16 QH) a pour objectif d'atténuer les effets de variations rapides de concentration pouvant conduire à des invalidations non pertinentes de données quarthoraires.

De même que précédemment, cet écart quart-horaire lissé sur 4 heures au temps t ( $EL_{QH,t}$ ) est égal à la moyenne de 4 écarts horaires, soit :

$$\mathsf{EL}_{\mathsf{QH},t} = \frac{1}{4} \Big[ \mathsf{E}_{\mathsf{H},t} + \mathsf{E}_{\mathsf{H},t-1\mathsf{h}} + \mathsf{E}_{\mathsf{H},t-2\mathsf{h}} + \mathsf{E}_{\mathsf{H},t-3\mathsf{h}} \Big]$$
(38)

Avec :

- E<sub>H,t</sub>, E<sub>H,t-1h</sub>, E<sub>H,t-2h</sub>, E<sub>H,t-3h</sub> les écarts horaires respectivement à t, à t-1h, à t-2h et à t-3h.
- L'écart lissé moyen horaire au temps t (Ē<sub>H,t</sub>) est la moyenne des 4 écarts quart-horaires lissés sur 4 heures soit :

$$\overline{E}_{H,t} = \frac{1}{4} \left[ EL_{QH,t} + EL_{QH,t-15'} + EL_{QH,t-30'} + EL_{QH,t-45'} \right]$$
(39)

Avec :

-  $EL_{QH,t}$ ,  $EL_{QH,t-15'}$ ,  $EL_{QH,t-30'}$ ,  $EL_{QH,t-45'}$  les écarts quart-horaires lissés sur 4 heures respectivement à t, à t-15min, à t-30min et à t-45min.

#### 4.2.1.2 Application de la méthode à un cas concret

Le but de cet exemple est de calculer l'écart lissé moyen horaire à 10h ( $\overline{E}_{H,10:00}$ ).

Dans le cas présent, l'équation (39) devient :

$$\overline{\mathsf{E}}_{\mathsf{H},10:00} = \frac{1}{4} \left[ \mathsf{EL}_{\mathsf{QH},10:00} + \mathsf{EL}_{\mathsf{QH},9:45} + \mathsf{EL}_{\mathsf{QH},9:30} + \mathsf{EL}_{\mathsf{QH},9:15} \right]$$
(40)

En appliquant l'équation (38), les 4 écarts quart-horaires lissés sur 4 heures s'écrivent :

$$EL_{QH,10:00} = \frac{1}{4} [E_{H,10:00} + E_{H,9:00} + E_{H,8:00} + E_{H,7:00}]$$

$$EL_{QH,9:45} = \frac{1}{4} [E_{H,9:45} + E_{H,8:45} + E_{H,7:45} + E_{H,6:45}]$$

$$EL_{QH,9:30} = \frac{1}{4} [E_{H,9:30} + E_{H,8:30} + E_{H,7:30} + E_{H,6:30}]$$

$$EL_{QH,9:15} = \frac{1}{4} [E_{H,9:15} + E_{H,8:15} + E_{H,7:15} + E_{H,6:15}]$$

La combinaison de ces équations et de l'équation (40) conduit à la formule (41) :

$$\overline{E}_{H,10:00} = \frac{1}{16} \begin{bmatrix} E_{H,10:00} + E_{H,9:00} + E_{H,8:00} + E_{H,7:00} + E_{H,9:45} + E_{H,8:45} + E_{H,7:45} + E_{H,6:45} \\ + E_{H,9:30} + E_{H,8:30} + E_{H,7:30} + E_{H,6:30} + E_{H,9:15} + E_{H,8:15} + E_{H,7:15} + E_{H,6:15} \end{bmatrix}$$
(41)

En rangeant les écarts horaires par ordre croissant, l'équation (41) devient :

$$\overline{E}_{H,10:00} = \frac{1}{16} \begin{bmatrix} E_{H,6:15} + E_{H,6:30} + E_{H,6:45} + E_{H,7:00} + E_{H,7:15} + E_{H,7:30} + E_{H,7:45} + E_{H,8:00} \\ + E_{H,8:15} + E_{H,8:30} + E_{H,8:45} + E_{H,9:00} + E_{H,9:15} + E_{H,9:30} + E_{H,9:45} + E_{H,10:00} \end{bmatrix}$$
(42)

Si on remplace les écarts horaires par les concentrations mesurées par le TEOM-FDMS et le TEOM, l'équation (42) devient :

$$\overline{E}_{H,10:00} = \frac{1}{16} \begin{bmatrix} C_{TEOM-FDMS,H,6:15} - C_{TEOM,H,6:15} + C_{TEOM-FDMS,H,6:30} - C_{TEOM,H,6:30} \\ + C_{TEOM-FDMS,H,6:45} - C_{TEOM,H,6:45} + C_{TEOM-FDMS,H,7:00} - C_{TEOM,H,7:00} \\ + C_{TEOM-FDMS,H,7:15} - C_{TEOM,H,7:15} + C_{TEOM-FDMS,H,7:30} - C_{TEOM,H,7:30} \\ + C_{TEOM-FDMS,H,7:45} - C_{TEOM,H,7:45} + C_{TEOM-FDMS,H,8:00} - C_{TEOM,H,8:00} \\ + C_{TEOM-FDMS,H,8:15} - C_{TEOM,H,8:15} + C_{TEOM-FDMS,H,8:30} - C_{TEOM,H,8:30} \\ + C_{TEOM-FDMS,H,8:15} - C_{TEOM,H,8:45} + C_{TEOM-FDMS,H,9:00} - C_{TEOM,H,9:00} \\ + C_{TEOM-FDMS,H,9:15} - C_{TEOM,H,9:15} + C_{TEOM-FDMS,H,9:30} - C_{TEOM,H,9:30} \\ + C_{TEOM-FDMS,H,9:15} - C_{TEOM,H,9:15} + C_{TEOM-FDMS,H,9:30} - C_{TEOM,H,9:30} \\ + C_{TEOM-FDMS,H,9:15} - C_{TEOM,H,9:15} + C_{TEOM-FDMS,H,9:30} - C_{TEOM,H,9:30} \\ + C_{TEOM-FDMS,H,9:15} - C_{TEOM,H,9:15} + C_{TEOM-FDMS,H,9:30} - C_{TEOM,H,9:30} \\ + C_{TEOM-FDMS,H,9:15} - C_{TEOM,H,9:15} + C_{TEOM-FDMS,H,9:30} - C_{TEOM,H,9:30} \\ + C_{TEOM-FDMS,H,9:15} - C_{TEOM,H,9:15} + C_{TEOM-FDMS,H,9:30} - C_{TEOM,H,9:30} \\ + C_{TEOM-FDMS,H,9:15} - C_{TEOM,H,9:15} + C_{TEOM-FDMS,H,9:30} - C_{TEOM,H,9:30} \\ + C_{TEOM-FDMS,H,9:45} - C_{TEOM,H,9:45} + C_{TEOM-FDMS,H,9:30} - C_{TEOM,H,9:30} \\ + C_{TEOM-FDMS,H,9:45} - C_{TEOM,H,9:45} + C_{TEOM-FDMS,H,9:30} - C_{TEOM,H,9:30} \\ + C_{TEOM-FDMS,H,9:45} - C_{TEOM,H,9:45} + C_{TEOM-FDMS,H,9:30} - C_{TEOM,H,9:30} \\ + C_{TEOM-FDMS,H,9:45} - C_{TEOM,H,9:45} + C_{TEOM-FDMS,H,9:30} - C_{TEOM,H,9:30} \\ + C_{TEOM-FDMS,H,9:45} - C_{TEOM,H,9:45} + C_{TEOM-FDMS,H,9:30} - C_{TEOM,H,9:30} \\ + C_{TEOM-FDMS,H,9:45} - C_{TEOM,H,9:45} + C_{TEOM-FDMS,H,9:30} - C_{TEOM,H,9:30} \\ + C_{TEOM-FDMS,H,9:45} - C_{TEOM,H,9:45} + C_{TEOM-FDMS,H,9:30} - C_{TEOM,H,9:30} \\ + C_{TEOM-FDMS,H,9:45} - C_{TEOM,H,9:45} + C_{TEOM-FDMS,H,10:00} - C_{TEOM,H,10:00} \\ \end{bmatrix}$$

Les équations (42) et (43) montrent que le calcul de l'écart lissé moyen horaire à 10h  $\overline{E}_{H,10:00}$  fait intervenir :

- Soit les 16 écarts horaires calculés tous les quarts d'heure depuis 6:15 jusqu'à 10:00 ;
- Soit les 16 concentrations horaires mesurées par le TEOM-FDMS et le TEOM tous les quarts d'heure depuis 6:15 jusqu'à 10:00

Cet exemple est décrit sur la figure 4.



Figure 4 : Méthode d'ajustement des données appliquée à un cas concret

#### 4.2.2 Au niveau de la station de mesure

Les concentrations massiques horaires mesurées par un TEOM dans une station de mesure sont ajustées de la façon suivante :

$$C_{m,H,ajustée,t} = C_{m,H,t} + \overline{E}_{H,t}$$
(44)

Avec :

- *C<sub>m,H,ajustée,t</sub>* la concentration massique horaire ajustée de particules,
- C<sub>m,H,t</sub> la concentration massique horaire mesurée par le TEOM de la station de mesure,
- $\overline{E}_{H,t}$  l'écart lissé moyen horaire au temps t, calculé à partir des données de la station de référence.

NOTE  $E_{H,t}$  peut être la moyenne des écarts horaires lissés issus de plusieurs stations de référence pour l'ajustement des données.

## 4.3 Estimation des incertitudes sur les concentrations ajustées des stations de mesure

#### 4.3.1 Au niveau de la station de référence pour l'ajustement des données

Le calcul des incertitudes-types se fait sur les concentrations massiques horaires mesurées par le TEOM-FDMS et par le TEOM.

L'application de la loi de propagation des incertitudes à l'équation (37) conduit à l'incertitude-type sur l'écart horaire au temps t ( $E_{H,t}$ ) :

$$u^{2}(E_{H,t}) = u^{2}(C_{TEOM-FDMS,H,t}) + u^{2}(C_{TEOM,H,t})$$
(45)

L'écart quart-horaire lissé sur 4 heures EL<sub>QH,t</sub> au temps t étant la moyenne des 4 écarts horaires, on obtient :

$$u^{2}(\mathsf{EL}_{\mathsf{QH},t}) = \frac{1}{16} \left[ u^{2}(\mathsf{E}_{\mathsf{H},t}) + u^{2}(\mathsf{E}_{\mathsf{H},t-1h}) + u^{2}(\mathsf{E}_{\mathsf{H},t-2h}) + u^{2}(\mathsf{E}_{\mathsf{H},t-3h}) \right]$$
(46)

Avec :  $u(E_{H,t})$ ,  $u(E_{H,t-1h})$ ,  $u(E_{H,t-2h})$  et  $u(E_{H,t-3h})$  étant les incertitudes-types des écarts horaires respectivement à t, à t-1h, à t-2h et à t-3h.

L'écart lissé moyen horaire au temps t ( $\overline{E}_{H,t}$ ) étant la moyenne des 4 écarts quart-horaires lissés sur 4 heures, on obtient :

$$u^{2}(\overline{\mathsf{E}}_{\mathsf{H},\mathsf{t}}) = \frac{1}{16} \left[ u^{2}(\mathsf{EL}_{\mathsf{QH},\mathsf{t}}) + u^{2}(\mathsf{EL}_{\mathsf{QH},\mathsf{t}-15'}) + u^{2}(\mathsf{EL}_{\mathsf{QH},\mathsf{t}-30'}) + u^{2}(\mathsf{EL}_{\mathsf{QH},\mathsf{t}-45'}) \right]$$
(47)

Avec :  $u(EL_{QH,t})$ ,  $u(EL_{QH,t-15'})$ ,  $u(EL_{QH,t-30'})$  et  $u(EL_{QH,t-45'})$  étant les incertitudes-types des écarts quart-horaires lissés sur 4 heures respectivement à t, à t-15min, à t-30min et à t-45min.

Toutefois, l'écart  $\overline{E}_{H,t}$ , utilisé au temps t, fait intervenir 16 écarts horaires calculés de façon glissante tous les quarts d'heure :  $E_{H,t}$ ,  $E_{H,t-15'}$ , ...,  $E_{H,t-225'}$ ; des écarts horaires utilisent ainsi les mêmes écarts quart-horaires, et sont donc corrélés. Par exemple,  $E_{H,t}$  et  $E_{H,t-15'}$  utilisent tous deux les écarts quart-horaires  $E_{QH,t-15'}$ ,  $E_{QH,t-30'}$  et  $E_{QH,t-45'}$ . Il convient alors d'introduire les covariances dans la formule (47).

La figure 5 permet de visualiser les concentrations massiques horaires ayant des quarts d'heure en commun et montre que l'on obtient 42 couples d'écarts horaires ayant des quarts d'heure en commun explicités dans les paragraphes ci-après :

• 15 couples d'écarts horaires ayant 3 quarts d'heure en commun :

$$\begin{pmatrix} (\mathcal{E}_{H,t}, \mathcal{E}_{H,t-15'}), & (\mathcal{E}_{H,t-15'}, \mathcal{E}_{H,t-30'}), & (\mathcal{E}_{H,t-30'}, \mathcal{E}_{H,t-45'}), & (\mathcal{E}_{H,t-45'}, \mathcal{E}_{H,t-60'}), & (\mathcal{E}_{H,t-60'}, \mathcal{E}_{H,t-75'}), \\ (\mathcal{E}_{H,t-75'}, \mathcal{E}_{H,t-90'}), & (\mathcal{E}_{H,t-90'}, \mathcal{E}_{H,t-105'}), & (\mathcal{E}_{H,t-105'}, \mathcal{E}_{H,t-120'}), & (\mathcal{E}_{H,t-120'}, \mathcal{E}_{H,t-135'}), & (\mathcal{E}_{H,t-135'}, \mathcal{E}_{H,t-150'}), \\ (\mathcal{E}_{H,t-150'}, \mathcal{E}_{H,t-165'}), & (\mathcal{E}_{H,t-165'}, \mathcal{E}_{H,t-180'}), & (\mathcal{E}_{H,t-180'}, \mathcal{E}_{H,t-195'}), & (\mathcal{E}_{H,t-195'}, \mathcal{E}_{H,t-210'}), \\ (\mathcal{E}_{H,t-210'}, \mathcal{E}_{H,t-225'}), & (\mathcal{E}_{H,t-225'}), & (\mathcal{E}_{H,t-225'}, \mathcal{E}_{H,t-210'}), & (\mathcal{E}_{H,t-225'}, \mathcal{E}_{H,t-210'}), & (\mathcal{E}_{H,t-225'}, \mathcal{E}_{H,t-225'}), & (\mathcal{E}_{H,t-225'}, \mathcal{E}_{H,t-25'}, \mathcal{E}_{H,t-25'}), & (\mathcal{E}_{H,t-25'}, \mathcal{E}_{H,t-25'}), & (\mathcal{E}_$$

• 14 couples d'écarts horaires ayant 2 quarts d'heure en commun :

$$\begin{pmatrix} E_{H,t}, E_{H,t-30'} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} E_{H,t-15'}, E_{H,t-45'} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} E_{H,t-30'}, E_{H,t-60'} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} E_{H,t-45'}, E_{H,t-75'} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} E_{H,t-60'}, E_{H,t-90'} \end{pmatrix}, \\ \begin{pmatrix} E_{H,t-75'}, E_{H,t-105'} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} E_{H,t-90'}, E_{H,t-120'} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} E_{H,t-120'}, E_{H,t-120'} \end{pmatrix}, \\ \begin{pmatrix} E_{H,t-135'}, E_{H,t-135'} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} E_{H,t-105'}, E_{H,t-135'} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} E_{H,t-105'}, E_{H,t-135'} \end{pmatrix}, \\ \begin{pmatrix} E_{H,t-135'}, E_{H,t-165'} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} E_{H,t-150'}, E_{H,t-180'} \end{pmatrix}, \\ \begin{pmatrix} E_{H,t-195'}, E_{H,t-225'} \end{pmatrix};$$

• 13 couples d'écarts horaires ayant 1 quart d'heure en commun :

$$\begin{pmatrix} E_{H,t}, E_{H,t-45'} \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} E_{H,t-15'}, E_{H,t-60'} \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} E_{H,t-30'}, E_{H,t-75'} \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} E_{H,t-45'}, E_{H,t-90'} \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} E_{H,t-60'}, E_{H,t-105'} \end{pmatrix}, \\ \begin{pmatrix} E_{H,t-75'}, E_{H,t-120'} \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} E_{H,t-90'}, E_{H,t-135'} \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} E_{H,t-135'}, E_{H,t-150'} \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} E_{H,t-105'}, E_{H,t-150'} \end{pmatrix}, \\ \begin{pmatrix} E_{H,t-135'}, E_{H,t-180'} \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} E_{H,t-150'}, E_{H,t-195'} \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} E_{H,t-165'}, E_{H,t-210'} \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} E_{H,t-180'}, E_{H,t-225'} \end{pmatrix}.$$

La covariance des couples d'écarts horaires avec 3 quarts d'heure en commun est la même pour tous ces couples ; on la note  $u(E_{H,t}, E_{H,t-15'})$ . De même, la covariance des couples d'écarts horaires avec 2 quarts d'heure en commun est notée  $u(E_{H,t}, E_{H,t-30'})$ , et la covariance des couples d'écarts horaires avec 1 quart d'heure en commun est notée  $u(E_{H,t}, E_{H,t-30'})$ .

