



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 et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction Générale de l'énergie et du climat du Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie (MEDDE) 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**

Pôle Chimie et Biologie

**Assistance aux AASQA pour les calculs
d'incertitude**

Tatiana MACE

Convention : 2200623393

Novembre 2012

ECOLE DES MINES DE DOUAI

DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

**Assistance aux AASQA pour les calculs
d'incertitude**

François MATHE

Convention n° 2200624769

Novembre 2012

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

DIRECTION DES RISQUES CHRONIQUES

Unités

Chimie, métrologie, essais et Sources et Emissions

**Assistance aux AASQA pour les calculs
d'incertitude**

**Maxime BEAUCHAMP
Cécile RAVENTOS**

**Programme 2012
DRC-12-126704-12164A**

Novembre 2012

GUIDE PRATIQUE D'UTILISATION

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

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

Projet de révision de février 2013

Version 11

Ce document comporte 122 pages (hors couverture).

FEVRIER 2013

Table des matières

1	Définitions	1
1.1	Ajustage.....	2
1.2	Approbation de type.....	2
1.3	Décision prise par un organisme désigné, selon laquelle le modèle d'analyseur est conforme aux exigences spécifiées Conditions de référence	2
1.4	Dérive.....	2
1.5	Dérive à long terme	2
1.6	Essai d'approbation de type	2
1.7	Erreur de moyennage.....	2
1.8	Erreur maximale tolérée (d'un instrument de mesure).....	2
1.9	Etalonnage.....	2
1.10	Facteur d'élargissement	3
1.11	Gaz de zéro	3
1.12	Gaz de point échelle.....	3
1.13	Indication d'un instrument de mesure	3
1.14	Interfèrent	3
1.15	Justesse	3
1.16	Ligne de prélèvement.....	3
1.17	Limite de détection.....	3
1.18	Linéarité.....	3
1.19	Mesurage élémentaire.....	4
1.20	Mesurage indépendant	4
1.21	Organisme désigné	4
1.22	Réglage.....	4
1.23	Rendement du four de conversion	4
1.24	Répétabilité (à zéro et au point d'échelle)	4
1.25	Reproductibilité sur site.....	4
1.26	Résolution (d'un dispositif afficheur).....	5
1.27	Résultat brut.....	5
1.28	Résultat corrigé.....	5
2	Processus d'estimation de l'incertitude élargie.....	5
2.1	Processus d'estimation	5
2.2	Description de la méthode de mesure.....	5
2.3	Définition du mesurande.....	5
2.4	Analyse du processus de mesure	6
3	Estimation de l'incertitude élargie sur un mesurage ¼ horaire de SO₂, NO, NO_x, CO et O₃.....	10
3.1	Modèle mathématique.....	10
3.2	Evaluation des incertitudes-types.....	11
3.3	Calcul de l'incertitude-type composée.....	39
3.4	Expression finale du résultat.....	42
4	Estimation de l'incertitude élargie sur un mesurage ¼ horaire de NO₂.....	43
4.1	Analyse du processus de mesure	43
4.2	Détermination du modèle mathématique	44
4.3	Calcul de l'incertitude-type composée.....	46
4.4	Evaluation des incertitudes-types et des covariances	48
4.5	Expression finale du résultat.....	51
5	Estimation de l'incertitude élargie associée à une concentration moyenne temporelle	51
5.1	Préambule.....	51
5.2	Considérations sur les effets individuels des différentes composantes de l'incertitude selon la période temporelle de moyennage	54
5.3	Incrtitude sur une concentration moyenne horaire	56
5.4	Incrtitude sur une moyenne calculée à partir des concentrations massiques horaires	61
6	Estimation de l'incertitude par exploitation de tests sur site.....	64

Annexe A Règles d'extrapolation des caractéristiques de performance.....	70
Annexe B Caractéristiques et critères de performance fixés dans les normes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625, NF EN 14626.....	71
Annexe C Erreur Maximale Tolérée	73
Annexe D Plages de variations des interférents observées sur site d' Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air	75
Annexe E Exemples d'estimation de l'incertitude.....	76
Annexe F Tableaux récapitulatifs des caractéristiques de performance des analyseurs obtenues lors des certifications de type	103
Bibliographie	122

Introduction

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

NOTE Les mesurages des concentrations en SO₂, NO, NO₂, NO_x, O₃ et CO sont effectués en appliquant les méthodes de référence décrites dans les normes européennes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626 (version 2012 pour NO-NO₂-NO_x et CO ; version 2013 pour SO₂ et O₃).

Le budget d'incertitude permet :

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

Le budget d'incertitude est établi sur la base des caractéristiques de performance de l'analyseur et des caractéristiques environnementales du site sur lequel il est installé (conditions ambiantes, composition de la matrice), qui ont une influence sur l'incertitude de la mesure. Ces paramètres, sont pour certains déterminés lors de l'évaluation du modèle de l'analyseur en laboratoire et sur site par un organisme désigné, à la demande du fabricant, et pour d'autres sont fournis ou peuvent être déterminés par l'utilisateur (cf. article 3.2.15).

Les normes européennes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626 décrivent en annexes normatives les étapes d'approbation de type d'un analyseur, qui comprennent la vérification de la conformité des valeurs des caractéristiques de performance de l'analyseur aux critères de performance, et le mode de calcul de l'incertitude élargie pour comparaison à l'incertitude requise par la réglementation.

Le budget d'incertitude doit être établi en appliquant la loi de propagation de l'incertitude telle que définie dans le GUM. Toutefois, il a été constaté que les calculs proposés dans les normes ne correspondent pas toujours en tout point au GUM, ce qui est notamment le cas du calcul de l'incertitude associée au mesurage de NO₂ (voir article 4).

Comme le préconise la norme NF EN ISO 14956, l'utilisateur doit vérifier la cohérence de ses calculs effectués selon la méthode préconisée dans le GUM en les confrontant aux résultats d'essais sur site (interlaboratoires ou intralaboratoires). En effet, dans toute approche GUM, il est difficile d'appréhender certaines composantes d'incertitude liées par exemple ici, à la mise en œuvre du mesurage, à l'opérateur, au vieillissement des appareils pouvant conduire à l'évolution des caractéristiques de performance.

Enfin, le présent guide définit dans l'article 5 la procédure à suivre pour passer d'une concentration ponctuelle à une concentration moyenne, que celle-ci soit déterminée avec une couverture temporelle complète ou non de la période considérée.

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 Ajustage

Ensemble d'opérations réalisées sur un système de mesure pour qu'il fournisse des indications prescrites correspondant à des valeurs données des grandeurs à mesurer

NOTE 1 Divers types d'ajustage d'un système de mesure sont le réglage de zéro, le réglage de décalage, le réglage d'étendue (appelé aussi réglage de gain)

NOTE 2 Il convient de ne pas confondre l'ajustage d'un système avec son étalonnage

1.2 Approbation de type

1.3 Décision prise par un organisme désigné, selon laquelle le modèle d'analyseur est conforme aux exigences spécifiées Conditions de référence

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

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

1.4 Dérive

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

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

1.5 Dérive à long terme

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

1.6 Essai d'approbation de type

Examen de deux analyseurs ou plus de même modèle qui sont confiés par un fabricant à un organisme désigné ; cet examen inclut les essais nécessaires à l'approbation du modèle

1.7 Erreur de moyennage

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

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

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

1.9 Etalonnage

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

- NOTE 1 Le résultat d'un étalonnage permet soit d'attribuer aux indications les valeurs correspondantes du mesurande, soit de déterminer les corrections à appliquer aux indications.
- NOTE 2 Un étalonnage peut aussi servir à déterminer d'autres propriétés métrologiques telles que les effets de grandeurs d'influence.
- NOTE 3 Le résultat d'un étalonnage peut être consigné dans un document appelé certificat d'étalonnage ou rapport d'étalonnage.

1.10 Facteur d'élargissement

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

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

1.11 Gaz de zéro

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

1.12 Gaz de point échelle

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

1.13 Indication d'un instrument de mesure

Valeur fournie par un instrument de mesure

- NOTE 1 La valeur lue sur le dispositif d'affichage peut être appelée indication directe : elle doit être multipliée par la constante de l'instrument pour obtenir l'indication.
- NOTE 2 La grandeur peut être le mesurande, un signal de mesure ou une autre grandeur utilisée pour calculer la valeur du mesurande.
- NOTE 3 Pour une mesure matérialisée, l'indication est la valeur qui lui est assignée.