La formule (47) devient donc :

$$u^{2}(\overline{E}_{H,t}) = \frac{1}{16} \left[ u^{2}(EL_{QH,t}) + u^{2}(EL_{QH,t-15'}) + u^{2}(EL_{QH,t-30'}) + u^{2}(EL_{QH,t-45'}) \right] + \frac{2}{256} \left[ 15 \times u(E_{H,t}, E_{H,t-15'}) + 14 \times u(E_{H,t}, E_{H,t-30'}) + 13 \times u(E_{H,t}, E_{H,t-45'}) \right]$$
(48)

Trois covariances doivent donc être déterminées : la covariance entre les écarts horaires décalés d'un quart d'heure (3 quarts d'heure en commun), la covariance entre les écarts horaires décalés de deux quarts d'heure (2 quarts d'heure en commun) et la covariance entre les écarts horaires décalés de trois quarts d'heure (1 quarts d'heure en commun).

Les covariances sont calculées sur un historique de mesures ; elles peuvent être remises à jour régulièrement (sur une base annuelle par exemple).



Figure 5 : Détermination des covariances intervenant dans la méthode d'ajustement des données

Dans le tableau 2, il est donné des exemples de valeurs de covariance pour trois stations de mesure.

<u>Tableau 2 :</u> Exemples de valeurs de covariance pour trois stations de mesure (CHS : station urbaine à Rouen ; GEN : station urbaine à Gennevilliers ; PA18 : station urbaine à Paris ; AUT : station de proximité – trafic à Auteuil)

Delta	CHS	GEN	PA18	AUT
Valeur de la covariance pour 1 QH commun	62	73	67	69
Valeur de la covariance pour 2 QH communs	62	72	66	67
Valeur de la covariance pour 3 QH communs	61	71	64	64

#### 4.3.2 Au niveau de la station de mesure

L'application de la loi de propagation des incertitudes à l'équation (44) conduit à la variance sur la concentration massique horaire ajustée de particules, soit :

$$u^{2}(\mathbf{C}_{m,H,ajust\acute{e},t}) = u^{2}(\mathbf{C}_{m,H,t}) + u^{2}(\overline{\mathbf{E}}_{H,t})$$
(49)

Avec :

- $u^2(C_{m,H,ajustée,t})$  la variance sur la concentration massique horaire ajustée de particules,
- $u^2(C_{m,H,t})$  la variance sur la concentration massique horaire mesurée par le TEOM de la station de mesure,
- $u^2(\overline{E}_{H,t})$  la variance sur l'écart lissé moyen horaire calculé à partir des données de la station de référence.

NOTE Si plusieurs stations de référence pour l'ajustement des données sont disponibles,  $u(\overline{E}_{H,t})$  est l'incertitude sur la moyenne des écarts moyens lissés horaires issus de plusieurs stations de référence.

Les incertitudes sur les constantes d'étalonnage (K<sub>0</sub>) des appareils de mesure n'apparaissent pas dans l'équation (49).

Par conséquent, pour estimer l'incertitude sur la concentration massique journalière ajustée de particules, il convient de prendre en compte les incertitudes dues aux constantes d'étalonnage du TEOM et du TEOM-FDMS de la station de référence pour l'ajustement des données, ainsi que celle du TEOM de la station de mesure, ce qui conduit à :

$$u^{2}(C_{m,j,ajust\acute{e},t}) = \frac{1}{24^{2}} \sum_{t=1}^{2^{4}} u^{2} (C_{m,H,ajust\acute{e},t}) + u^{2} (K_{0})_{TEOM-FDMS-R\acute{e}f} + u^{2} (K_{0})_{TEOM-R\acute{e}f} + u^{2} (K_{0})_{TEOM-Mes}$$
(50)

Avec :

- $u^2(C_{m,j,ajustée,t})$  la variance sur la concentration massique journalière ajustée de particules,
- $u^2(C_{m,H,ajustée,t})$  la variance sur la concentration massique horaire ajustée de particules,
- $u^2(K_0)_{TEOM-FDMS-Réf}$  la variance due à la constante d'étalonnage du TEOM-FDMS de la station de référence pour l'ajustement des données appliquée à la concentration massique journalière,
- $u^2(K_0)_{TEOM-Réf}$  la variance due à la constante d'étalonnage du TEOM de la station de référence pour l'ajustement des données appliquée à la concentration massique journalière,
- $u^2(K_0)_{TEOM-Mes}$  la variance due à la constante d'étalonnage du TEOM de la station de mesure appliquée à la concentration massique journalière.

L'incertitude-type due à la constante d'étalonnage peut être estimée à partir de l'erreur maximale tolérée indiquée par le constructeur, à savoir 2,5% pour les TEOM et les TEOM-FDMS (cf. chapitres 2.5.1 et 2.7.2), ce qui conduit à :

$$u(\kappa_0)_{\text{TEOM-FDMS-Réf}} = \frac{0.025 \times \overline{C}_{\text{TEOM-FDMS,H,t}}}{\sqrt{3}}$$

$$u(\mathcal{K}_0)_{TEOM-R\acute{e}f} = \frac{0.025 \times \overline{C}_{TEOM-R\acute{e}f,H,t}}{\sqrt{3}}$$

$$u(K_0)_{\text{TEOM-Mes}} = \frac{0.025 \times C_{\text{TEOM-Mes},H,t}}{\sqrt{3}}$$

Avec :

 C<sub>TEOM-FDMS,H,t</sub>, C<sub>TEOM-Réf,H,t</sub>, C<sub>TEOM-Mes,H,t</sub> les concentrations massiques horaires mesurées respectivement par le TEOM-FDMS de la station de référence, par le TEOM de la station de référence et par le TEOM de la station de mesure moyennées sur la journée.

# 5 Estimation de l'incertitude élargie sur une concentration massique journalière de particules mesurée avec une jauge radiométrique par absorption de rayonnement β

#### 5.1 Description de la méthode de mesure

#### 5.1.1 Généralités

La méthode de mesure de la concentration des particules en suspension dans l'air ambiant utilisée dans la jauge radiométrique (dite « jauge  $\beta$  ») est basée sur l'absorption du rayonnement  $\beta$  par la matière particulaire. Le rayonnement  $\beta$ , émis par une source radioactive (ex : <sup>14</sup>C) est absorbé par collision avec le dépôt de particules obtenu par prélèvement d'air ambiant sur un média filtrant. Cette absorption est corrélée à la masse de particules déposées sur le filtre, indépendamment de leur nature physico-chimique.

Un dispositif de correction permet de prendre en compte la fraction volatile de l'aérosol.

L'appareil mesure l'absorption du rayonnement  $\beta$  et donc la masse de particules déposée de manière séquentielle sur une base de temps réglable (1/2, 1, 2, 4, 8, 12 et 24 heures). Le cycle de mesure comprend un mesurage N<sub>1</sub> de l'intensité du rayonnement  $\beta$  sur le filtre vierge, puis un mesurage N<sub>2</sub> sur le filtre chargé en fin de cycle, de façon à s'affranchir du risque d'hétérogénéité du ruban filtre.

La relation entre la masse et les 2 mesurages du rayonnement  $\beta$  est la suivante :

$$\Delta m = \frac{1}{K} Ln(\frac{N_1}{N_2})$$

Avec :

—  $\Delta m$  la masse de particules collectées (en µg),

 – K le coefficient d'absorption massique déterminé expérimentalement par le constructeur et propre à chaque instrument (μg<sup>-1</sup>), dont l'expression est :

$$\frac{1}{\kappa} = aX$$

Avec :

-  $a = 2\left(\frac{0,156}{0,022}\right)^{\frac{7}{3}}$  la constante empirique liée à la loi physique d'absorption [3] et à la surface

de mesure (il est postulé qu'il n'y a pas d'incertitude sur a),

— X le coefficient d'étalonnage de la jauge  $\beta$ .

- $N_1$  le comptage sur le filtre vierge (en coup/s),
- $N_2$  le comptage sur le filtre empoussiéré (en coup/s).

Le volume d'air prélevé étant déterminé à partir des conditions de prélèvement (débit et temps de prélèvement), la concentration est obtenue en divisant la masse mesurée par le volume d'échantillon prélevé.

De plus, il est à noter que le débit total de prélèvement au niveau de la tête de prélèvement doit être maintenu à sa valeur nominale pour que le diamètre de coupure corresponde au mesurande recherché ( $PM_{2,5}$ ,  $PM_{10}$ ).

NOTE 1 Cette méthode de mesure est à priori valable pour tout type de prélèvement (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>...).

NOTE 2 Afin d'obtenir de meilleures performances (justesse, exactitude), le pas de temps pour les mesurages intermédiaires – en général au moins fixé à 2 heures – peut être allongé pour augmenter la quantité de particules déposées sur le filtre.

#### 5.1.2 Cas particulier de l'appareil MP101M

Dans le cas de l'appareil MP101M, le dispositif de correction permettant de prendre en compte la fraction volatile de l'aérosol est le module « RST » (Regulating Sampling Temperature).

L'équivalence de l'appareil MP101M muni du dispositif de correction « RST » a été démontrée pour un prélèvement journalier unique en PM10 [4].

En utilisation usuelle pour la surveillance de la qualité de l'air, ce prélèvement sur 24 heures est généralement interrompu pour déterminer des valeurs intermédiaires de l'absorption sur le filtre (exemple : toutes les 2 heures).

L'absence de prélèvement durant ces déterminations intermédiaires peut être considérée comme négligeable par rapport à un prélèvement unique, compte tenu de sa durée de l'ordre de 200 secondes (exemple : un prélèvement sur 24 heures entrecoupé de 11 déterminations toutes les 2 heures induit une perte de couverture temporelle de l'ordre de 3% sur la journée). Ceci a été confirmé lors de tests de terrain [5].

Il est cependant primordial de toujours effectuer la détermination de l'absorption en fin de prélèvement journalier permettant l'obtention d'une valeur équivalente sur un prélèvement unique de 24 heures.

L'évolution de l'appareil MP101M vers sa nouvelle version MP101M LCD ne concerne que des aspects ergonomiques (encombrement moindre, meilleure visualisation des paramètres) et n'entraîne donc aucune modification de la technique de mesure. L'équivalence de ce matériel est donc considérée comme toujours valide.

#### 5.2 Définition du mesurande

Le mesurande est la concentration massique de particules en suspension dans l'air ambiant de type  $PM_x$  (ex :  $PM_{10}$ ), déterminée en amont de la tête de prélèvement et intégrée sur un pas de temps choisi par l'utilisateur, transmise au poste central.

Dans le cas du dispositif français de surveillance de la qualité de l'air, la donnée brute recommandée est une donnée obtenue sur un pas de temps **journalier** ; dans la suite du document, le budget d'incertitudes est établi sur la base de ce pas de temps. Pour l'utilisation de tout autre pas de temps, il convient d'adapter les calculs.

La **gamme de mesure** couramment utilisée pour les appareils de station couvre les concentrations comprises entre 0 et 1000 µg/m<sup>3</sup>.

Le mesurande correspond donc à une concentration massique journalière de particules (au niveau du poste central) exprimée en µg/m<sup>3</sup> aux conditions ambiantes de température et de pression pendant la période de mesure.

#### 5.3 Analyse du processus de mesure par la méthode des « 5M »

#### 5.3.1 Les moyens

Le terme « moyens » regroupe les éléments suivants :

— Le dispositif de prélèvement

Des pertes peuvent survenir dans le dispositif de prélèvement, par exemple à cause d'un piégeage des particules en cas de présence d'humidité résiduelle.

NOTE Pour s'affranchir de cette influence, il convient de respecter les procédures d'entretien préconisées par le fournisseur.

#### — L'appareil de mesure

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

Les cales étalons

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

— Le système d'acquisition et la chaîne de transmission

La concentration mesurée est transmise à un système d'acquisition.

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

#### 5.3.2 La méthode

La méthode de mesure implique la vérification du coefficient d'absorption massique de l'appareil de mesure, le mesurage du débit et du temps de prélèvement, le traitement des valeurs cycliques des concentrations massiques et l'arrondissage des concentrations massiques.

Il est à noter que la régulation du débit est effectuée en fonction de la température et de la pression mesurées par des capteurs, et est liée à la configuration de la carte électronique. De plus, les concentrations en particules sont exprimées aux conditions ambiantes de température et de pression pendant la période de mesure. Par conséquent, il convient de prendre en compte les caractéristiques de ces capteurs ainsi que la dérive éventuelle de la carte électronique.

#### 5.3.3 Le milieu

Les conditions d'environnement du site sur lequel l'appareil de mesure est placé 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'elles avaient lors de la vérification du réglage de l'appareil de mesure. Les principales grandeurs physiques d'influence sont : la tension d'alimentation et la température environnante.

#### 5.3.4 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 de mesure : il s'agit de la composition de l'air et de ses caractéristiques physiques auxquelles peuvent être sensibles les appareils de mesure. Les principales grandeurs d'influence sont :

- les interférents chimiques (composés (semi)volatils tels que le nitrate d'ammonium par exemple),
- les grandeurs d'influence physiques telles que la température, la pression et l'hygrométrie de l'air échantillonné.

#### 5.3.5 La main d'œuvre

L'opérateur a une influence sur la vérification du réglage de l'appareil de mesure (expérience, respect des procédures, maintenance...).

Cette influence est déjà prise en compte dans les valeurs de certaines caractéristiques de performance, telles que la reproductibilité...

#### 5.3.6 Synthèse



*Figure 6 :* Application de la méthode des « 5M » au processus de mesure des concentrations massiques journalières de particules par jauge β

#### 5.4 Modèle mathématique

L'incertitude-type associée à chaque terme des équations (51) à (53) est déterminée au chapitre 5.5.

#### 5.4.1 Expression de la concentration massique journalière de particules $C_{m,j}$ (en $\mu$ g/m<sup>3</sup>)

D'après la méthode mise en œuvre et décrite au chapitre 5.1., le modèle mathématique conduisant à la **concentration massique journalière de particules**  $C_{m,i}$  est le suivant :

$$C_{m,j} = \frac{\Delta m_j}{Q \times t} + \sum Corrections$$
(51)

Avec :

- $C_{m,j}$  la concentration massique journalière de particules (en  $\mu$ g/m<sup>3</sup>),
- *Δm<sub>j</sub>* la masse journalière de particules collectées (en μg), dont l'expression est donnée par l'équation (53),
- Q le débit de prélèvement (en  $m^3/h$ ),
- t le temps de prélèvement (en h),
- $-\sum$  Corrections la somme des corrections (en µg/m<sup>3</sup>), dont l'expression figure ci-après.

$$\sum Corrections = C_{Système d'acquisition} + C_{Reproductibilité sur site} + C_{Moyennage} + C_{Dispositif de prélèvement} + C_{Milieu} + C_{Matière}$$
(52)

Les corrections, propres à chaque appareil, doivent être évaluées. Dans certains cas, la valeur de la correction peut être nulle. Toutefois, 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 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).

#### 5.4.2 Expression de la masse journalière de particules collectées $\Delta m_i$ (en µg)

La masse journalière de particules collectées  $\Delta m_i$  a pour expression :

$$\Delta m_{j} = \frac{1}{K} Ln \left( \frac{N_{1}}{N_{2}} \right) + C_{Linéarité}$$

Avec :

 $-\Delta m_i$  la masse journalière de particules collectées (en µg),

- K le coefficient d'absorption massique qui est une constante déterminée expérimentalement par le constructeur et propre à chaque instrument (car dépendant notamment des caractéristiques du compteur Geiger-Muller équipant l'appareil) (μg<sup>-1</sup>),
- $N_1$  le comptage sur le filtre vierge (en coup/s),
- $N_2$  le comptage sur le filtre empoussiéré (en coup/s),

(53)

-  $C_{Linéarité}$  la correction de linéarité de la jauge  $\beta$  (en  $\mu$ g).

#### 5.5 Evaluation des incertitudes-types

Les expressions des incertitudes-types sont regroupées dans le tableau du chapitre 5.5.9

#### 5.5.1 Incertitude-type sur le coefficient d'absorption massique u(K) (en $\mu g^{-1}$ )

Le coefficient d'absorption massique K a pour expression :

$$\frac{1}{K} = aX \tag{54}$$

Avec :

- K le coefficient d'absorption massique,
- a un terme constant déterminé expérimentalement par le constructeur, propre à chaque instrument (car dépendant notamment des caractéristiques du compteur Geiger-Muller équipant l'appareil) et prenant en compte la surface de mesure sur le dépôt de particules. Il est considéré que l'incertitude sur ce terme constant non modifiable est nulle,
- X le coefficient d'étalonnage sur lequel l'utilisateur peut agir.

L'incertitude sur le coefficient d'absorption massique ne dépend que du coefficient d'étalonnage dont la modification n'est due qu'au résultat du contrôle à l'aide d'une cale étalon de masse surfacique connue.

Dans le cas des mesurages de concentrations massiques de particules par jauge  $\beta$ , la modification de la valeur du coefficient d'étalonnage lors de l'utilisation d'une cale étalon n'est pas systématique. En effet, au vu de l'expérience acquise sur la mise en œuvre des jauges radiométriques, le constructeur préconise la procédure suivante :

- Lorsque l'écart relatif entre la valeur du coefficient d'étalonnage déterminée avec la cale étalon et celle déterminée initialement en usine est inférieur ou égale à 5 %, la valeur du coefficient d'étalonnage ne doit pas être modifiée ;
- Par contre, un écart relatif supérieur à 5 % entraîne la modification du coefficient d'étalonnage.

L'incertitude-type sur le coefficient d'étalonnage peut donc être calculée :

 Soit à partir de l'erreur maximale tolérée indiquée par le constructeur, à savoir 5% du coefficient d'étalonnage ; dans ce cas, l'incertitude-type sur la constante d'étalonnage est calculée de la façon suivante :

$$u(K) = \frac{0.05 \times K}{\sqrt{3}}$$

 Soit à une valeur fixée sur la base des résultats des essais effectués par l'utilisateur ; l'incertitudetype pourra être calculée par analyse des écarts entre la valeur du coefficient d'étalonnage déterminée initialement en usine et celles déterminées lors des vérifications du réglage.

#### 5.5.2 Incertitudes-types sur les comptages $u(N_1)$ et $u(N_2)$ (en coup/s)

Il est considéré que l'incertitude-type sur les comptages est liée à la résolution et à la répétabilité de la jauge  $\beta$ .