1.14 Interférent

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

1.15 Justesse

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

1.16 Ligne de prélèvement

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

1.17 Limite de détection

Plus petite concentration d'un mesurande qui peut être détectée de manière fiable par un processus de mesurage spécifique

1.18 Linéarité

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

1.19 Mesurage élémentaire

Mesurage moyenné sur une période égale au temps de réponse de l'analyseur

1.20 Mesurage indépendant

Mesurage élémentaire qui n'est pas influencé par un mesurage précédent obtenu en séparant deux mesurages élémentaires par au moins quatre temps de réponse

1.21 Organisme désigné

Organisme qui a été désigné pour une tâche spécifique (essais d'approbation de type et/ou activités d'assurance/de contrôle qualité sur site) par l'autorité compétente dans les États membres

1.22 Réglage

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

1.23 Rendement du four de conversion

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

1.24 Répétabilité (à zéro et au point d'échelle)

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

NOTE Ces conditions sont appelées **conditions de répétabilité**.

Les conditions de répétabilité comprennent :

- même mode opératoire
- même observateur
- même analyseur utilisé dans les mêmes conditions
- même lieu
- répétition durant une courte période de temps (hors exigences spécifiées par le constructeur).

La répétabilité peut s'exprimer quantitativement à l'aide des caractéristiques de dispersion des résultats.

1.25 Reproductibilité sur site

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

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

- le même mode opératoire de mesure ;
- deux analyseurs identiques, utilisés dans les mêmes conditions ;
- la même station de mesure pour les essais ;
- une période de fonctionnement sans intervention (hors exigences de maintenance spécifiées par le fabricant).

NOTE 2 La reproductibilité sur site a pour objectif de quantifier l'éventuelle incertitude due à des variations de fabrication et donc de comportement d'un appareil à l'autre dans une série de production du même type d'appareil.

1.26 Résolution (d'un dispositif afficheur)

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

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

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

1.27 Résultat brut

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

1.28 Résultat corrigé

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

2 Processus d'estimation de l'incertitude élargie

2.1 Processus d'estimation

Le calcul d'incertitude tel que présenté dans les articles suivants correspond à une approche « théorique » qui permet de quantifier la contribution de chaque caractéristique de performance à l'incertitude globale, et d'identifier les points sur lesquels il convient d'améliorer les caractéristiques (à la charge du fabricant) et/ou de focaliser sur les contrôles métrologiques et les conditions de mise en œuvre des analyseurs (à la charge de l'utilisateur), en limitant le domaine de variation des facteurs d'influence par exemple, pour diminuer l'incertitude.

Toutefois, comme le préconise la norme NF EN ISO 14956, l'utilisateur doit vérifier la cohérence de ses calculs en les confrontant aux résultats de comparaisons interlaboratoires ou intralaboratoires sur site.

2.2 Description de la méthode de mesure

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

Après réglage, les analyseurs automatiques prélèvent de l'air ambiant à travers une ligne de prélèvement afin de mesurer en continu les concentrations des polluants présents.

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

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

2.3 Définition du mesurande

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

- la conversion des valeurs analogiques en valeurs numériques le cas échéant,
- l'application du facteur de conversion (nmol/mol en $\mu\text{g/m}^3$ et $\mu\text{mol/mol}$ en mg/m^3) et de l'arrondi,

- la transmission des données au poste central,
- la gamme de mesure couramment utilisée.

Dans le cas des Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l’Air (AASQA), le pas de temps choisi pour moyenner les valeurs instantanées est un pas quart-horaire ; 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 conviendra d’adapter les calculs.

Les **gammes de mesure** couramment utilisées pour les appareils de station sont données dans le tableau ci-après.

Tableau 1 : Gamme de mesure couramment utilisée pour les appareils de station

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

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

Le cas particulier du NO₂, qui est un mesurage indirect, est traité à l’article 4.

2.4 Analyse du processus de mesure

2.4.1 Méthode des « 5 M » - recherche des causes d’erreurs

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

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

2.4.2 Les moyens

Le terme « moyens » regroupe les éléments suivants :

- La ligne de prélèvement et le filtre

Si des pertes dans la ligne de prélèvement sont détectées, et si elles ne sont pas éliminées, la teneur du composé mesuré est égale à la teneur donnée par l’analyseur à laquelle sont ajoutées les corrections pour compenser ces pertes. Ces dernières peuvent être dues à une absorption ou adsorption du composé mesuré dans la ligne de prélèvement, ou à des transformations/réactions du composé dans le système de prélèvement.

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

- L’analyseur

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

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

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

— Les étalons

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

— Le système d'acquisition et la chaîne de transmission

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

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

2.4.3 La méthode

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

2.4.4 Le milieu

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

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

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

2.4.5 La matière (air)

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

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

2.4.6 La main d'œuvre

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

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

2.4.7 Synthèse

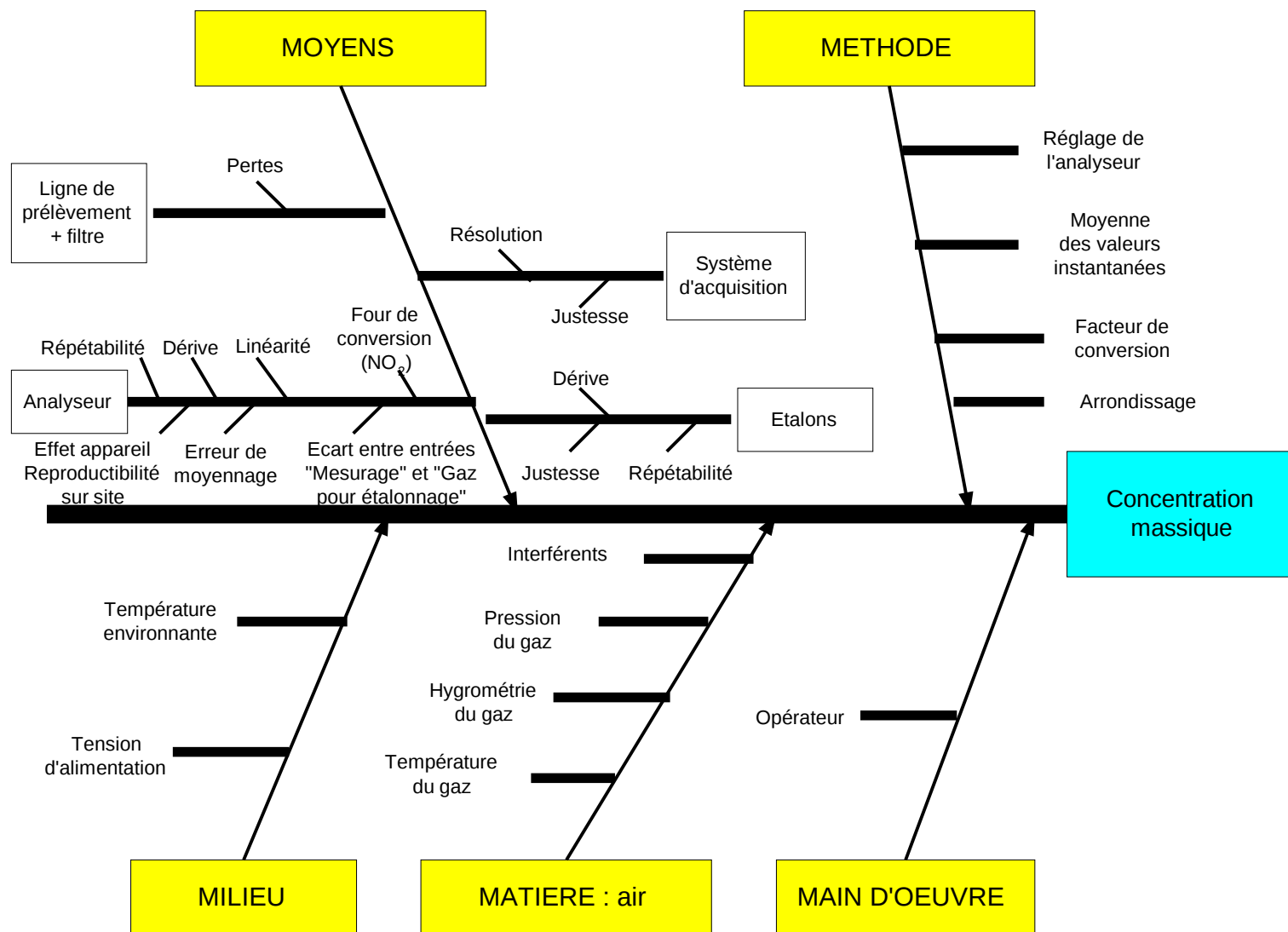


Figure 1 : Application de la méthode des « 5M » au processus de mesure du CO, NO, NO_x, NO₂, SO₂ et O₃

3 Estimation de l'incertitude élargie sur un mesurage ¼ horaire de SO₂, NO, NOx, CO et O₃

3.1 Modèle mathématique

3.1.1 Expression de la concentration volumique quart-horaire $C_{Vol,QH}$ (en nmol/mol ou en µmol/mol)

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

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

Avec :

- $C_{Vol,QH}$ la concentration volumique quart-horaire en SO₂, NO, NOx, O₃ ou CO mesurée en tête de ligne de prélèvement (en nmol/mol pour les composés SO₂, NO, NOx et O₃ et en µmol/mol pour le composé CO),
- $C_{QH\ brute}$ la concentration volumique quart-horaire moyennée non corrigée (en nmol/mol pour les composés SO₂, NO, NOx et O₃ et en µmol/mol pour le composé CO), dont l'expression figure en (2),
- $\sum Corrections$ la somme des corrections (en nmol/mol pour les composés SO₂, NO, NOx et O₃ et en µmol/mol pour le composé CO), dont l'expression est donnée en (3).

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