Les écarts-types de répétabilité de la jauge  $\beta$  lors des comptages N<sub>1</sub> sur filtre vierge et N<sub>2</sub> après collecte de particules peuvent être calculés respectivement à partir des résultats des répétitions du mesurage sur le filtre vierge (« blanc ») et sur la cale étalon (« calibration »).

Lors des mesurages pour déterminer la répétabilité, l'influence de la résolution de la jauge  $\beta$  est incluse dans les écarts de mesure. L'incertitude-type associée aux comptages est donc posée comme étant égale à l'incertitude-type liée à la répétabilité.

Que ce soit sur le filtre vierge ou sur la cale étalon, l'incertitude-type sur la lecture du comptage  $u(N_i)$  est égale à l'écart-type des résultats des répétitions de mesurages dont le nombre est fixé par l'utilisateur.

Dans la mesure où le constructeur considère une tolérance sur l'écart-type (« blanc » et « calibration ») de 5%, il peut être également estimé l'incertitude-type à partir de cette EMT.

L'incertitude-type sur les comptages est alors posée comme étant égale à :

$$u(N_{1}) = u(N_{2}) = \frac{0.05\overline{N}}{\sqrt{3}}$$
(55)

Avec :  $\overline{N}$  la valeur moyenne du comptage sur le filtre vierge ou sur la cale étalon (en coup/s).

#### 5.5.3 Incertitude-type de linéarité *u*(*C*<sub>Linéarité</sub>) (en μg)

La linéarité de la jauge  $\beta$  peut être contrôlée par utilisation de cales étalons de masses surfaciques différentes réparties sur une partie de la gamme de mesure de la jauge  $\beta$ , après vérification du coefficient d'absorption massique de la jauge  $\beta$ .

En règle générale, l'écart de linéarité est défini comme le résidu maximum entre les valeurs données par la droite de régression linéaire et les résultats de mesure.

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 valeur mesurée de la cale étalon et la valeur « vraie » de la cale étalon. L'écart  $X_{lin,max}$  est donc exprimé en % de la masse 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 est divisé par  $\sqrt{3}$  pour calculer l'incertitude-type due à la linéarité  $u(C_{Linéarité})$ , ce qui conduit, pour une masse de particules collectée  $\Delta m_{i}$ , à :

$$u(C_{Linéarité}) = \frac{X_{lin,max}}{\sqrt{3}} \times \frac{\Delta m_j}{100}$$
(56)

Avec :

—  $u(C_{Linéarité})$  l'incertitude-type liée à la linéarité (en µg),

X<sub>lin,max</sub> l'écart relatif maximum entre la masse mesurée et la masse « vraie » (en % de la masse surfacique mesurée lors du test de linéarité),

 $-\Delta m_i$  la masse journalière de particules collectées (en µg).

#### 5.5.4 Incertitude-type sur le temps de prélèvement u(t) (en h)

L'incertitude-type sur le temps de prélèvement u(t) est calculée de la façon suivante en utilisant une loi uniforme :

$$u(t) = \frac{a}{\sqrt{3}} \tag{57}$$

Avec :

— *u(t)* l'incertitude-type sur le temps de prélèvement (en h),

— *a* l'erreur sur le temps de prélèvement (étendue) (en h).

L'erreur sur le temps de prélèvement *a* peut être prise égale à la valeur de caractéristique de performance annoncée par le fabricant à savoir au maximum de 1 minute par séquence de prélèvement.

#### 5.5.5 Incertitude-type sur le débit de prélèvement u(Q) (en m<sup>3</sup>/h)

Dans les conditions d'utilisation, l'appareil fonctionne à un débit nominal fixe quelles que soient les conditions de température et de pression ambiantes.

Le constructeur associe une tolérance de  $\pm$  5% au débit nominal, et recommande de ne pas effectuer de correction sur le débit si l'écart entre le débit de l'appareil et le débit de référence est inférieur à cette tolérance.

Dans ce cas, l'incertitude liée à l'écart entre la valeur donnée par le dispositif d'étalonnage et la valeur indiquée par la microbalance est calculée comme indiqué ci-après

$$u(\mathbf{Q}) = \frac{0.05 \times \mathbf{Q}}{\sqrt{3}} \tag{58}$$

Avec :

— u(Q) l'incertitude-type sur le débit de prélèvement (en m<sup>3</sup>/h),

— Q le débit de prélèvement (en  $m^3/h$ ).

L'incertitude-type sur le débit de prélèvement peut aussi être estimée à partir d'une valeur fixée sur la base des résultats des essais effectués par l'utilisateur ; l'incertitude-type est calculée par analyse des écarts entre la valeur par le dispositif d'étalonnage et la valeur indiquée par la jauge  $\beta$ .

- NOTE 1 L'écart observé entre la valeur de débit donnée par le dispositif d'étalonnage et celle indiquée par la jauge β peut être dû à une dérive des capteurs de pression ou de température, et/ou de la carte électronique.
- NOTE 2 Toute vérification de débit doit être précédée d'un test de fuite sur l'appareil.

#### 5.5.6 Incertitude-type due au système d'acquisition $u(C_{Système d'acquisition})$ (en $\mu g/m^3$ )

L'appareil de mesure 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 de l'appareil de mesure 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 est 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).

$$u(C_{\text{Système d'acquisition}}) = \sqrt{\left(\frac{U(\text{Etalonnage}_{\text{Système d'acquisition}})}{2}\right)^2 + S_{r,\text{Système d'acquisition}}^2}$$
(59)

Avec :

- $u(C_{Système d'acquisition})$  l'incertitude-type due au système d'acquisition (en  $\mu g/m^3$ ),
- U(Etalonnage <sub>Système d'acquisitio n</sub>) l'incertitude élargie donnée dans le certificat d'étalonnage ou dans le constat de vérification exprimée en « équivalent concentration » (en μg/m<sup>3</sup>),
- $S_{r,Système d'acquisition}$  l'écart-type de répétabilité du système d'acquisition (en µq/m<sup>3</sup>).

Toutefois, si l'écart-type de répétabilité de la centrale est inférieur à sa résolution, alors c'est cette dernière qui est prise en compte. Dans ce cas :

$$u(C_{\text{Système d'acquisition}}) = \sqrt{\left(\frac{U(\text{Etalonnage}_{\text{Système d'acquisition}})}{2}\right)^2 + \left(\frac{R\acute{es}}{2\sqrt{3}}\right)^2}$$
(60)

Avec : *Rés* la résolution de la centrale d'acquisition (en  $\mu$ g/m<sup>3</sup>).

A partir de données issues du contrôle effectué par l'utilisateur : dans ce cas il peut être défini, par exemple, une EMT basée sur l'analyse des écarts observés par l'utilisateur lors de l'utilisation de cales étalons. 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. Cette dernière étant prise en compte lors de la détermination de la répétabilité, l'incertitude associée au système d'acquisition est alors donnée par :

$$u(C_{\text{Système d'acquisition}}) = \sqrt{\left(\frac{EMT_{\text{Système d'acquisition}}}{\sqrt{3}}\right)^2 + S_{r,\text{système d'acquisition}}^2}$$
(61)

Avec :

-  $u(C_{\text{Système d'acquisition}})$  l'incertitude-type due au système d'acquisition (en  $\mu$ g/m<sup>3</sup>),

*EMT*<sub>Système d'acquisition</sub> l'erreur maximale admissible du système d'acquisition fixée par l'utilisateur, traduisant l'erreur de justesse maximale admissible (en μg/m<sup>3</sup>), —  $S_{r,système d'acquisition}$  l'écart-type de répétabilité du système d'acquisition (en µg/m<sup>3</sup>).

Toutefois, si l'écart-type de répétabilité de la centrale est inférieur à sa résolution, alors c'est cette dernière qui est prise en compte. Dans ce cas :

$$u(C_{\text{Système d'acquisition}}) = \sqrt{\left(\frac{EMT_{\text{Système d'acquisition}}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{R\acute{es}}{2\sqrt{3}}\right)^2}$$
(62)

Avec : Rés la résolution du système d'acquisition (en  $\mu g/m^3$ ).

#### 5.5.7 Incertitude-type due à la reproductibilité sur site $u(C_{reproductibilité sur site})$ (en $\mu$ g/m<sup>3</sup>)

Cette reproductibilité vise à quantifier la variabilité de fabrication du type d'appareil considéré.

Pour déterminer la reproductibilité sur site, deux jauges  $\beta$  équipées de leur dispositif de prélèvement sont installés en parallèle sur un même site, de telle sorte que la réponse de l'une n'influe pas sur la réponse de l'autre et que la durée de l'essai couvre un domaine de concentration et de variation des paramètres d'influence suffisamment large.

Pendant cette période, les écarts entre les concentrations massiques journalières de particules données par les 2 appareils dans l'air ambiant sont calculés de la façon suivante :

$$D_{f,i} = (L_{1,f})_i - (L_{2,f})_i \tag{63}$$

Avec :

- $D_{f,i}$  l'écart entre les concentrations massiques journalières de particules données par les 2 appareils de mesure au i<sup>ème</sup> mesurage parallèle (en  $\mu g/m^3$ ),
- $(L_{1,f})_i$  la i<sup>ème</sup> concentration massique journalière de particules donnée par l'appareil de mesure 1 (en  $\mu g/m^3$ ),
- $(L_{2,f})_i$  la i<sup>ème</sup> concentration massique journalière de particules donnée par l'appareil de mesure 2, correspondant à la même période que celle prise pour l'appareil de mesure 1 (en µg/m<sup>3</sup>).

Cette méthode permet d'évaluer les écarts entre deux appareils de mesure fonctionnant sur le principe de l'absorption du rayonnement  $\beta$  aux mêmes conditions d'environnement et de matrice, et donc de quantifier les écarts de caractéristiques de performance entre les deux instruments de mesure 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 appareils de mesure sont évalués : l'absence de certains facteurs d'influence ou une faible variation de leur valeur pendant l'essai sur site peut conduire à une sous-estimation des écarts potentiels entre les deux appareils et donc de l'écart-type de reproductibilité.

L'incertitude-type obtenue est calculée à partir des écarts en utilisant l'équation ci-après :

$$u(C_{Reproductibilité sur site}) = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^{n} D_{f,i}^{2}}}{\frac{2n}{\overline{L}}} \times C_{m,j}$$

Avec :

 $u(C_{Reproductibilité sur site})$  l'incertitude-type due à la reproductibilité sur site (en  $\mu$ g/m<sup>3</sup>),

-  $D_{f,i}$  l'écart entre les concentrations massiques journalières données par les 2 appareils de mesure dans l'air ambiant au i<sup>ème</sup> mesurage parallèle (en µg/m<sup>3</sup>),

(64)

- $\overline{L}$  la concentration massique moyenne durant l'essai sur site (en µg/m<sup>3</sup>),
- n le nombre de mesurages faits en parallèle,
- $C_{m,j}$  la concentration massique journalière de particules (en  $\mu$ g/m<sup>3</sup>).

# 5.5.8 Incertitudes-types dues au moyennage des mesurages $u(C_{Moyennage})$ , au dispositif de prélèvement $u(C_{Dispositif de prélèvement})$ , au milieu $u(C_{Milieu})$ et à la matière $u(C_{Matière})$ (en $\mu g/m^3$ )

Le calcul d'incertitude tel que présenté dans les chapitres précédents en se basant sur la démarche développée par le GUM correspond à une approche « théorique ». Cependant, dans cette approche, il est parfois difficile d'appréhender certaines composantes d'incertitude liées, notamment :

- Au moyennage des mesurages (écart de réponse de l'appareil de mesure obtenu lorsqu'on observe des variations à court terme de la concentration de particules dans l'air prélevé par rapport à la réponse qui serait obtenue pour le mesurage d'un niveau constant et équivalent à la moyenne des variations de concentration),
- Au dispositif de prélèvement,
- Au milieu (Influence de la température environnante et de la tension d'alimentation),
- A la matière (Influence des interférents ; influence de la pression, de la température et de l'hygrométrie du gaz).

En effet, pour pouvoir évaluer les incertitudes-types liées au moyennage des mesurages, au dispositif de prélèvement, au milieu et à la matière, il faudrait pouvoir, par exemple, disposer d'un générateur délivrant des concentrations connues et stables de particules. Or, à l'heure actuelle, comme il n'existe pas de générateur répondant à ces spécifications, les incertitudes-types citées ci-dessus ne peuvent pas être déterminées individuellement.

Une voie possible pour évaluer l'impact de ces composantes est de comparer l'incertitude globale calculée selon la méthode GUM à l'intervalle de confiance obtenu par des essais d'intercomparaison sur site. L'écart entre les résultats de l'approche GUM sans la prise en compte des composantes citées ci-dessus et des d'essais d'intercomparaison peut donner un ordre de grandeur de la contribution dans l'incertitude de l'effet de moyennage, du dispositif de prélèvement et des facteurs d'influence (facteurs environnementaux et interférents). Cette comparaison des résultats ne peut toutefois donner qu'un ordre de grandeur, car lors des essais sur site, tous les facteurs d'influence ne sont pas forcément présents ou leur variation peut être limitée pendant les essais.

## 5.5.9 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 mesure des particules par jauge β.

# **Tableau 3 :**Paramètres pris en compte dans le budget d'incertitude de la méthode de mesure<br/>par jauge radiométrique $\beta$

Caractéristique métrologique ou paramètre d'influence	Eléments nécessaires pour l'évaluation de l'incertitude- type	Abréviation	Unité	Source de l'estimation des éléments
Coefficient d'absorption massique	Justesse	и(К)	µg⁻¹	EMT Equation 54
Comptage sur le filtre vierge	Répétabilité	u(N1) coup/s ré		EMT ou test « blanc » réalisé par l'utilisateur Equation 55
Comptage sur la cale étalon	Répétabilité	u(N <sub>2</sub> )	coup/s	EMT ou test « calibration » réalisé par l'utilisateur Equation 55
Ecart de linéarité	Résidu maximum pour les masses mesurées différentes de zéro	u(C <sub>Linéarité</sub> )	hâ	Test réalisé par l'utilisateur Equation 56
Temps de prélèvement	Etendue	u(t)	min	Equation 57
Débit de prélèvement	Ecart maximum toléré entre le débit de référence et le débit nominal	u(Q)	l/min	EMT (équation 58) ou test réalisé par l'utilisateur
	Justesse Répétabilité	u(Etalonnage <sub>Système d'acquisition</sub> )	µg/m³	Certificat d'étalonnage + exploitation des données pour conversion en µg/m <sup>3</sup>
Système d'acquisition		S <sub>r,système</sub> d'acquisition	µg/m³	Données issues du contrôle effectué par l'utilisateur
		$u(C_{ m Systeme d'acquisition})$	µg/m³	Equations 59 et 60
	Justesse	EMT <sub>Système</sub> d'acquisition	µg/m³	EMT déterminée avec les données issues du contrôle effectué par l'utilisateur
	Répétabilité	Sr,système d'acquisition	µg/m³	Données issues du contrôle effectué par l'utilisateur Equations 61 et 62
		$u(C_{Systeme d'acquisition})$	µg/m³	

# **Tableau 3 (suite) :** Paramètres pris en compte dans le budget d'incertitude de la méthode de mesure<br/>par jauge radiométrique $\beta$

Caractéristique métrologique ou paramètre d'influence	Eléments nécessaires pour l'évaluation de l'incertitude- type	Abréviation	Unité	Source de l'estimation des éléments
Reproductibilité sur site	Ecart-type de reproductibilité	$u(C_{Reproductibilité sur site})$	µg/m³	Ecarts entre deux jauges β fonctionnant aux mêmes conditions d'environnement et de matrice Equations 63 et 64
Moyennage des mesurages	-	u(C <sub>Moyennage</sub> )	µg/m³	Non évaluable au jour de l'élaboration du présent guide
Dispositif de prélèvement	Absorption dans le système de prélèvement	$u(C_{Dispositif}$ de prélèvement )	µg/m³	Non évaluable au jour de l'élaboration du présent guide
Facteurs d'influence Milieu (Température environnante et tension d'alimentation) Matière	Sensibilité de l'appareil aux facteurs	u(C <sub>Milieu</sub> )	µg/m³	Non évaluable au jour de l'élaboration du présent guide
(Interférents ;influence de la pression, température, hygrométrie du gaz)	d'influence	u(C <sub>Matière</sub> )	µg/m³	

#### 5.6 Calcul de l'incertitude-type composée

#### 5.6.1 Pour la concentration massique journalière de particules $C_{m,j}$ (en $\mu$ g/m<sup>3</sup>)

Comme vu au chapitre 5.4.1, la variance  $u^2(C_{m,j})$  sur la concentration massique journalière de particules est fonction de :

$$u^{2}(C_{m,j}) = f(\Delta m_{j}, Q, t, \sum Corrections)$$

L'application de la loi de propagation des incertitudes aux équations (51) et (52) conduit à :

$$u^{2}(C_{m,j}) = \left(\frac{\partial C_{m,j}}{\partial \Delta m_{j}}\right)^{2} \times u^{2}(\Delta m_{j}) + \left(\frac{\partial C_{m,j}}{\partial Q}\right)^{2} \times u^{2}(Q) + \left(\frac{\partial C_{m,j}}{\partial t}\right)^{2} \times u^{2}(t) + \left(\frac{\partial C_{m,j}}{\partial C_{\text{Système d'acquisition}}}\right)^{2} \times u^{2}(C_{\text{Système d'acquisition}}) + \left(\frac{\partial C_{m,j}}{\partial C_{\text{Reproductibilité sur site}}}\right)^{2} \times u^{2}(C_{\text{Reproductibilité sur site}}) + \left(\frac{\partial C_{m,j}}{\partial C_{\text{Moyennage}}}\right)^{2} \times u^{2}(C_{\text{Moyennage}}) + \left(\frac{\partial C_{m,j}}{\partial C_{\text{Dispositif de prélèvement}}}\right)^{2} \times u^{2}(C_{\text{Dispositif de prélèvement}}) + \left(\frac{\partial C_{m,j}}{\partial C_{\text{Matière}}}\right)^{2} \times u^{2}(C_{\text{Matière}}) + \left(\frac{\partial C_{m,j}}{\partial C_{\text{Milieu}}}\right)^{2} \times u^{2}(C_{\text{Milieu}})$$