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

Avec :

- C_0 la concentration du gaz de zéro utilisé pour le réglage de l'analyseur (en nmol/mol ou en µmol/mol),
- C la concentration du gaz de point échelle utilisé pour le réglage de l'analyseur (en nmol/mol ou en µmol/mol),
- L_0 la lecture obtenue pour le gaz de zéro (en nmol/mol ou en µmol/mol),
- L la lecture obtenue pour le gaz de point échelle (en nmol/mol ou en µmol/mol),
- $L_{Vol,QH}$ la lecture de la concentration volumique quart-horaire obtenue pour le composé considéré (SO₂, NO, NOx, O₃ ou CO dans l'air ambiant) (en nmol/mol ou en µmol/mol).

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

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

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

Les corrections, propres à chaque appareil, doivent être évaluées. Dans certains cas, la valeur de la correction peut être nulle. Par exemple, les paramètres d'influence (facteurs d'environnement et interférents) pouvant croître ou décroître au cours de la période de mesure, il est alors considéré qu'en moyenne la correction est nulle. Que la valeur de la correction soit nulle ou non, l'incertitude associée à la valeur de la correction doit être prise en compte dans le calcul de l'incertitude élargie.

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

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

Chacun des membres de l'équation est déterminé à l'article 3.2.

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

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

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

Avec :

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

La concentration massique quart-horaire $C_{Mass,QH}$ est ensuite arrondie selon des règles qui dépendent du système d'exploitation utilisé et du rang de l'arrondi choisi par l'utilisateur (article 3.2.15).

3.2 Evaluation des incertitudes-types

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

- à différents niveaux de concentration de la gamme étudiée pour le test de linéarité,
- à deux niveaux de concentration pour les autres caractéristiques métrologiques et pour la sensibilité aux grandeurs d'influence physiques et chimiques : à zéro, et à 70-80 % de la gamme d'évaluation (étendue de mesure certifiée) ou au niveau de la valeur limite selon les caractéristiques métrologiques et les grandeurs d'influence considérées.

En annexe B sont fournis les critères de performance que doivent respecter les analyseurs mesurant NO, NO_x, SO₂, O₃ ou CO, fixés dans les normes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626.

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

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

Ces extrapolations sont effectuées pour les caractéristiques de performance faisant l'objet des articles 3.2.2, 3.2.3, 3.2.5, 3.2.6, 3.2.11 et 3.2.12.

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

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

— Gaz de point d'échelle

Pour le point d'échelle, il peut être utilisé soit des mélanges de gaz comprimés en bouteille, soit des systèmes dynamiques.

Il est possible de considérer l'ensemble du parc d'étalons de point d'échelle pour un polluant donné, en prenant en compte dans le budget d'incertitudes la valeur d'incertitude-type la plus élevée entre le parc de bouteilles et les systèmes dynamiques.

$$u(C) = \sqrt{\left(\frac{U(\text{Etalon})}{2}\right)^2 + (u_D)^2} \quad (5.1)$$

Avec :

- $u(C)$ l'incertitude-type due au gaz de point d'échelle (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),
- $U(\text{Etalon})$ l'incertitude élargie absolue du gaz de point d'échelle donnée sur le certificat d'étalonnage (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$) ;
Les normes européennes exigent que les gaz pour étalonnage soient vérifiés au moins tous les six mois. L'incertitude d'étalonnage peut être prise égale à la moyenne des incertitudes d'étalonnage sur une année.
- u_D l'incertitude-type liée à la dérive de la concentration du gaz de point d'échelle entre deux étalonnages de ce gaz (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$).

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

- Dans le cas des mélanges de gaz comprimés en bouteille et des systèmes dynamiques : soit à une EMT (Erreur Maximale Tolérée : se reporter à l'annexe C) choisie par l'utilisateur ; par exemple si l'utilisateur se fixe comme dérive maximale, 3 % de la concentration précédente pour le point d'échelle, l'incertitude liée à la dérive de la concentration du gaz de point d'échelle sera alors calculée de la façon suivante :

$$u_D = \frac{0,03 \times C}{\sqrt{3}}$$

- Dans le cas des mélanges de gaz comprimés en bouteille et des systèmes dynamiques : soit à une valeur fixée sur la base des écarts de concentration entre deux étalonnages successifs d'un même gaz pour étalonnages relevés sur une année, en prenant par exemple l'écart maximal E_{max}

$$u_D = \frac{E_{max}}{\sqrt{3}}$$

- Dans le cas des systèmes dynamiques : soit en calculant pour chaque système, l'écart-type de dispersion des concentrations obtenues sur un historique suffisant d'étalonnages successifs (8 valeurs successives permettent d'avoir une bonne estimation de la dispersion des valeurs).

Dans ce cas, il ne doit pas y avoir de modification de la configuration du système dynamique sur la période prise en compte.

L'incertitude-type de dérive est prise égale à l'écart-type de dispersion maximum observé parmi l'ensemble des systèmes dynamiques utilisés.

Dans la pratique, cette composante est souvent négligeable en raison des faibles valeurs de dérive constatées.

NOTE Lorsque l'analyseur d'oxydes d'azote est réglé avec une bouteille de gaz pour étalonnage de NO dont le gaz de complément est de l'azote, il peut être constaté un effet de matrice lors du mesurage de NO dans l'air ambiant. Il est préconisé de ne pas effectuer de correction sur la concentration. Cependant, l'incertitude liée à cet effet de matrice peut être prise en compte dans l'évaluation de l'incertitude due à l'étalonnage. Cet aspect n'est pas évoqué dans la norme NF EN 14211.

- Gaz de zéro

$$u(C_0) = \sqrt{\left(\frac{U(Étalon)}{2}\right)^2 + (u_D)^2} \quad (5.2)$$

$$\text{Ou } u(C_0) = \sqrt{\left(\frac{EMT}{\sqrt{3}}\right)^2} \quad (5.3)$$

Avec :

- $u(C_0)$ l'incertitude-type due au gaz de zéro (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$)
- $U(Étalon)$ l'incertitude élargie du gaz de zéro donnée sur le certificat d'étalonnage, sur le constat de vérification, ou définie par le postulat national ci-dessous (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$)

Postulat : Dans le gaz de zéro de pureté supérieure ou égale à 99,9997 %, on peut considérer que les concentrations en O_3 , SO_2 , NO/NO_x et CO sont nulles (n'étant pas pour l'instant en mesure de quantifier les concentrations voisines de zéro) ; dans ce cas, l'incertitude associée est calculée en utilisant une loi uniforme de demi-étendue 1 nmol/mol pour l' O_3 , le SO_2 et le NO/NO_x et de demi-étendue 0,1 $\mu\text{mol/mol}$ pour le CO .