Le calcul des coefficients de sensibilité conduit à :

$$\frac{\partial C_{m,j}}{\partial \Delta m_j} = \frac{1}{Q \times t}$$

$$\frac{\partial C_{m,j}}{\partial Q} = \frac{-\Delta m_j}{Q^2 \times t}$$

$$\frac{\partial C_{m,j}}{\partial t} = \frac{-\Delta m_j}{Q \times t^2}$$

$$\frac{\partial C_{m,j}}{\partial C_{Reproductibilité sur site}} = \frac{\partial C_{m,j}}{\partial C_{Système d'acquisition}} = \frac{\partial C_{m,j}}{\partial C_{Moyennage}} = \frac{\partial C_{m,j}}{\partial C_{Dispositif de prélèvement}} = \frac{\partial C_{m,j}}{\partial C_{Matière}} = \frac{1}{2}$$

En tenant compte des expressions des coefficients de sensibilité, l'équation (65) est donc équivalente à :

$$u^{2}(C_{m,j}) = \left(\frac{1}{Q \times t}\right)^{2} \times u^{2}(\Delta m_{j}) + \left(\frac{-\Delta m_{j}}{Q^{2} \times t}\right)^{2} \times u^{2}(Q) + \left(\frac{-\Delta m_{j}}{Q \times t^{2}}\right)^{2} \times u^{2}(t) + u^{2}(C_{\text{Système d'acquisition}}) + u^{2}(C_{\text{Reproductibilité sur site}}) + u^{2}(C_{\text{Moyennage}}) + u^{2}(C_{Dispositif de prélèvement}) + u^{2}(C_{Matière}) + u^{2}(C_{Milieu})$$
(66)

Avec :

- $u^2(C_{m,i})$  la variance sur la concentration massique journalière de particules,
- $\Delta_{m,j}$  la masse journalière de particules collectées,
- Q le débit de prélèvement,
- t le temps de prélèvement,
- $u^2(\Delta m_j)$  la variance sur la masse journalière de particules collectées,
- $u^2(Q)$  la variance sur le débit de prélèvement,
- $u^2(t)$  la variance sur le temps de prélèvement,
- $u^2(C_{Système d'acquisition})$  la variance due au système d'acquisition,

$$u^2(C_{Reproducti bilité sur site})$$
 la variance due à la reproductibilité sur site,

- $u^2(C_{Moyennage})$  la variance due au moyennage des mesurages,
- u<sup>2</sup> (C<sub>Dispositif de prélèvement</sub>) la variance due à l'influence du dispositif de prélèvement,
- $u^2(C_{Matière})$  la variance due à l'influence de la matière,

 $- u^2(C_{Milieu})$  la variance due à l'influence du milieu.

#### 5.6.2 Pour la masse journalière de particules collectées $\Delta m_i$ (en µg)

Comme vu au chapitre 5.4.2, la variance  $u^2(\Delta m_j)$  sur la masse journalière de particules collectées est fonction de :

$$u^2(\Delta m_i) = f(K, N_1, N_2, \text{Corrections})$$

L'application de la loi de propagation des incertitudes à l'équation (53) conduit à :

$$u^{2}(\Delta m_{j}) = \left(\frac{\partial \Delta m_{j}}{\partial K}\right)^{2} \times u^{2}(K) + \left(\frac{\partial \Delta m_{j}}{\partial N_{I}}\right)^{2} \times u^{2}(N_{I}) + \left(\frac{\partial \Delta m_{j}}{\partial N_{2}}\right)^{2} \times u^{2}(N_{2}) + \left(\frac{\partial \Delta m_{j}}{\partial C_{Linéarité}}\right)^{2} \times u^{2}(C_{Linéarité}) + 2 \times \left(\frac{\partial \Delta m_{j}}{\partial N_{I}}\right) \times \left(\frac{\partial \Delta m_{j}}{\partial N_{2}}\right) \times u(N_{I}) \times u(N_{2})$$

$$(67)$$

Le calcul des coefficients de sensibilité conduit à :

$$\frac{\partial \Delta m_j}{\partial K} = -\frac{1}{K^2} Ln \left( \frac{N_1}{N_2} \right) \quad \text{et} \quad \frac{\partial \Delta m_j}{\partial N_1} = \frac{1}{KN_2} \quad \text{et} \quad \frac{\partial \Delta m_j}{\partial N_2} = \frac{-N_1}{KN_2^2} \quad \text{et} \quad \frac{\partial \Delta m_j}{\partial C_{\text{Linéarité}}} = 1$$

En tenant compte des expressions des coefficients de sensibilité, l'équation (67) est donc équivalente à :

$$u^{2}(\Delta m_{j}) = \left(\frac{-1}{\kappa^{2}}Ln\left(\frac{N_{1}}{N_{2}}\right)\right)^{2} \times u^{2}(\kappa) + \left(\frac{1}{\kappa N_{2}}\right)^{2} \times u^{2}(N_{1}) + \left(\frac{-N_{1}}{\kappa N_{2}^{2}}\right)^{2} \times u^{2}(N_{2}) + 2 \times \left(\frac{1}{\kappa N_{2}}\right) \times \left(\frac{-N_{1}}{\kappa N_{2}^{2}}\right) \times u(N_{1}) \times u(N_{2}) + u^{2}(C_{\text{Linéarité}})$$

$$(68)$$

Avec :

- $u^2(\Delta m_i)$  la variance sur la masse journalière de particules collectées,
- K le coefficient d'absorption massique (qui est une constante déterminée expérimentalement par le constructeur et propre à chaque instrument (car dépendant notamment des caractéristiques du compteur Geiger-Muller équipant l'appareil),
- $N_1$  le comptage sur le filtre vierge (test « blanc »),
- N<sub>2</sub> le comptage sur la cale étalon (test « calibration »),

- $u^2(K)$  la variance sur le coefficient d'absorption massique,
- $u^2(N_1)$  la variance sur le comptage sur le filtre vierge,
- $u^2(N_2)$  la variance sur le comptage sur la cale étalon,
- $u^2(C_{Linéarité})$  la variance de linéarité.

#### 5.7 Expression finale du résultat

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

L'incertitude élargie absolue (exprimée en  $\mu g/m^3$ ) et l'incertitude élargie relative (exprimée en % de la concentration) associée à la concentration massique journalière de particules collectées  $C_{m,j}$  sont calculées comme suit :

$$U(C_{m,j}) = k \times \sqrt{u^2(C_{m,j})} = 2 \times \sqrt{u^2(C_{m,j})}$$

$$U_{rel}(C_{m,j}) = \frac{U(C_{m,j})}{C_{m,j}} \times 100$$
(70)

Avec :

—  $U(C_{m,j})$  l'incertitude élargie absolue associée à la concentration massique journalière de particules collectées  $C_{m,i}$  (en µg/m<sup>3</sup>),

—  $u(C_{m,j})$  l'incertitude-type combinée de la concentration massique journalière de particules collectées  $C_{m,i}$  (en µg/m<sup>3</sup>),

- k le facteur d'élargissement,
- $U_{rel}(C_{m,j})$  l'incertitude élargie relative associée à la concentration massique journalière de particules  $C_{m,i}$  (en %).

Une application numérique est donnée en Annexe D.

#### 6 Exploitation des données sur site

#### 6.1 Introduction

Le calcul d'incertitude tel que présenté dans les chapitres précédents correspond à une approche « théorique ». Dans cette approche GUM, outre les composantes liées aux effets de moyennage, au dispositif de prélèvement et aux facteurs d'influence physiques et chimiques qui ne sont actuellement pas quantifiées en raison de l'absence de générateur de particules, il est difficile d'appréhender certaines composantes d'incertitude liées par exemple à la mise en œuvre du mesurage, à l'opérateur, au vieillissement des appareils pouvant conduire à l'évolution des caractéristiques de performance... Des essais d'intercomparaison peuvent permettre de donner un ordre de grandeur à la contribution des composantes citées ci-dessus, par comparaison du résultat obtenu avec l'approche GUM sans leur prise en compte dans le calcul du budget d'incertitude, au résultat obtenu lors d'essais d'intercomparaison avec une autre méthode de mesure. Toutefois, l'approche par essais sur site présente également une limite dans la mesure où le résultat est étroitement lié aux conditions d'environnement et de matrice lors des essais. Une variation limitée des paramètres d'influence pendant les essais peut conduire à une sous-estimation de l'incertitude.

La méthode consiste à faire une comparaison entre le mesurage effectué au moyen d'un appareil automatique et au moyen d'un système de mesure ayant le statut de référence (méthode gravimétrique de référence), prélevant dans des conditions identiques et sur le même site ; cette approche permet d'évaluer l'incertitude de la méthode de mesure automatique en se basant sur les écarts de mesure par rapport à la méthode de référence et sur l'incertitude du mesurage de référence.

#### 6.2 Représentativité des essais sur site

Les mesurages doivent couvrir une période suffisamment longue de manière à prendre en compte des fluctuations des paramètres météorologiques et des épisodes de pollution particulaire plus ou moins forte. De même, les sites utilisés doivent être représentatifs des conditions typiques rencontrées. Ces conditions peuvent être résumées de la façon suivante :

- Composition de l'aérosol, avec notamment des concentrations variées (faible à élevée) en composés semi-volatils, de façon à observer l'impact maximum de la perte en ce type de composés,
- Humidité de l'air et température atmosphérique variées (faible à élevée) de façon à observer l'impact maximum de ces paramètres sur la perte en composés semi-volatils durant la période de prélèvement,
- Vitesse de vent variée (faible à élevée) de façon à observer l'influence de la tête de prélèvement.

NOTE La France utilise un système de classification des stations de mesure de la qualité de l'air ambiant, basé sur le principe de respect de critères d'implantation communs. On peut supposer que cette classification assure une comparabilité entre sites appartenant à la même catégorie [6].

# 6.3 Méthode d'évaluation de l'incertitude de mesure en utilisant les résultats des essais d'intercomparaison à la méthode de référence

#### 6.3.1 Détermination de l'incertitude-type de la méthode automatique

L'évaluation de l'incertitude de mesure en utilisant les résultats d'essais d'intercomparaison à la méthode de référence s'est appuyée sur le guide « Demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods » [7]. Ce guide, élaboré par un groupe d'experts européens, a pour objectif de définir la procédure à suivre pour démontrer l'équivalence entre une technique de mesure et une méthode de référence pour tous les polluants réglementés.

Dans le cas des particules, les essais consistent à effectuer des mesurages simultanés entre deux appareils automatiques de même modèle et deux préleveurs séquentiels de référence, prélevant dans des conditions identiques et sur le même site, de telle sorte que la réponse de l'un n'influe pas sur la réponse des autres. L'essai doit être mis en œuvre sur plusieurs sites de typologie différente et dans des conditions ambiantes variées.

La démonstration d'équivalence d'une méthode candidate : ici les méthodes automatiques par TEOM, TEOM/FDMS ou jauge  $\beta$ , à une méthode de référence : la méthode gravimétrique au moyen de préleveurs séquentiels sur filtre - implique le respect, pour chacune des méthodes, de critères de dispersion intra-méthode. Elle prévoit également une évaluation de l'incertitude de la méthode candidate par rapport à la méthode de référence ; cette incertitude doit être inférieure au seuil d'incertitude fixé par la Directive européenne pour les particules.

Il s'agit d'une incertitude traduisant l'écart de la méthode candidate par rapport à la méthode de référence, en prenant en compte les erreurs aléatoires de la méthode de référence, et en supposant qu'il existe une relation linéaire entre les résultats des deux méthodes de mesure.

La relation entre la moyenne des mesurages fournie par les appareils automatiques et celle fournie par les préleveurs séquentiels de référence est décrite par une relation linéaire de la forme :

$$\boldsymbol{C}_{m,j} = \boldsymbol{a} + \boldsymbol{b} \times \boldsymbol{x}_j \tag{71}$$

Avec :

-  $C_{m,i}$  la concentration massique journalière fournie par un appareil automatique,

— a l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire orthogonale,

— b la pente de la régression linéaire orthogonale,

 $- x_i$  la concentration massique journalière fournie par le préleveur séquentiel de référence.

La somme des résidus au carré de la régression linéaire *RSS* est ensuite calculée en utilisant l'équation suivante :

$$RSS = \sum_{j=1}^{n} (C_{m,j} - a - b \times x_j)^2$$
(72)

Avec :

- RSS la somme des résidus au carré de la régression linéaire,

- $C_{m.i}$  la concentration massique journalière fournie par un appareil automatique,
- a l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire,
- *b* la pente de la régression linéaire,

 $- x_i$  la concentration massique journalière fournie par le préleveur séquentiel de référence.

L'incertitude-type sur la méthode automatique de mesure des concentrations en particules est évaluée par l'équation suivante :

$$u^{2}(C_{m,j}) = \frac{RSS}{(n-2)} - u^{2}(x_{j}) + [a + (b-1) \times x_{j}]^{2}$$
(73)

Avec :

- $u(C_{m,j})$  l'incertitude-type sur la méthode automatique de mesure des concentrations en particules (microbalance ou jauge  $\beta$ ),
- RSS la somme des résidus au carré de la régression,
- $u(x_j)$  l'incertitude-type de la méthode de référence (préleveur séquentiel de référence), dont l'expression est donnée par l'équation (74),
- *a* l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire,
- b la pente de la régression linéaire,

—  $x_j$  les concentrations massiques journalières fournies par l'appareil automatique (microbalance ou jauge β).

L'incertitude-type de la méthode de référence (préleveur séquentiel de référence) peut être estimée en considérant qu'elle est égale à la valeur de la répétabilité intra-méthode  $u_{bs}$ , soit :

$$u(x_{j}) = u_{bs} = \sqrt{\frac{\sum (x_{j,1} - x_{j,2})^{2}}{2n}}$$
(74)

Avec :

- $u(x_j)$  l'incertitude-type de la méthode de référence (préleveur séquentiel de référence) (en  $\mu$ g/m<sup>3</sup>),
- $u_{bs}$  l'incertitude-type de répétabilité intra-méthode (en  $\mu g/m^3$ ),
- $x_{j,1}$  et  $x_{j,2}$  les résultats de deux mesurages journaliers réalisés en parallèle avec la méthode de référence (en µg/m<sup>3</sup>),
- *n* le nombre de prélèvements journaliers réalisés.

#### 6.3.2 Expression finale du résultat

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

L'incertitude élargie absolue (exprimée en  $\mu g/m^3$ ) et l'incertitude élargie relative (exprimée en % de la concentration) associée à la concentration massique journalière de particules collectées  $C_{m,j}$  sont calculées comme suit :

$$U(C_{m,j}) = k \times \sqrt{u^2(C_{m,j})} = 2 \times \sqrt{u^2(C_{m,j})}$$
(75)

$$U_{rel}(C_{m,j}) = \frac{U(C_{m,j})}{C_{m,j}} \times 100$$
 (76)

Avec :

—  $U(C_{m,j})$  l'incertitude élargie absolue associée à la concentration massique journalière de particules collectées  $C_{m,j}$  (en µg/m<sup>3</sup>),

— k le facteur d'élargissement,

—  $u(C_{m,j})$  l'incertitude-type combinée de la concentration massique journalière de particules collectées  $C_{m,i}$  (en µg/m<sup>3</sup>),

—  $U_{rel}(C_{m,j})$  l'incertitude élargie relative associée à la concentration massique journalière de particules  $C_{m,j}$  (en %).

La réglementation en vigueur fixe un objectif de qualité des données de 25% (exprimé en terme d'incertitude relative à un niveau de confiance de 95%) à respecter dans la plage de la valeur limite

appropriée en  $PM_{10}$  et en  $PM_{2,5}$  (respectivement 50 µg/m<sup>3</sup> en valeur journalière pour les  $PM_{10}$  et 25 µg/m<sup>3</sup> en valeur annuelle pour les  $PM_{2,5}$ ).

# 6.4 Exemples d'application du guide pour la détermination de l'incertitude de méthodes automatiques par comparaison à la méthode de référence

Le guide a été appliqué pour comparer les mesurages :

- par microbalance à variation de fréquence (TEOM),
- par microbalance à variation de fréquence associée à un module FDMS (TEOM-FDMS),
- par jauge par absorption de rayonnement  $\beta$  avec module de correction,

aux mesurages de référence par gravimétrie.

Deux campagnes de comparaison ont été effectuées en France : en 2005 à Bobigny et en 2006 à Marseille. Lors de ces campagnes, les appareils suivants ont été testés :

- deux dispositifs de mesure gravimétrique de référence pour PM<sub>10</sub> et pour PM<sub>2,5</sub> servant de mesurage de référence et auxquels les autres dispositifs de mesure ont été comparés,
- deux microbalances à variation de fréquence (TEOM) pour PM<sub>10</sub> et pour PM<sub>2,5</sub> à Bobigny et deux microbalances pour les PM<sub>10</sub> à Marseille,
- deux microbalances à variation de fréquence associées à un module FDMS pour PM<sub>10</sub> et pour PM<sub>2,5</sub>,
- deux jauges MP101M-RST par absorption de rayonnement β pour PM<sub>10</sub>.

Il a également été réalisé avec les jauges radiométriques  $\beta$ , une campagne à Aarschot (Belgique) en collaboration avec des organismes belges de mesurage de la qualité de l'air, et une campagne à Monterotondo (Italie) à la demande du fabricant de l'appareil. Cette campagne a été mise en œuvre par le Laboratoire National de Référence dans le domaine de la qualité de l'air en Italie (Consiglio Nazionale delle Ricerche, Instituto sull'Inquinamento Atmosferico). Pour ces deux campagnes, il a été utilisé des appareils de référence de modèles différents de ceux mis en œuvre pour les campagnes de Bobigny et de Marseille.

Les campagnes d'intercomparaison des microbalances à variation de fréquence associées à un module FDMS et des jauges radiométriques par absorption de rayonnement  $\beta$  font l'objet de rapports [4], [8], [9].