- u_D l'incertitude-type liée à la dérive de la concentration du gaz de zéro entre deux étalonnages de ce gaz (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$)

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

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

Dans la pratique, cette composante est négligeable en raison des faibles dérives constatées

- EMT l'erreur maximale tolérée qui peut être fixée, sur la base de l'expérience acquise à :

- 2 nmol/mol pour les composés O_3 , NO/NOx/NO₂ et SO₂,
- 0,2 $\mu\text{mol/mol}$ pour le composé CO

Ces EMT prennent notamment en compte l'incertitude due à la dérive de la concentration dans le temps.

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

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

L'écart-type de répétabilité est calculé, lors de l'évaluation de l'analyseur, à partir des résultats des répétitions des mesurages généralement à deux niveaux de concentration, puis lors de l'étalonnage périodique des analyseurs, au moins tous les trois mois, ou tous les six mois si la stabilité de l'analyseur et celle des gaz pour étalonnage sur cette période peuvent être démontrées.

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

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

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

Avec :

- $u(L_0)$ l'incertitude-type sur la lecture du gaz de zéro (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),
- s_{iz} l'écart-type de répétabilité à zéro (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),
- x_{iz} le $i^{\text{ème}}$ mesurage au point zéro (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),
- $\bar{x}_z$ la valeur moyenne des n mesurages au point zéro effectués lors de l'évaluation de la répétabilité de l'analyseur (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$).

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

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

Avec :

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

Toutefois, dans certains cas, à zéro comme au point d'échelle, 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 de lecture devient égale à :

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

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

Pour le test de répétabilité effectué lors de l'approbation de type du modèle de l'analyseur, les normes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626 prévoient sa détermination à zéro et à un seuil réglementaire défini, en réalisant 20 mesurages élémentaires après attente préalable d'un temps équivalent à un mesurage indépendant.

Pour le contrôle périodique de la répétabilité, les normes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626 prévoient que le test soit effectué lors de l'étalonnage de l'analyseur, à 0 et à une concentration recommandée de 70-80 % de l'étendue de mesurage, et en réalisant 10 mesurages élémentaires après attente préalable d'un temps équivalent à un mesurage indépendant.

Il convient de noter que les critères auxquels doivent être comparées les valeurs d'écart-types de répétabilité à zéro et au point d'échelle sont différents de ceux fixés pour l'approbation de type de l'analyseur (cf. annexe B, tableau B.2).

L'incertitude-type de répétabilité est égale à l'écart-type des mesurages élémentaires.

Il est possible de considérer, par exemple, l'ensemble du parc d'analyseurs pour un gaz donné, en prenant en compte dans le budget d'incertitudes, la valeur d'écart-type relatif de répétabilité la plus élevée pour les différentes concentrations testées et parmi les modèles d'analyseurs utilisés.

3.2.3 Incertitude-type sur la lecture volumique effectuée en air ambiant $u(L_{Vol,QH})$ (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$)

L'incertitude de lecture du point de mesurage $u(L_{Vol,QH})$ est calculée de façon analogue à l'incertitude associée à la lecture du gaz de point d'échelle (article 3.2.2.).

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

Avec :

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

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 de lecture devient égale à :

$$u(L_{Vol,QH}) = \left(\frac{R\acute{e}s}{2\sqrt{3}}\right)$$

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

3.2.4 Incertitude-type de linéarité $u(C_{Lin\acute{e}arit\acute{e}})$ (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$)

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

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

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

Il est donc préférable de calculer l'incertitude-type liée à l'écart de linéarité en prenant comme résidu maximum $X_{lin,max}$, l'écart maximum relatif entre la teneur mesurée et la teneur de référence, obtenu

pour les niveaux de concentrations de tests autres que zéro. L'écart $X_{lin,max}$ sera donc exprimé en % de la concentration à laquelle il a été mesuré.

Les normes européennes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626 prévoient pour la détermination de la linéarité lors de l'approbation de type, puis lors de l'installation initiale sur site, au moins 5 mesurages élémentaires après attente préalable d'un temps équivalent à un mesurage indépendant lors de chaque changement de niveau de concentration, à six niveaux de concentration (80-40-0-60-20-95 % de la valeur maximale de l'étendue de mesure).