Des campagnes similaires ont été menées en Angleterre [10] sur 4 sites, en hiver et en été. Sept dispositifs de mesure ont fait l'objet de la mise en application du « guide équivalence », dont :

- une microbalance à variation de fréquence (TEOM) pour PM<sub>10</sub>,
- une microbalance à variation de fréquence associée à un module FDMS (TEOM/FDMS) pour les PM<sub>10</sub> et le même dispositif pour PM<sub>2,5</sub>,
- une jauge par absorption de rayonnement  $\beta$  (OPSIS modèle SM200) pour PM<sub>10</sub>.

Les valeurs d'incertitude élargie relatives estimées lors des 8 campagnes de mesure pour ces dispositifs sont données en parallèle aux résultats obtenus en France.

## 6.4.1 Evaluation de l'incertitude du mesurage par microbalance à variation de fréquence par comparaison à la méthode gravimétrique de référence

#### 6.4.1.1 Campagnes d'intercomparaison menées par la France

Pour les campagnes menées en France, il est à noter que dans le cas de la microbalance à variation de fréquence, le guide n'a pas été appliqué en tout point, car un seul dispositif de mesure par microbalance à variation de fréquence a été mis en place. Les valeurs mesurées ont donc été prises

en compte comme si elles correspondaient à la moyenne des couples de mesurages de 2 dispositifs de mesure.

Dans le tableau 4 qui suit sont récapitulées les incertitudes élargies absolues et relatives obtenues au niveau de la valeur limite journalière lors des deux campagnes de mesure, à Bobigny et à Marseille **pour PM**<sub>10</sub>. Le tableau 4 synthétise les résultats obtenus à Bobigny **pour PM**<sub>2.5</sub>.

Le guide indique que les données doivent être telles que :

- La pente ne doit pas être significativement différente de 1 c'est à dire :  $|b 1| \le 2 \times u(b)$
- L'ordonnée à l'origine ne doit pas être significativement différente de 0 c'est à dire :  $|a| \le 2 \times u(a)$

Avec :

- a l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire orthogonale,
- u(a) l'incertitude-type associée à l'ordonnée à l'origine de la régression,
- *b* la pente de la régression linéaire orthogonale,
- *u(b)* l'incertitude-type associée à la pente de la régression.

Si ce n'est pas le cas, des corrections doivent être apportées sur la pente et/ou sur l'ordonnée à l'origine. Il a été appliqué une correction sur la pente seule, puis une correction sur la pente et sur l'ordonnée à l'origine afin de voir l'impact de ces corrections sur les valeurs des incertitudes.

### <u>**Tableau 4 :**</u> Incertitudes élargies du mesurage des PM<sub>10</sub> par TEOM estimées lors des campagnes menées à Bobigny et Marseille (au niveau de concentration 50 µg/m<sup>3</sup>)

	Campagne à Bobigny				Campagne à Marseille					
	U <sub>c</sub> (C <sub>m,j</sub> ) μg/m <sup>3</sup>	U <sub>rel</sub> (C <sub>m,j</sub> ) %	Conc. Moy µg/m <sup>3</sup>	Conc. Max µg/m <sup>3</sup>	Conc. Min µg/m <sup>3</sup>	U <sub>c</sub> (C <sub>m,j</sub> ) μg/m <sup>3</sup>	U <sub>rel</sub> (C <sub>m,j</sub> ) %	Conc. Moy µg/m <sup>3</sup>	Conc. Max µg/m <sup>3</sup>	Conc. Min µg/m <sup>3</sup>
Sans correction	40,6	81,0				23,7	47,5			
Correction sur la pente	13,8	27,2	22.4	55.6	4.7	12,0	24,0	23.8	50.6	4.3
Correction sur la pente et sur l'ordonnée à l'origine	12,6	25,0	., .	, -	,-	11,4	22,9		, -	,-

**Tableau 5 :** Incertitudes élargies du mesurage des PM<sub>2,5</sub> par TEOM estimées lors de la campagne menée à Bobigny (au niveau de concentration 25 µg/m<sup>3</sup>)

	U <sub>c</sub> (C <sub>m,i</sub> ) µg/m <sup>3</sup>	U <sub>rel</sub> (C <sub>m,i</sub> ) %	Conc. Moy µg/m <sup>3</sup>	Conc. Max µg/m <sup>3</sup>	Conc. Min µg/m <sup>3</sup>
Sans correction	21,2	84,5			
Correction sur la pente	14,0	56,3	14.1	36.4	1.8
Correction sur la pente et sur l'ordonnée à l'origine	10,0	39,8	, .	,-	.,_

Pour les particules  $PM_{10}$ , sans correction de pente et d'ordonnée à l'origine de la régression, l'incertitude élargie relative au niveau de la valeur limite journalière est bien supérieure au seuil réglementaire fixé à 25% à 50 µg/m<sup>3</sup>, pour les deux campagnes de mesure.
Dans le cas de la campagne à Marseille, l'incertitude élargie relative est toutefois moins élevée que pour la campagne à Bobigny. Cela s'explique par le fait que l'incertitude de la méthode automatique est liée aux écarts entre la méthode automatique et la méthode de référence dépendant des conditions des sites. Or, à Bobigny, ces écarts étaient plus importants en raison probablement de conditions environnementales différentes.

Les corrections de l'ordonnée à l'origine et de la pente de l'équation de la régression linéaire, diminuent nettement les incertitudes élargies relatives et permettent de respecter le critère d'incertitude réglementaire. La limite de ces corrections est que les écarts entre méthode automatique et méthode de référence dépendent des conditions environnementales et notamment de la fraction volatile des particules, comme en témoignent les écarts d'incertitude entre les deux campagnes avant corrections. Ces corrections ne peuvent donc pas être appliquées à tous les sites et quelles que soient les conditions environnementales.

Pour les particules  $PM_{2,5}$ , l'incertitude élargie relative au niveau de concentration 25  $\mu$ g/m<sup>3</sup> est du même ordre de grandeur que celle obtenue pour les  $PM_{10}$  à 50  $\mu$ g/m<sup>3</sup>.

### 6.4.1.2 Campagnes d'intercomparaison menées par l'Angleterre

Les incertitudes élargies obtenues lors des 8 campagnes de mesure avec les TEOM PM<sub>10</sub> sont présentées dans le tableau 6. Les incertitudes ont été calculées sans puis avec une correction sur la pente et l'ordonnée à l'origine, comme défini dans le guide « Demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods » [7].

	U <sub>rel</sub> (C <sub>m,j</sub> ) en %			
	PM <sub>10</sub> - Données non corrigées	PM <sub>10</sub> - Données corrigées		
Site 1 : Birmingham – campagne d'hiver	76,3	20,8		
Site 1 : Birmingham – campagne d'été	85,5	34,7		
Site 2 : Teddington – campagne d'hiver	71,9	21,6		
Site 2 : Teddington – campagne d'été	81,6	30,5		
Site 3 : Bristol – campagne d'été	52,6	30,6		
Site 3 : Bristol – campagne d'hiver	53,5	36,8		
Site 4 : East Kilbride – campagne d'été	41,1	50,6		
Site 4 : East Kilbride – campagne d'hiver	54,8	38,7		

**<u>Tableau 6</u>**: Incertitudes élargies du mesurage des PM<sub>10</sub> par TEOM estimées lors des campagnes menées en Angleterre

Les résultats sont similaires à ceux obtenus en France avec une incertitude élargie au niveau de la valeur limite journalière bien supérieure à 25%, et une baisse de cette incertitude lorsqu'il est effectué une correction sur la pente et l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire. Mais, même avec la correction, l'incertitude reste supérieure au critère de performance exigé par la réglementation pour la plupart des campagnes de mesure.

### 6.4.1.3 Comparaison de l'incertitude élargie relative à celle calculée par l'approche GUM

L'incertitude élargie relative estimée par comparaison avec la méthode gravimétrique de référence est beaucoup plus élevée que celle évaluée par application du GUM en annexe B. Ce qui montre que dans les paramètres d'influence de la méthode de mesure qui ne peuvent pas être quantifiés par l'approche GUM, certains ont un impact important sur le résultat de mesure.

C'est le cas de la sous-estimation des concentrations mesurées par le TEOM du fait de la non prise en compte des particules volatiles.

# 6.4.2 Evaluation de l'incertitude du mesurage par microbalance à variation de fréquence associée à un module FDMS, par comparaison à la méthode gravimétrique de référence

#### 6.4.2.1 Campagnes d'intercomparaison menées par la France

Les valeurs des incertitudes évaluées pour  $PM_{10}$  au niveau 50 µg/m<sup>3</sup> et pour  $PM_{2,5}$  au niveau 25 µg/m<sup>3</sup> sont synthétisées dans le tableau 7 ci-dessous.

	Campag	Campagne à Marseille								
U <sub>c</sub> (C <sub>m,i</sub> )	U <sub>rel</sub> (C <sub>m,i</sub> )	Conc.	Conc.	Conc.	U <sub>c</sub> (C <sub>m,i</sub> )	U <sub>rel</sub> (C <sub>m,j</sub> )	Conc.	Conc.	Conc	
µg/m³	%	Moy	Max	Min	µg/m³	%	Moy	Max	Min	
		µg/m³	µg/m³	µg/m³			µg/m³	µg/m³	µg/m	

8,3

2,3

6.8

4,8

13.6

19,0

61.6

55,2

3.2

2,5

27,2

19,2

<u>**Tableau 7 :**</u> Incertitudes du mesurage des PM<sub>10</sub> et des PM<sub>2,5</sub> par TEOM-FDMS estimées lors des campagnes menées à Bobigny et Marseille

#### 6.4.2.2 Campagnes d'intercomparaison menées par l'Angleterre

34.6

25,4

79,9

64,4

 $PM_{10}$ 

PM<sub>2.5</sub>

9,0

4,2

17,9

16,7

<u>**Tableau 8 :**</u> Incertitudes du mesurage des PM<sub>10</sub> et des PM<sub>2,5</sub> par TEOM-FDMS estimées lors des campagnes menées en Angleterre

	U <sub>rel</sub> (C <sub>m,j</sub> ) en %		
	PM <sub>10</sub>	PM <sub>2,5</sub>	
Site 1 : Birmingham – campagne d'hiver	6,4	28,6	
Site 1 : Birmingham – campagne d'été	17,0	12,5	
Site 2 : Teddington – campagne d'hiver	10,6	22,6	
Site 2 : Teddington – campagne d'été	15,7	17,3	
Site 3 : Bristol – campagne d'été	18,8	15,5	
Site 3 : Bristol – campagne d'hiver	10,6	19,5	
Site 4 : East Kilbride – campagne d'été	12,2	14,1	
Site 4 : East Kilbride – campagne d'hiver	18,5	33,2	

Les campagnes menées en France ont conduit à une incertitude élargie relative inférieure à 20% pour les  $PM_{10}$  à 50 µg/m<sup>3</sup> et pour les  $PM_{2,5}$  à 25 µg/m<sup>3</sup>.

Les résultats en Angleterre sont similaires, excepté pour deux campagnes pour les PM<sub>2,5</sub> qui sont de l'ordre de 30%. La méthode a quand même été considérée comme équivalente après analyse des données [10].

### 6.4.2.3 Comparaison de l'incertitude élargie relative à celle calculée par l'approche GUM

L'incertitude élargie relative estimée par comparaison avec la méthode gravimétrique de référence est du même ordre de grandeur que celle évaluée par application du GUM en annexe C, ce qui laisse supposer que les paramètres non quantifiés dans l'approche GUM n'ont pas une influence prépondérante.

# 6.4.3 Evaluation de l'incertitude du mesurage par jauge radiométrique par absorption de rayonnement $\beta$ , par comparaison à la méthode gravimétrique de référence

### 6.4.3.1 Campagnes d'intercomparaison menées par la France

Les valeurs d'incertitude élargie relative évaluées pour l'appareil MP101M-RST sont données dans le tableau 9.

	U <sub>rel</sub> (C <sub>m,j</sub> ) en %	Conc. Moy µg/m³	Conc. Max µg/m <sup>3</sup>	Conc. Min µg/m <sup>3</sup>
Bobigny	13,2	35,0	77,5	6,0
Marseille	13,2	26,0	58,0	3,5
Aarschot (Belgique)	13,8	21,5	59,5	8,0
Monterotondo (Italie)	12,8	37,4	92,4	11,4

## <u>**Tableau 9 :**</u> Incertitudes du mesurage des $PM_{10}$ par jauge $\beta$ « MP101M-RST » estimées lors des campagnes menées par la France

Pour les différentes conditions ambiantes et de matrice rencontrées au cours des 4 campagnes de mesure, l'incertitude élargie relative est comprise entre 12,8 et 13,8% à une concentration en  $PM_{10}$  de 50 µg/m<sup>3</sup>.

## 6.4.3.2 Campagnes d'intercomparaison menées par l'Angleterre

Les tests de comparaison à la méthode de référence ont été réalisés avec l'appareil SM200  $\beta$  d'OPSIS.

Les valeurs d'incertitude élargie relative sont données dans le tableau 10.

<b>Tableau 10 :</b> Incertitudes du mesurage des PM <sub>10</sub> par jauge $\beta$ « SM200 $\beta$	»
estimées lors des campagnes menées par l'Angleterre	

	$U_{\text{rel}}(C_{\text{m,j}})$ en %
Site 1 : Birmingham – campagne d'été	15,9
Site 2 : Teddington – campagne d'été	11,5
Site 3 : Bristol – campagne d'été	15,4
Site 3 : Bristol – campagne d'hiver	20,7
Site 4 : East Kilbride – campagne d'été	36,3
Site 4 : East Kilbride – campagne d'hiver	16,1

L'incertitude élargie relative avec l'appareil SM200  $\beta$  d'OPSIS est sensiblement plus élevée que celle obtenue avec l'appareil MP101M-RST, liée probablement en partie à une conception différente des deux autres appareils. Elle est comprise entre 11,6 et 20,7% si l'on écarte la campagne d'été à East Kilbride pour laquelle le résultat s'explique par des dysfonctionnements d'appareil. La méthode est donc considérée comme équivalente après analyse des données [10].

Comparaison de l'incertitude élargie relative à celle calculée par l'approche GUM

En annexe D, l'application numérique de l'approche GUM pour un appareil MP101M-RST conduit à une incertitude élargie de 20% au niveau de concentration. Ce résultat est tout à fait cohérent avec l'incertitude élargie relative déterminée par les essais d'intercomparaison sur site, ce qui laisse supposer que les paramètres non quantifiés n'ont pas une influence prépondérante.

## Annexe A Estimation de la dérive de la masse du filtre étalon entre 2 étalonnages

Le LCSQA-EMD détermine la masse de filtres étalons et les met à disposition des utilisateurs de microbalances à variation de fréquence pour qu'ils puissent vérifier les constantes d'étalonnage de leurs appareils : chaque filtre étalon est utilisé et donc pesé plusieurs fois.

Les écarts relatifs entre 2 pesées successives ont été calculés pour chaque filtre : 268 écarts relatifs ont été déterminés pour des masses de filtres étalons comprises entre 60 mg à 110 mg.

Ces écarts relatifs ont été ensuite classés : les pourcentages des écarts relatifs se trouvant dans chaque classe ont été calculés. La distribution de ces écarts relatifs est représentée sur la figure ciaprès.





Cette figure montre un écart relatif maximal de 0,25 % entre 2 déterminations de masse pour les filtres étalons ayant des masses comprises entre 60mg à 110 mg.

Cette distribution ayant la forme d'une loi normale, l'incertitude-type due à la dérive de la masse du filtre étalon entre 2 étalonnages s'obtient par la formule suivante :

$$u_{\text{dérive}}(m_{\text{Filtre étalon}}) = \frac{0,25}{3} = 8,33.10^{-2} \%$$

## Annexe B Application numérique – TEOM

Un exemple de calcul de l'incertitude associée au mesurage de la concentration massique des particules en utilisant une microbalance à variation de fréquence est présenté ci-après.

Les calculs sont basés :

- sur des données issues d'essais réalisés par le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA),
- pour certains paramètres, sur les valeurs ou préconisations fournies par le constructeur.

Le tableau suivant donne des valeurs d'écarts-types de reproductibilité calculés à partir des données horaires des « concentrations en particules non volatiles » mesurées par les TEOM (cf. chapitre 2.1) mis en place pour les campagnes de démonstration de l'équivalence (cf. chapitre 6.4).

	Campagne de Bobigny	Campagne de Marseille
Concentration moyenne mesurée (en µg/m <sup>3</sup> )	29,6	26,5
Nombre de couples de données	1055	1452
Ecart-type de reproductibilité (en µg/m <sup>3</sup> )	1,7	1,9
Ecart-type relatif de reproductibilité (en % de la concentration moyenne)	5,7	7,2

#### Tableau 11 : Ecarts-types de reproductibilité pour le TEOM

# Estimation de l'incertitude-type composée sur la masse horaire de particules prélevées Pour le TEOM

Masse horaire de particules  $\Delta m_{H}$ 7.13 µg Grandeur Contributions à u(X<sub>i</sub>) Туре Coefficient d'entrée X<sub>i</sub> du u(Xi) |u(Xi).Ci| Valeur ayant servi à Loi de Valeur de X Mode opératoire suivi de sensibilité caractéristiques de Source d'incertitudecalculer u(Xi) distribution modèle performance |Ci| type mathématique Essais LNE Répétabilité de la Répétabilité déterminée à partir (Rapport réquence d'oscillation de % de la f<sub>2</sub> 223.884372 0.10 de 3 pesées successives de А 0.22 -2.39E-03 -5.35E-04 la micro-balance après LNE/LCSQA de fréquence filtres étalons par le TEOM collection de particules Juillet 1998) Répétabilité de la Essais LNE fréquence d'oscillation Répétabilité déterminée à partir % de la (Rapport f<sub>1</sub> 223.88736 initiale de la micro-0.10 de 3 pesées successives de 0.22 2.39E-03 5.34E-04 А fréquence LNE/LCSQA de balance avant collection filtres étalons par le TEOM Juillet 1998) de particules  $K_0$ 13396 Constante d'étalonnage -------Essais LNE Essais de linéarité réalisés avec (Rapport CLinéarité 0 Ecart de linéarité 3.00 % de la masse А 1.24E-07 1 1.24E-07 -LNE/LCSQA de des dépôts de NaCl Décembre 2002) Covariance -5.71E-07

VARIANCE $u^2 (\Delta m_H)$ 1.55E-14 $g^2$ INCERTITUDE-TYPE COMPOSEE $u(\Delta m_H)$ 0.12 $\mu g$ 

Tableau 12 : Exemple d'application numérique pour le TEOM

#### Estimation de l'incertitude élargie sur la concentration massique horaire de particules Pour le TEOM

39.6 µg/m³

Grandeur d'entrée X <sub>i</sub> du modèle mathématique	Valeur de X <sub>i</sub>	Contributions à u(X,) : caractéristiques de performance		ant servi à er u(Xi)	Mode opératoire suivi	Source	Type d'incertitude- type
∆m <sub>H</sub>	7.13	Masse horaire de particules prélevées	0.12	hð	-	Tableau m <sub>H</sub>	-
t	3600	Temps de prélèvement	2	s	-	Estimation de l'incertitude	В
Q	5.00E-02	Débit de prélèvement	5	%	Données constructeur		в

d'entrée X <sub>i</sub> du modèle mathématique	Valeur de X <sub>i</sub>	caractéristiques de performance	Valeur calo	ayant servi à culer u(Xi)	Mode opératoire suivi	Source	d'incertitude- type	Loi de distribution	u(Xi)	de sensibilité  Ci	u(Xi).Ci	l'incertitude-type sur C <sub>m,QH</sub> (en %)
Δm <sub>H</sub>	7.13	Masse horaire de particules prélevées	0.12	μġ	-	Tableau m <sub>H</sub>	-	-	0.12	5.56E-03	6.91E-04	0.00
t	3600	Temps de prélèvement	2	S	-	Estimation de l'incertitude	В	Uniforme	0.58	-1.10E-05	-6.36E-06	0.00
Q	5.00E-02	Débit de prélèvement	5	%	Données constructeur		В	Uniforme	2.89E-02	-7.93E-01	-2.29E-02	0.01
C <sub>Système d'acquisition</sub>	0	Etalonnage du système d'acquisition ou EMT	1	µg/m³	-	Estimation de	в	Uniforme	0.577	1	5.77E-01	3.93
		Répétabilité du système d'acquisition										
C <sub>Reproductibilité</sub> sur site	0	Ecart entre les réponses fournies par 2 analyseurs identiques sur site	7.20	% de la conc.	Essai sur site : écart entre les valeurs mesurées par 2 analyseurs de même modèle mesurant au même point	Essais réalisés lors de la démonstration d'équivalence	A	-	2.85	1	2.85	96.06
C <sub>Moyennage</sub>	0	Erreur de moyennage	-	% de la conc.	Essai en laboratoire qui consiste à comparer la réponse de l'appareil selon que la concentration de particules est constante ou varie en échelons	-	Non évaluable pour l'instant					
C <sub>Dispositi</sub> f de prélèvement	0	Adsorption dans le système de prélèvement	-	% de la conc.	Injection d'une concentration connue de particules avec et sans système de prélèvement	-	Non évaluable pour l'instant					
Facteurs d'influence	0	Sensiblité de l'appareil aux facteurs d'influence	-	% de la conc.	Influence de la température environnante, de la tension d'alimentation, des interférents ; Influence de la pression, de la température et de l'hygrométrie du gaz	-	Non évaluable pour l'instant					

VARIANCE u <sup>2</sup> (C <sub>m,H,t</sub> )	8.48
INCERTITUDE-TYPE COMPOSEE u(C <sub>m,H,t</sub> )	2.91
INCERTITUDE ELARGIE U(C <sub>m,H,I</sub> )	5.8
INCERTITUDE ELARGIE RELATIVE U(Cm.H.t)	14.7

Concentration massique horaire de particules C<sub>m,H,t</sub> :

Tableau 12 (suite) : Exemple d'application numérique pour le TEOM

µg/m³ µg/m³ %

## Annexe C Application numérique - TEOM-FDMS

Un exemple de calcul de l'incertitude associée au mesurage de la concentration massique des particules en utilisant une microbalance à variation de fréquence associée à un module FDMS est présenté ci-après.

Les calculs sont basés :

- sur des données issues d'essais réalisés par le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA),
- pour certains paramètres, sur les valeurs ou préconisations fournies par le constructeur.

Le tableau suivant donne des valeurs d'écarts-types de reproductibilité calculés à partir des données horaires de « concentrations massiques » mesurées par les TEOM-FDMS (cf. chapitre 3.1) mis en place pour les campagnes de démonstration de l'équivalence (cf. chapitre 6.4).

	Campagne de Bobigny	Campagne de Marseille
Concentration moyenne mesurée (en µg/m <sup>3</sup> )	34,4	29,6
Nombre de couples de données	1055	1452
Ecart-type de reproductibilité (en µg/m <sup>3</sup> )	2,4	2,2
Ecart-type relatif de reproductibilité (en % de la concentration moyenne)	6,6	7,3

#### Tableau 13 : Ecarts-types de reproductibilité pour le TEOM-FDMS

## Estimation de l'incertitude-type composée sur la masse horaire de particules prélevées Pour le TEOM-FDMS

Masse horaire de particules  $\Delta m_H$  7.13 µg

Grandeur d'entrée X <sub>i</sub> du modèle mathématique	Valeur de X <sub>i</sub>	Contributions à u(X <sub>i</sub> ) : caractéristiques de performance	Valeur ayant servi à calculer u(Xi)	Mode opératoire suivi	Source	Type d'incertitude- type	Loi de distribution	u(Xi)	Coefficient de sensibilité  Ci	u(Xi).Ci
f <sub>2</sub>	223.884372	Répétabilité de la fréquence d'oscillation de la micro-balance après collection de particules	0.10 % de la fréquence	Répétabilité déterminée à partir de 3 pesées successives de filtres étalons par le TEOM	Essais LNE (Rapport LNE/LCSQA de Juillet 1998)	A	-	0.22	-2.39E-03	-5.35E-04
f <sub>1</sub>	223.88736	Répétabilité de la fréquence d'oscillation initiale de la micro- balance avant collection de particules	0.10 % de la fréquence	Répétabilité déterminée à partir de 3 pesées successives de filtres étalons par le TEOM	Essais LNE (Rapport LNE/LCSQA de Juillet 1998)	A	-	0.22	2.39E-03	5.34E-04
Ko	13396	Constante d'étalonnage	-			-	-	-	-	-
C <sub>Linéarité</sub>	0	Ecart de linéarité	3.00 % de la masse	Essais de linéarité réalisés avec des dépôts de NaCl	Essais LNE (Rapport LNE/LCSQA de Décembre 2002)	A	-	1.24E-07	1	1.24E-07
									Covariance	-5.71E-07

VARIANCE	u² (∆m <sub>H</sub> )		1.55E-14	g²
INCERTITUDE	-TYPE COMPOSEE	и(Δm <sub>н</sub> )	0.12	μg

Tableau 14 : Exemple d'application numérique pour le TEOM-FDMS

## Estimation de l'incertitude élargie sur la concentration massique horaire de particules Pour le TEOM-FDMS

#### Concentration massique horaire de particules $C_{m,H,t}$ :

39.6 µg/m<sup>3</sup>

Grandeur d'entrée X, du modèle mathématique	Valeur de X <sub>i</sub>	Contributions à u(X,) : caractéristiques de performance	Valeur ayant servi à calculer u(Xi)		Mode opératoire suivi	Source	Type d'incertitude- type	Loi de distribution	u(Xi)	Coefficient de sensibilité  Ci	u(Xi).Ci	Contribution à l'incertitude-type sur C <sub>m,QH</sub> (en %)
∆m <sub>H</sub>	7.13	Masse horaire de particules prélevées	0.12 µ	g	-	Tableau m <sub>H</sub>	-	-	0.12	5.56E-03	6.91E-04	0.00
t	3600	Temps de prélèvement	2 :	5	-	Estimation de l'incertitude	В	Uniforme	0.58	-1.10E-05	-6.36E-06	0.00
Q	5.00E-02	Débit de prélèvement	5 %	6	Données constru	ucteur	В	Uniforme	2.89E-02	-7.93E-01	-2.29E-02	0.01
C <sub>Système</sub> d'acquisition	0	Etalonnage du système d'acquisition ou EMT Répétabilité du système d'acquisition	1 µg	m³		Estimation de l'incertitude	В	Uniforme	0.577	1	5.77E-01	3.83
C <sub>Reproductibilité</sub> sur site	0	Ecart entre les réponses fournies par 2 analyseurs identiques sur site	7.30 % de la	a conc.	Essai sur site : écart entre les valeurs mesurées par 2 analyseurs de même modèle mesurant au même point	Essais réalisés lors de la démonstration d'équivalence	A	-	2.89	1	2.89	96.16
C <sub>Moyennage</sub>	0	Erreur de moyennage	- % de l	a conc.	Essai en laboratoire qui consiste à comparer la réponse de l'appareil selon que la concentration de particules est constante ou varie en échelons	-			Non évalua	ble pour l'instant	t	
C <sub>Dispositif</sub> de prélèvement	0	Adsorption dans le système de prélèvement	- % de la	a conc.	Injection d'une concentration connue de particules avec et sans système de prélèvement	oncentration Jules avec et - Non évaluable pour l'instant prélèvement						
Facteurs d'influence	0	Sensiblité de l'appareil aux facteurs d'influence	- % de la	a conc.	Influence de la température environnante, de la tension l'alimentation, des interférents ; Influence de la pression, de la empérature et de l'hygrométrie du gaz		ble pour l'instant	1				
VARIANCE u <sup>2</sup> (0	C <sub>m,H,t</sub> )		8.	70								

VARIANCE u <sup>2</sup> (C <sub>m,H,t</sub> )	8.70	
INCERTITUDE-TYPE COMPOSEE u(Cm,H,t)	2.95	µg/m³
INCERTITUDE ELARGIE U(C <sub>m,H,t</sub> )	5.9	µg/m³
INCERTITUDE ELARGIE RELATIVE U(C <sub>m,H,t</sub> )	14.9	%

Tableau 14 (suite) : Exemple d'application numérique pour le TEOM-FDMS

## Annexe D Application numérique – Concentration massique journalière ajustée de particules

Des mesures de concentrations de particules ont été réalisées par un TEOM et par un TEOM-FDMS dans une station de référence de type urbaine durant une journée (de 1h à 0h). Pour chaque temps t, les écarts entre les mesures du TEOM et celles du TEOM-FDMS dans la station de référence ont été calculés.

En parallèle, des mesures de concentrations de particules ont été effectuées avec un TEOM dans une station de mesure. Pour chaque temps t, ces mesures ont été ajustées en utilisant les écarts obtenus dans la station de référence.

La concentration massique journalière ajustée a été ensuite calculée pour la station de mesure en moyennant les 24 mesures ajustées.

L'exemple de calcul présenté ci-après déroule le calcul de l'incertitude associée à cette concentration massique journalière ajustée de particules.

Les calculs sont basés :

- sur des données issues d'essais réalisés par les AASQA,
- pour certains paramètres, sur les valeurs ou préconisations fournies par le constructeur.

## D.1 Au niveau de la station de référence pour l'ajustement des données

Comme indiqué au chapitre 4, la première étape consiste à estimer les variances sur les concentrations massiques horaires de particules mesurées par le TEOM et par le TEOM-FDMS dans la station de référence.

Ces variances sont estimées en suivant la procédure décrite dans les chapitres 2 et 3 : des exemples d'applications numériques sont fournis en annexes B et C.

Les concentrations massiques horaires de particules mesurées par le TEOM et par le TEOM-FDMS sur la journée dans la station de référence ainsi que les variances associées sont reportées dans les tableaux ci-après.

FDMS	C <sub>m,H,t</sub>	u <sup>2</sup> (C <sub>m,H,t</sub> )	C <sub>m,H,t-15'</sub>	u <sup>2</sup> (C <sub>m,H,t-15'</sub> )	C <sub>m,H,t-30'</sub>	u <sup>2</sup> (C <sub>m,H,t-30'</sub> )	C <sub>m,H,t-45'</sub>	u <sup>2</sup> (C <sub>m,H,t-45'</sub> )	C <sub>m,H,t-60'</sub>	u <sup>2</sup> (C <sub>m,H,t-60'</sub> )
01:00	51	13,861	50	13,323	50	13,323	49	12,795	49	12,795
02:00	49	12,795	50	13,323	50	13,323	51	13,861	51	13,861
03:00	46	11,276	46	11,276	47	11,772	48	12,278	49	12,795
04:00	44	10,317	45	10,791	46	11,276	46	11,276	46	11,276
05:00	44	10,317	43	9,853	43	9,853	44	10,317	44	10,317
06:00	49	12,795	47	11,772	46	11,276	45	10,791	44	10,317
07:00	58	17,927	56	16,712	53	14,969	51	13,861	49	12,795
08:00	65	22,515	63	21,151	62	20,485	60	19,184	58	17,927
09:00	71	26,863	70	26,112	68	24,641	66	23,213	65	22,515
10:00	71	26,863	71	26,863	71	26,863	71	26,863	71	26,863
11:00	71	26,863	72	27,626	72	27,626	71	26,863	71	26,863
12:00	63	21,151	65	22,515	68	24,641	70	26,112	71	26,863
13:00	61	19,829	61	19,829	61	19,829	61	19,829	63	21,151
14:00	54	15,539	56	16,712	57	17,314	59	18,550	61	19,829
15:00	54	15,539	53	14,969	53	14,969	54	15,539	54	15,539
16:00	54	15,539	54	15,539	54	15,539	54	15,539	54	15,539
17:00	54	15,539	54	15,539	54	15,539	53	14,969	54	15,539
18:00	52	14,410	52	14,410	52	14,410	53	14,969	54	15,539
19:00	61	19,829	59	18,550	56	16,712	54	15,539	52	14,410
20:00	58	17,927	59	18,550	61	19,829	62	20,485	61	19,829
21:00	53	14,969	55	16,120	56	16,712	57	17,314	58	17,927
22:00	50	13,323	50	13,323	51	13,861	52	14,410	53	14,969
23:00	44	10,317	46	11,276	48	12,278	49	12,795	50	13,323
00:00	43	9,853	42	9,400	42	9,400	43	9,853	44	10,317

Tableau 15 : Concentrations massiques horaires de particules mesurées par le TEOM et par le	
TEOM-FDMS sur la journée dans la station de référence et variances associées	

TEOM	C <sub>m,H,t</sub>	u <sup>2</sup> (C <sub>m,H,t</sub> )	C <sub>m,H,t-15'</sub>	u <sup>2</sup> (C <sub>m,H,t-15'</sub> )	C <sub>m,H,t-30'</sub>	u <sup>2</sup> (C <sub>m,H,t-30'</sub> )	C <sub>m,H,t-45'</sub>	u <sup>2</sup> (C <sub>m,H,t-45'</sub> )	C <sub>m,H,t-60'</sub>	u <sup>2</sup> (C <sub>m,H,t-60'</sub> )
01:00	29	4,360	29	4,360	29	4,360	29	4,360	29	4,360
02:00	28	4,064	28	4,064	29	4,360	29	4,360	29	4,360
03:00	25	3,240	25	3,240	26	3,504	27	3,779	28	4,064
04:00	24	2,986	25	3,240	25	3,240	25	3,240	25	3,240
05:00	24	2,986	24	2,986	24	2,986	24	2,986	24	2,986
06:00	26	3,504	25	3,240	25	3,240	24	2,986	24	2,986
07:00	34	5,993	32	5,308	30	4,666	28	4,064	26	3,504
08:00	38	7,486	37	7,097	36	6,718	35	6,350	34	5,993
09:00	43	9,585	42	9,145	41	8,714	40	8,294	38	7,486
10:00	44	10,036	43	9,585	43	9,585	43	9,585	43	9,585
11:00	45	10,498	46	10,969	45	10,498	45	10,498	44	10,036
12:00	41	8,714	43	9,585	44	10,036	45	10,498	45	10,498
13:00	40	8,294	40	8,294	40	8,294	40	8,294	41	8,714
14:00	34	5,993	35	6,350	37	7,097	39	7,885	40	8,294
15:00	33	5,645	33	5,645	33	5,645	33	5,645	34	5,993
16:00	36	6,718	36	6,718	35	6,350	34	5,993	33	5,645
17:00	35	6,350	35	6,350	36	6,718	36	6,718	36	6,718
18:00	35	6,350	34	5,993	34	5,993	34	5,993	35	6,350
19:00	39	7,885	38	7,486	37	7,097	36	6,718	35	6,350
20:00	37	7,097	38	7,486	38	7,486	39	7,885	39	7,885
21:00	33	5,645	34	5,993	35	6,350	36	6,718	37	7,097
22:00	29	4,360	30	4,666	31	4,982	32	5,308	33	5,645
23:00	25	3,240	26	3,504	27	3,779	28	4,064	29	4,360
00:00	23	2,742	23	2,742	23	2,742	24	2,986	25	3,240

FDMS	C <sub>m,H,t-75'</sub>	u <sup>2</sup> (C <sub>m,H,t-75'</sub> )	C <sub>m,H,t-90'</sub>	u <sup>2</sup> (C <sub>m,H,t-90'</sub> )	C <sub>m,H,t-105'</sub>	u <sup>2</sup> (C <sub>m,H,t-105'</sub> )	C <sub>m,H,t-120'</sub>	u <sup>2</sup> (C <sub>m,H,t-120'</sub> )	C <sub>m,H,t-135'</sub>	u <sup>2</sup> (C <sub>m,H,t-135'</sub> )
01:00	49	12,795	49	12,795	49	12,795	49	12,795	49	12,795
02:00	50	13,323	50	13,323	49	12,795	49	12,795	49	12,795
03:00	50	13,323	50	13,323	51	13,861	51	13,861	50	13,323
04:00	46	11,276	47	11,772	48	12,278	49	12,795	50	13,323
05:00	45	10,791	46	11,276	46	11,276	46	11,276	46	11,276
06:00	43	9,853	43	9,853	44	10,317	44	10,317	45	10,791
07:00	47	11,772	46	11,276	45	10,791	44	10,317	43	9,853
08:00	56	16,712	53	14,969	51	13,861	49	12,795	47	11,772
09:00	63	21,151	62	20,485	60	19,184	58	17,927	56	16,712
10:00	70	26,112	68	24,641	66	23,213	65	22,515	63	21,151
11:00	71	26,863	71	26,863	71	26,863	71	26,863	70	26,112
12:00	72	27,626	72	27,626	71	26,863	71	26,863	71	26,863
13:00	65	22,515	68	24,641	70	26,112	71	26,863	72	27,626
14:00	61	19,829	61	19,829	61	19,829	63	21,151	65	22,515
15:00	56	16,712	57	17,314	59	18,550	61	19,829	61	19,829
16:00	53	14,969	53	14,969	54	15,539	54	15,539	56	16,712
17:00	54	15,539	54	15,539	54	15,539	54	15,539	53	14,969
18:00	54	15,539	54	15,539	53	14,969	54	15,539	54	15,539
19:00	52	14,410	52	14,410	53	14,969	54	15,539	54	15,539
20:00	59	18,550	56	16,712	54	15,539	52	14,410	52	14,410
21:00	59	18,550	61	19,829	62	20,485	61	19,829	59	18,550
22:00	55	16,120	56	16,712	57	17,314	58	17,927	59	18,550
23:00	50	13,323	51	13,861	52	14,410	53	14,969	55	16,120
00:00	46	11,276	48	12,278	49	12,795	50	13,323	50	13,323

<u>Tableau 15 (suite)</u>: Concentrations massiques horaires de particules mesurées par le TEOM et par le TEOM-FDMS sur la journée dans la station de référence et variances associées

TEOM	C <sub>m,H,t-75'</sub>	u <sup>2</sup> (C <sub>m,H,t-75'</sub> )	C <sub>m,H,t-90'</sub>	u <sup>2</sup> (C <sub>m,H,t-90'</sub> )	C <sub>m,H,t-105'</sub>	u <sup>2</sup> (C <sub>m,H,t-105</sub> )	C <sub>m,H,t-120'</sub>	u <sup>2</sup> (C <sub>m,H,t-120'</sub> )	C <sub>m,H,t-135'</sub>	u <sup>2</sup> (C <sub>m,H,t-135'</sub> )
01:00	30	4,666	30	4,666	30	4,666	30	4,666	30	4,666
02:00	29	4,360	29	4,360	29	4,360	29	4,360	30	4,666
03:00	28	4,064	29	4,360	29	4,360	29	4,360	29	4,360
04:00	25	3,240	26	3,504	27	3,779	28	4,064	28	4,064
05:00	25	3,240	25	3,240	25	3,240	25	3,240	25	3,240
06:00	24	2,986	24	2,986	24	2,986	24	2,986	25	3,240
07:00	25	3,240	25	3,240	24	2,986	24	2,986	24	2,986
08:00	32	5,308	30	4,666	28	4,064	26	3,504	25	3,240
09:00	37	7,097	36	6,718	35	6,350	34	5,993	32	5,308
10:00	42	9,145	41	8,714	40	8,294	38	7,486	37	7,097
11:00	43	9,585	43	9,585	43	9,585	43	9,585	42	9,145
12:00	46	10,969	45	10,498	45	10,498	44	10,036	43	9,585
13:00	43	9,585	44	10,036	45	10,498	45	10,498	46	10,969
14:00	40	8,294	40	8,294	40	8,294	41	8,714	43	9,585
15:00	35	6,350	37	7,097	39	7,885	40	8,294	40	8,294
16:00	33	5,645	33	5,645	33	5,645	34	5,993	35	6,350
17:00	36	6,718	35	6,350	34	5,993	33	5,645	33	5,645
18:00	35	6,350	36	6,718	36	6,718	36	6,718	36	6,718
19:00	34	5,993	34	5,993	34	5,993	35	6,350	35	6,350
20:00	38	7,486	37	7,097	36	6,718	35	6,350	34	5,993
21:00	38	7,486	38	7,486	39	7,885	39	7,885	38	7,486
22:00	34	5,993	35	6,350	36	6,718	37	7,097	38	7,486
23:00	30	4,666	31	4,982	32	5,308	33	5,645	34	5,993
00:00	26	3,504	27	3,779	28	4,064	29	4,360	30	4,666

FDMS	C <sub>m,H,t-150'</sub>	u <sup>2</sup> (C <sub>m,H,t-150'</sub> )	C <sub>m,H,t-165'</sub>	u <sup>2</sup> (C <sub>m,H,t-165'</sub> )	C <sub>m,H,t-180'</sub>	u <sup>2</sup> (C <sub>m,H,t-180'</sub> )	C <sub>m,H,t-195'</sub>	u <sup>2</sup> (C <sub>m,H,t-195'</sub> )	C <sub>m,H,t-210'</sub>	u <sup>2</sup> (C <sub>m,H,t-210'</sub> )	C <sub>m,H,t-225'</sub>	u <sup>2</sup> (C <sub>m,H,t-225'</sub> )
01:00	49	12,795	49	12,795	48	12,278	49	12,795	49	12,795	50	13,323
02:00	49	12,795	49	12,795	49	12,795	49	12,795	49	12,795	49	12,795
03:00	50	13,323	49	12,795	49	12,795	49	12,795	49	12,795	49	12,795
04:00	50	13,323	51	13,861	51	13,861	50	13,323	50	13,323	49	12,795
05:00	47	11,772	48	12,278	49	12,795	50	13,323	50	13,323	51	13,861
06:00	46	11,276	46	11,276	46	11,276	46	11,276	47	11,772	48	12,278
07:00	43	9,853	44	10,317	44	10,317	45	10,791	46	11,276	46	11,276
08:00	46	11,276	45	10,791	44	10,317	43	9,853	43	9,853	44	10,317
09:00	53	14,969	51	13,861	49	12,795	47	11,772	46	11,276	45	10,791
10:00	62	20,485	60	19,184	58	17,927	56	16,712	53	14,969	51	13,861
11:00	68	24,641	66	23,213	65	22,515	63	21,151	62	20,485	60	19,184
12:00	71	26,863	71	26,863	71	26,863	70	26,112	68	24,641	66	23,213
13:00	72	27,626	71	26,863	71	26,863	71	26,863	71	26,863	71	26,863
14:00	68	24,641	70	26,112	71	26,863	72	27,626	72	27,626	71	26,863
15:00	61	19,829	61	19,829	63	21,151	65	22,515	68	24,641	70	26,112
16:00	57	17,314	59	18,550	61	19,829	61	19,829	61	19,829	61	19,829
17:00	53	14,969	54	15,539	54	15,539	56	16,712	57	17,314	59	18,550
18:00	54	15,539	54	15,539	54	15,539	53	14,969	53	14,969	54	15,539
19:00	54	15,539	53	14,969	54	15,539	54	15,539	54	15,539	54	15,539
20:00	52	14,410	53	14,969	54	15,539	54	15,539	54	15,539	53	14,969
21:00	56	16,712	54	15,539	52	14,410	52	14,410	52	14,410	53	14,969
22:00	61	19,829	62	20,485	61	19,829	59	18,550	56	16,712	54	15,539
23:00	56	16,712	57	17,314	58	17,927	59	18,550	61	19,829	62	20,485
00:00	51	13,861	52	14,410	53	14,969	55	16,120	56	16,712	57	17,314

<u>**Tableau 15 (suite) :**</u> Concentrations massiques horaires de particules mesurées par le TEOM et par le TEOM-FDMS sur la journée dans la station de référence et variances associées

TEOM	C <sub>m,H,t-150'</sub>	u <sup>2</sup> (C <sub>m,H,t-150'</sub> )	C <sub>m,H,t-165'</sub>	u <sup>2</sup> (C <sub>m,H,t-165'</sub> )	C <sub>m,H,t-180'</sub>	u <sup>2</sup> (C <sub>m,H,t-180'</sub> )	C <sub>m,H,t-195'</sub>	u <sup>2</sup> (C <sub>m,H,t-195'</sub> )	C <sub>m,H,t-210'</sub>	u <sup>2</sup> (C <sub>m,H,t-210'</sub> )	C <sub>m,H,t-225'</sub>	u <sup>2</sup> (C <sub>m,H,t-225'</sub> )
01:00	29	4,360	29	4,360	28	4,064	28	4,064	29	4,360	29	4,360
02:00	30	4,666	30	4,666	30	4,666	30	4,666	29	4,360	29	4,360
03:00	29	4,360	29	4,360	29	4,360	30	4,666	30	4,666	30	4,666
04:00	29	4,360	29	4,360	29	4,360	29	4,360	29	4,360	29	4,360
05:00	26	3,504	27	3,779	28	4,064	28	4,064	29	4,360	29	4,360
06:00	25	3,240	25	3,240	25	3,240	25	3,240	26	3,504	27	3,779
07:00	24	2,986	24	2,986	24	2,986	25	3,240	25	3,240	25	3,240
08:00	25	3,240	24	2,986	24	2,986	24	2,986	24	2,986	24	2,986
09:00	30	4,666	28	4,064	26	3,504	25	3,240	25	3,240	24	2,986
10:00	36	6,718	35	6,350	34	5,993	32	5,308	30	4,666	28	4,064
11:00	41	8,714	40	8,294	38	7,486	37	7,097	36	6,718	35	6,350
12:00	43	9,585	43	9,585	43	9,585	42	9,145	41	8,714	40	8,294
13:00	45	10,498	45	10,498	44	10,036	43	9,585	43	9,585	43	9,585
14:00	44	10,036	45	10,498	45	10,498	46	10,969	45	10,498	45	10,498
15:00	40	8,294	40	8,294	41	8,714	43	9,585	44	10,036	45	10,498
16:00	37	7,097	39	7,885	40	8,294	40	8,294	40	8,294	40	8,294
17:00	33	5,645	33	5,645	34	5,993	35	6,350	37	7,097	39	7,885
18:00	35	6,350	34	5,993	33	5,645	33	5,645	33	5,645	33	5,645
19:00	36	6,718	36	6,718	36	6,718	36	6,718	35	6,350	34	5,993
20:00	34	5,993	34	5,993	35	6,350	35	6,350	36	6,718	36	6,718
21:00	37	7,097	36	6,718	35	6,350	34	5,993	34	5,993	34	5,993
22:00	38	7,486	39	7,885	39	7,885	38	7,486	37	7,097	36	6,718
23:00	35	6,350	36	6,718	37	7,097	38	7,486	38	7,486	39	7,885
00:00	31	4,982	32	5,308	33	5,645	34	5,993	35	6,350	36	6,718

La deuxième étape consiste à calculer les écarts horaires ( $E_{H,t}$ ) au temps t entre les mesures du TEOM-FDMS et celles du TEOM dans la station de référence ainsi que les incertitudes associées.

Les écarts horaires ( $E_{H,t}$ ) au temps t sont calculés comme indiqué ci-après :

$$E_{H,t} = C_{TEOM-FDMS,H,t} - C_{TEOM,H,t}$$

L'application de la loi de propagation des incertitudes à l'équation ci-dessus conduit à l'incertitude-type sur l'écart horaire au temps t, soit :

$$u^{2}(E_{H,t}) = u^{2}(C_{TEOM-FDMS,H,t}) + u^{2}(C_{TEOM,H,t})$$

Les valeurs des écarts horaires obtenus sur la journée dans la station de référence et des variances associées sont reportées dans les tableaux ci-après.

<u>Tableau 16 :</u> Ecarts horaires obtenus sur la journée dans la station de référence et variances associées

Ecart	E <sub>H,t</sub>	u <sup>2</sup> (E <sub>H,t</sub> )	E <sub>H,t-15'</sub>	u <sup>2</sup> (E <sub>H,t-15'</sub> )	E <sub>H,t-30'</sub>	u <sup>2</sup> (E <sub>H,t-30'</sub> )	E <sub>H,t-45'</sub>	u <sup>2</sup> (E <sub>H,t-45'</sub> )	E <sub>H,t-60'</sub>	u <sup>2</sup> (E <sub>H,t-60'</sub> )
01:00	22	18,220	21	17,682	21	17,682	20	17,155	20	17,155
02:00	21	16,859	22	17,387	21	17,682	22	18,220	22	18,220
03:00	21	14,516	21	14,516	21	15,276	21	16,057	21	16,859
04:00	20	13,303	20	14,031	21	14,516	21	14,516	21	14,516
05:00	20	13,303	19	12,839	19	12,839	20	13,303	20	13,303
06:00	23	16,299	22	15,012	21	14,516	21	13,777	20	13,303
07:00	24	23,919	24	22,020	23	19,635	23	17,925	23	16,299
08:00	27	30,001	26	28,248	26	27,203	25	25,535	24	23,919
09:00	28	36,449	28	35,257	27	33,356	26	31,508	27	30,001
10:00	27	36,900	28	36,449	28	36,449	28	36,449	28	36,449
11:00	26	37,361	26	38,595	27	38,123	26	37,361	27	36,900
12:00	22	29,865	22	32,100	24	34,678	25	36,610	26	37,361
13:00	21	28,124	21	28,124	21	28,124	21	28,124	22	29,865
14:00	20	21,532	21	23,062	20	24,411	20	26,435	21	28,124
15:00	21	21,185	20	20,615	20	20,615	21	21,185	20	21,532
16:00	18	22,258	18	22,258	19	21,890	20	21,532	21	21,185
17:00	19	21,890	19	21,890	18	22,258	17	21,688	18	22,258
18:00	17	20,760	18	20,402	18	20,402	19	20,962	19	21,890
19:00	22	27,714	21	26,036	19	23,809	18	22,258	17	20,760
20:00	21	25,024	21	26,036	23	27,315	23	28,370	22	27,714
21:00	20	20,615	21	22,113	21	23,062	21	24,032	21	25,024
22:00	21	17,682	20	17,988	20	18,843	20	19,718	20	20,615
23:00	19	13,557	20	14,781	21	16,057	21	16,859	21	17,682
00:00	20	12,596	19	12,143	19	12,143	19	12,839	19	13,557

Ecart	E <sub>H,t-75'</sub>	u <sup>2</sup> (E <sub>H,t-75'</sub> )	E <sub>H,t-90'</sub>	u <sup>2</sup> (E <sub>H,t-90'</sub> )	E <sub>H,t-105'</sub>	u <sup>2</sup> (E <sub>H,t-105'</sub> )	E <sub>H,t-120'</sub>	u <sup>2</sup> (E <sub>H,t-120'</sub> )	E <sub>H,t-135'</sub>	u <sup>2</sup> (E <sub>H,t-135'</sub> )
01:00	19	17,461	19	17,461	19	17,461	19	17,461	19	17,461
02:00	21	17,682	21	17,682	20	17,155	20	17,155	19	17,461
03:00	22	17,387	21	17,682	22	18,220	22	18,220	21	17,682
04:00	21	14,516	21	15,276	21	16,057	21	16,859	22	17,387
05:00	20	14,031	21	14,516	21	14,516	21	14,516	21	14,516
06:00	19	12,839	19	12,839	20	13,303	20	13,303	20	14,031
07:00	22	15,012	21	14,516	21	13,777	20	13,303	19	12,839
08:00	24	22,020	23	19,635	23	17,925	23	16,299	22	15,012
09:00	26	28,248	26	27,203	25	25,535	24	23,919	24	22,020
10:00	28	35,257	27	33,356	26	31,508	27	30,001	26	28,248
11:00	28	36,449	28	36,449	28	36,449	28	36,449	28	35,257
12:00	26	38,595	27	38,123	26	37,361	27	36,900	28	36,449
13:00	22	32,100	24	34,678	25	36,610	26	37,361	26	38,595
14:00	21	28,124	21	28,124	21	28,124	22	29,865	22	32,100
15:00	21	23,062	20	24,411	20	26,435	21	28,124	21	28,124
16:00	20	20,615	20	20,615	21	21,185	20	21,532	21	23,062
17:00	18	22,258	19	21,890	20	21,532	21	21,185	20	20,615
18:00	19	21,890	18	22,258	17	21,688	18	22,258	18	22,258
19:00	18	20,402	18	20,402	19	20,962	19	21,890	19	21,890
20:00	21	26,036	19	23,809	18	22,258	17	20,760	18	20,402
21:00	21	26,036	23	27,315	23	28,370	22	27,714	21	26,036
22:00	21	22,113	21	23,062	21	24,032	21	25,024	21	26,036
23:00	20	17,988	20	18,843	20	19,718	20	20,615	21	22,113
00:00	20	14,781	21	16,057	21	16,859	21	17,682	20	17,988

# Tableau 16 (suite) : Ecarts horaires obtenus sur la journée dans la station de référence et variances associées

Ecart	E <sub>H,t-150'</sub>	u <sup>2</sup> (E <sub>H,t-150'</sub> )	E <sub>H,t-165'</sub>	u <sup>2</sup> (E <sub>H,t-165'</sub> )	E <sub>H,t-180'</sub>	u <sup>2</sup> (E <sub>H,t-180'</sub> )	E <sub>H,t-195'</sub>	u <sup>2</sup> (E <sub>H,t-195'</sub> )	E <sub>H,t-210'</sub>	u <sup>2</sup> (E <sub>H,t-210'</sub> )	E <sub>H,t-225'</sub>	u <sup>2</sup> (E <sub>H,t-225'</sub> )
01:00	20	17,155	20	17,155	20	16,342	21	16,859	20	17,155	21	17,682
02:00	19	17,461	19	17,461	19	17,461	19	17,461	20	17,155	20	17,155
03:00	21	17,682	20	17,155	20	17,155	19	17,461	19	17,461	19	17,461
04:00	21	17,682	22	18,220	22	18,220	21	17,682	21	17,682	20	17,155
05:00	21	15,276	21	16,057	21	16,859	22	17,387	21	17,682	22	18,220
06:00	21	14,516	21	14,516	21	14,516	21	14,516	21	15,276	21	16,057
07:00	19	12,839	20	13,303	20	13,303	20	14,031	21	14,516	21	14,516
08:00	21	14,516	21	13,777	20	13,303	19	12,839	19	12,839	20	13,303
09:00	23	19,635	23	17,925	23	16,299	22	15,012	21	14,516	21	13,777
10:00	26	27,203	25	25,535	24	23,919	24	22,020	23	19,635	23	17,925
11:00	27	33,356	26	31,508	27	30,001	26	28,248	26	27,203	25	25,535
12:00	28	36,449	28	36,449	28	36,449	28	35,257	27	33,356	26	31,508
13:00	27	38,123	26	37,361	27	36,900	28	36,449	28	36,449	28	36,449
14:00	24	34,678	25	36,610	26	37,361	26	38,595	27	38,123	26	37,361
15:00	21	28,124	21	28,124	22	29,865	22	32,100	24	34,678	25	36,610
16:00	20	24,411	20	26,435	21	28,124	21	28,124	21	28,124	21	28,124
17:00	20	20,615	21	21,185	20	21,532	21	23,062	20	24,411	20	26,435
18:00	19	21,890	20	21,532	21	21,185	20	20,615	20	20,615	21	21,185
19:00	18	22,258	17	21,688	18	22,258	18	22,258	19	21,890	20	21,532
20:00	18	20,402	19	20,962	19	21,890	19	21,890	18	22,258	17	21,688
21:00	19	23,809	18	22,258	17	20,760	18	20,402	18	20,402	19	20,962
22:00	23	27,315	23	28,370	22	27,714	21	26,036	19	23,809	18	22,258
23:00	21	23,062	21	24,032	21	25,024	21	26,036	23	27,315	23	28,370
00:00	20	18,843	20	19,718	20	20,615	21	22,113	21	23,062	21	24,032

La troisième étape consiste à calculer les écarts lissés moyens horaires pour chaque temps t entre le TEOM-FDMS et le TEOM dans la station de référence ainsi que les incertitudes associées.

L'écart lissé moyen horaire ( $\overline{E}_{H,t}$ ) au temps t est la moyenne des 16 écarts horaires calculés de façon glissante tous les quarts d'heure, d'où :

$$\overline{E}_{H,t} = \frac{\sum_{t=1}^{16} E_{H,t}}{16}$$

L'incertitude-type sur cet écart lissé moyen horaire est :

$$u^{2}(\overline{E}_{H,t}) = \frac{\sum_{t=1}^{16} u^{2}(E_{H,t})}{16}$$

Lorsqu'on ajoute les covariances, l'expression ci-dessus devient :

$$u^{2}(\overline{E}_{H,t}) = \frac{\sum_{t=1}^{16} u^{2}(E_{H,t})}{16} + \frac{2}{256} \left[ 15 \times u(E_{H,t}, E_{H,t-15'}) + 14 \times u(E_{H,t}, E_{H,t-30'}) + 13 \times u(E_{H,t}, E_{H,t-45'}) \right]$$

Le jeu de données étant issu d'une station urbaine et en se référant au tableau 2, l'équation prend la forme suivante :

$$u^{2}(\overline{E}_{H,t}) = \frac{\sum_{t=1}^{16} u^{2}(E_{H,t})}{16} + \frac{2}{256} [15 \times 73 + 14 \times 72 + 13 \times 71]$$

Les valeurs des écarts lissés moyens horaires obtenus sur la journée dans la station de référence et des variances associées sont reportées dans le tableau ci-après.

Temps	Е <sub>н,t</sub>	$u^2(\overline{E}_{H,t})$
01:00	20,2	24,725
02:00	20,4	24,733
03:00	20,8	24,698
04:00	20,9	24,647
05:00	20,4	24,575
06:00	20,8	24,534
07:00	21,6	24,624
08:00	23,2	24,837
09:00	25,3	25,167
10:00	26,4	25,505
11:00	26,8	25,770
12:00	25,5	25,857
13:00	23,7	25,763
14:00	22,0	25,565
15:00	20,6	25,300
16:00	19,7	25,123
17:00	19,4	25,026
18:00	18,6	24,976
19:00	19,1	25,039
20:00	20	25,113
21:00	20,3	25,121
22:00	21,1	25,088
23:00	20,4	24,938
00:00	20,2	24,715

<u>Tableau 17 :</u> Ecarts lissés moyens horaires obtenus sur la journée dans la station de référence et variances associées

## D.2 Au niveau de la station de mesure

Le tableau ci-après présente :

- les concentrations massiques horaires  $C_{m,H,t}$  mesurées par le TEOM de la station de mesure et les incertitudes-types associées  $u(C_{m,H,t})$ ,
- les écarts lissés moyens horaires  $\overline{E}_{H,t}$  et les incertitudes-types associées  $u(\overline{E}_{H,t})$  obtenus au chapitre D.1,
- les concentrations massiques horaires ajustées de particules C<sub>m,H,ajustée,t</sub> calculées comme indiqué ci-après :

 $C_{m,H,ajustée,t} = C_{m,H,t} + \overline{E}_{H,t}$ 

avec les incertitudes-types associées  $u(C_{m,H,ajustée,t})$  obtenues par l'équation suivante :

$$u(C_{m,H,ajust\acute{e},t}) = \sqrt{u^2(C_{m,H,t}) + u^2(\overline{E}_{H,t})}$$

Temps	C <sub>m,H,t</sub>	$u(C_{m,H,t})$	Е <sub>н,t</sub>	$u(\overline{E}_{H,t})$	C <sub>m,H,ajustée,t</sub>	$u(C_{m,H,ajustée,t})$
01:00	26	1,872	20,2	4,972	46,2	5,313
02:00	27	1,944	20,4	4,973	47,4	5,340
03:00	24	1,728	20,8	4,970	44,8	5,262
04:00	21	1,512	20,9	4,965	41,9	5,190
05:00	22	1,584	20,4	4,957	42,4	5,204
06:00	24	1,728	20,8	4,953	44,8	5,246
07:00	27	1,944	21,6	4,962	48,6	5,329
08:00	30	2,16	23,2	4,984	53,2	5,432
09:00	33	2,376	25,3	5,017	58,3	5,551
10:00	37	2,664	26,4	5,050	63,4	5,710
11:00	38	2,736	26,8	5,076	64,8	5,767
12:00	38	2,736	25,5	5,085	63,5	5,774
13:00	38	2,736	23,7	5,076	61,7	5,766
14:00	32	2,304	22	5,056	54	5,556
15:00	32	2,304	20,6	5,030	52,6	5,532
16:00	31	2,232	19,7	5,012	50,7	5,487
17:00	30	2,16	19,4	5,003	49,4	5,449
18:00	30	2,16	18,6	4,998	48,6	5,444
19:00	32	2,304	19,1	5,004	51,1	5,509
20:00	34	2,448	20	5,011	54	5,577
21:00	32	2,304	20,3	5,012	52,3	5,516
22:00	29	2,088	21,1	5,009	50,1	5,427
23:00	26	1,872	20,4	4,994	46,4	5,333
00:00	24	1,728	20,2	4,971	44,2	5,263

Tableau 18 : Synthèse des résultats obtenus dans la station de mesure

La concentration massique journalière ajustée de particules est donnée par :

$$\boldsymbol{C}_{m,j,ajust\acute{e},t} = \frac{1}{24} \sum_{t=1}^{24} \boldsymbol{C}_{m,H,ajust\acute{e},t}$$

Soit 
$$C_{m,j,ajustée,t} = 51,43 \ \mu g \ / m^3$$

Pour estimer l'incertitude associée à cette concentration massique journalière ajustée de particules, il convient de prendre en compte les incertitudes dues aux constantes d'étalonnage du TEOM et du TEOM-FDMS de la station de référence, ainsi que celle du TEOM de la station de mesure, ce qui conduit à :

$$u^{2}(C_{m,j,ajust\acute{e},t}) = \frac{1}{24^{2}} \sum_{t=1}^{24} u^{2} \left(C_{m,H,ajust\acute{e},t}\right) + \left(\frac{0,025 \times \overline{C}_{TEOM-FDMS,H,t}}{\sqrt{3}}\right)^{2} + \left(\frac{0,025 \times \overline{C}_{TEOM-R\acute{e}f,H,t}}{\sqrt{3}}\right)^{2} + \left(\frac{0,025 \times \overline{C}_{TEOM-Mes,H,t}}{\sqrt{3}}\right)^{2}$$

Soit :

$$u^{2}(C_{m,j,ajustée,t}) = \frac{1}{24^{2}} \sum_{t=1}^{24} u^{2} (C_{m,H,ajustée,t}) + (0,794)^{2} + (0,482)^{2} + (0,432)^{2}$$

D'où,  $u(C_{m,j,ajustée,t}) = 1,515 \ \mu g \ / \ m^3$ 

L'incertitude élargie sur la concentration massique journalière ajustée de particules de 51,43  $\mu$ g/m<sup>3</sup> est obtenue en multipliant l'incertitude-type composée par un coefficient d'élargissement *k* conventionnellement égal à 2 soit :

$$U(C_{m,j,ajust\acute{e},t}) = 2 \times \sqrt{u^2(C_{m,j,ajust\acute{e},t})} = 3,03 \ \mu g/m^3 \ \text{et} \ U_{rel}(C_{m,j,ajust\acute{e},t}) = 5,9 \ \%$$

D'où :  $C_{m,j,ajustée,t} = 51,43 \pm 3,03 \ (k = 2) \ \mu g/m^3$ 

## Annexe E Application numérique – Jauge β

Un exemple de calcul de l'incertitude associée au mesurage de la concentration massique des particules en utilisant une jauge radiométrique par absorption de rayonnement  $\beta$  à variation de fréquence est présenté ci-après.

Les calculs sont basés :

- sur des données issues d'essais réalisés par le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA),
- pour certains paramètres, sur les valeurs ou préconisations fournies par le constructeur.

Le tableau ci-dessous donne des valeurs d'écarts-types de reproductibilité calculés à partir des données journalières mesurées par les jauges radiométriques par absorption de rayonnement  $\beta$  (cf. chapitre 5.1) mises en place pour les campagnes de démonstration de l'équivalence (cf. chapitre 6.4).

	Campagne de Bobigny	Campagne de Marseille	Campagne de Monterondo	Campagne d'Aarschot
Concentration moyenne mesurée (en $\mu$ g/m <sup>3</sup> )	35,0	29,6	37,4	21,8
Ecart-type de reproductibilité (en µg/m <sup>3</sup> )	1,9	2,2	2,9	1,4
Ecart-type relatif de reproductibilité (en % de la concentration moyenne)	5,5	7,3	7,8	6,3

**<u>Tableau 19 :</u>** Ecarts-types de reproductibilité pour la jauge  $\beta$ 

## Estimation de l'incertitude-type composée sur la masse journalière de particules prélevées Pour la jauge Bétâ

Masse journalière de particules m<sub>i</sub> :

1189.12 µg

Grandeur d'entrée X <sub>i</sub> du modèle mathématique	Valeur de X <sub>i</sub>	Contributions à u(X <sub>i</sub> ) : caractéristiques de performance	Valeur ayant u	servi à calculer (Xi)	Mode opératoire suivi	Source	Type d'incertitude- type	Loi de distribution	u(Xi)	Coefficient de sensibilité  Ci	u(Xi).Ci
N <sub>2</sub>	1782.295	Répétabilité du comptage de la jauge après prélèvement	90.00	coups/s	ET de répétabilité calculé à partir de 10 mesures successives sur cale étalon par la jauge	Essais EMD	A	-	51.96	-6.35E-01	-3.30E+01
Ν,	5093.13	Répétabilité du comptage initial de la jauge avant prélèvement	5.00	%	ET de répétabilité calculé à partir de 10 mesures successives sur filtre vierge par la jauge	Essais EMD	В	Uniforme	147.03	2.22E-01	3.27E+01
к	0.883	Coefficient d'absorption massique	0.044	μg-1	Spécification du constructeur		В	Uniforme	0.03	-1.35E+03	-3.42E+01
C <sub>Linéarité</sub>	0	Ecart de linéarité	8.5	% de masse de réf	Essais de linéarité réalisés avec des cales étalons de masses surfaciques différentes (résidu max en %)	Essais Constructeur	A	-	5.84E+01	1	5.84E+01
			4 58E+03							Covariance	-2.16E+03

VARIANCE u<sup>2</sup>(m<sub>i</sub>) INCERTITUDE-TYPE COMPOSEE u(m<sub>i</sub>) Urelative (%)

67.64 μg 5.7

**<u>Tableau 20</u>**: Exemple d'application numérique pour la jauge  $\beta$ 

#### Estimation de l'incertitude élargie sur la concentration massique journalière de particules Pour la jauge Bétâ

#### Concentration massique journalière de particules C<sub>m,i</sub> :

49.8 µg/m<sup>3</sup>

Grandeur d'entrée X <sub>i</sub> du modèle mathématique	Valeur de X <sub>i</sub>	Contributions à u(X <sub>i</sub> ) : caractéristiques de performance	Valeur calo	ayant servi à culer u(Xi)	Mode opératoire suivi	Source	Type d'incertitude- type	Loi de distribution	u(Xi)	Coefficient de sensibilité  Ci	u(Xi).Ci	Contribution à l'incertitude-type sur C <sub>m,i</sub> (en %)
m <sub>j</sub>	1189.12	Masse journalière de particules prélevées (µg)	67.64	hâ	cf. feuille calcul	Tableau m <sub>j</sub>	-	-	67.64	0.04	2.83	31.5
t	23.9	Temps de prélèvement (h)	5.6E-04	h	Spécification du constructeur	Estimation de l'incertitude	В	Uniforme	1.60E-04	-2.08E+00	0.00	0.0
Q	1.00	Débit de prélèvement (m3/h)	5.00	% du débit nominal	Spécifications des constructeurs		В	Uniforme	2.89E-02	-4.98E+01	-1.44	8.1
Courses described	0	Etalonnage du système d'acquisition ou EMT	1	µg/m³	cf. Guide paragraphe 3.5.6?	Estimation de	в	Uniforme	0.577	1	0.58	1.3
		Répétabilité du système d'acquisition				Tincentique						
C <sub>Reproductibilité</sub> sur site	0	Ecart entre les réponses fournies par 2 analyseurs identiques sur site	7.80	% de la conc.	Essai sur site : écart entre les valeurs mesurées par 2 analyseurs de même modèle mesurant au même point	Essais réalisés lors de la démonstration d'équivalence	A	-	3.88	1	3.88	59.1
C <sub>Moyennage</sub>	0	Erreur de moyennage	-	% de la conc.	Essai en laboratoire qui consiste à comparer la réponse de l'appareil selon que la concentration de particules est constante ou varie en échelons	-	Non évaluable pour l'instant					
C <sub>Dispositif</sub> de prélèvement	0	Adsorption dans le système de prélèvement	-	% de la conc.	Injection d'une concentration connue de particules avec et sans système de prélèvement	-	Non évaluable pour l'instant					
Facteurs d'influence	0	Sensiblité de l'appareil aux facteurs d'influence	-	% de la conc.	Influence de la température environnante, de la tension d'alimentation, des interférents ; Influence de la pression, de la température et de l'hygrométrie du gaz	-	Non évaluable pour l'instant					

 VARIANCE u²(C<sub>m.j</sub>)
 25.49

 INCERTITUDE-TYPE COMPOSEE u(C<sub>m.j</sub>)
 5.05 µg/m³

 INCERTITUDE ELARGIE U(C<sub>m.j</sub>)
 10.1 µg/m³

 INCERTITUDE ELARGIE RELATIVE U(C<sub>m.j</sub>)
 20.3 %

**<u>Tableau 20 (suite)</u>**: Exemple d'application numérique pour la jauge  $\beta$ 

## Annexe F Bibliographie

- [1] Directive 2008/50/CE du Parlement Européen et du Conseil du 21 mai 2008 concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe
- [2] Norme NF EN 12341 (Janvier 1999) « Qualité de l'air Détermination de la fraction MP10 de matière particulaire en suspension - Méthode de référence et procédure d'essai in situ pour démontrer l'équivalence à la référence de méthodes de mesurage »
- [3] Norme NF ISO 10473 (2000) « Air ambiant Mesurage de la masse des matières particulaires sur un milieu filtrant - Méthode par absorption de rayons bêta »
- [4] Rapport LCSQA-EMD « Equivalence d'analyseurs automatiques de particules en suspension dans l'air ambiant – Démonstration de l'équivalence de la jauge radiométrique MP101M-RST d'Environnement SA », novembre 2006
- [5] Rapport LCSQA-EMD « Utilisation de la méthode par absorption de rayonnement bêta pour la mesure des particules en suspension », novembre 2008
- [6] Classification et critères d'implantation des stations de surveillance de la qualité de l'air, guide ADEME, janvier 2000
- [7] « Demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods » Report by an EC Working group on Guidance for the Demonstration of Equivalence (January 2006)
- [8] Rapport INERIS-DRC/AIRE-05-64996-OLe/Fr-n743-v 3a « Procédure d'équivalence TEOM/FDMS PM<sub>10</sub> et PM<sub>2.5</sub> campagne de Bobigny », novembre 2005
- [9] Rapport INERIS-DRC/AIRE-06-74750-MRe/OLe/Gay-n°0497-v3 « Procédure d'équivalence TEOM/FDMS PM<sub>10</sub> et PM<sub>2.5</sub> campagne de Marseille », décembre 2006
- [10] "UK Equivalence programme for monitoring of Particulate Matter Final report for Department for the Environment, Foods and Rural Affairs, Welhs Assembly Government, Scottish Executive, Department of Environment for Nothern Ireland – Ref: BV/AQ/AD202209/DH/2396 – 5<sup>th</sup> June 2006 "