Dans le cas du contrôle de linéarité périodique, vérifiée sur le terrain ou en laboratoire, les normes prévoient de réaliser le test à au moins quatre niveaux de concentration (0-60-20 et 95 % de la valeur maximale de l'étendue de mesure) et d'effectuer pour chaque niveau de concentration au moins deux mesurages élémentaires après attente préalable d'un temps équivalent à un mesurage indépendant lors de chaque changement de niveau de concentration.

Il est considéré qu'il y a une probabilité égale que l'écart de linéarité soit égal à une valeur de l'intervalle défini par $[-X_{lin,max} ; +X_{lin,max}]$. Il est donc appliqué une loi uniforme : l'écart maximum est alors divisé par $\sqrt{3}$ pour calculer l'incertitude-type due à la linéarité $u(C_{Linéarité})$, ce qui conduit à :

— Pour une concentration mesurée proche de zéro :

$$u(C_{Linéarité}) = \frac{X_{lin,z}}{\sqrt{3}} \quad (9)$$

Avec :

- $u(C_{Linéarité})$ l'incertitude-type liée à la linéarité pour une concentration mesurée proche de zéro (en nmol/mol ou en μ mol/mol),
- $X_{lin,z}$ le résidu à zéro (en nmol/mol ou en μ mol/mol).

— Pour un autre niveau de concentration

$$u(C_{Linéarité}) = \frac{X_{lin,max}}{\sqrt{3}} \times \frac{C_{Vol,QH}}{100} \quad (10)$$

Avec :

- $u(C_{Linéarité})$ l'incertitude-type liée à la linéarité pour des concentrations $C_{Vol,QH}$ supérieures à $3 \times s_{Iz}$ (en nmol/mol ou en μ mol/mol),
- $X_{lin,max}$ l'écart relatif maximum entre la teneur mesurée et la teneur de référence (en % de la concentration mesurée lors du test de linéarité),
- $C_{Vol,QH}$ la concentration volumique quart-horaire (en nmol/mol ou en μ mol/mol).

NOTE 1 Il est possible de considérer l'ensemble du parc d'analyseurs pour un gaz donné, en prenant en compte dans le budget d'incertitudes, la valeur d'écart relatif de linéarité la plus élevée parmi les modèles d'analyseurs utilisés.

NOTE 2 Cette valeur d'écart de linéarité peut être issue des résultats des tests de linéarité effectués lors de l'installation initiale de l'analyseur sur site ou lors des contrôles périodiques, ou peut être recalculée à partir des tests effectués lors de l'approbation de type. En effet, l'écart de linéarité donné dans les rapports d'approbation de type correspond à l'écart par rapport à la régression linéaire. Lorsque les détails des résultats des tests sont disponibles dans les rapports d'approbation de type, l'écart de linéarité tel que défini ci-dessus peut être

déterminé en calculant à chaque niveau de concentration, l'écart entre la moyenne des valeurs mesurées et la concentration de référence, et en retenant l'écart le plus élevé.

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

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

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

$$u(C_{\text{Entrées "Mesure" / "Gaz pour étalonnage"}}) = \frac{\sqrt{L_{\text{Mesure}}^2 - L_{\text{Gaz pour étalonnage}}^2} \times \frac{C_{\text{Vol,QH}}}{C_G}}{\sqrt{3}} \quad (11)$$

Avec :

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

3.2.6 Incertitude-type due à la dérive de l'analyseur sur site $u(C_{\text{Dérive}})$ (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$)

La contribution à l'incertitude de mesure de la dérive sur site de l'analyseur, peut être estimée soit à partir de « la dérive à long terme » telle que déterminée lors de l'évaluation de l'analyseur conformément aux normes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626, soit à partir de la dérive maximale ou la dérive moyenne que l'utilisateur a pu observer entre deux réglages de l'appareil.

Il est possible de considérer l'ensemble du parc d'analyseur pour un gaz donné.

3.2.6.1 Détermination de l'incertitude due à la dérive de l'analyseur sur site à partir du test de « dérive à long terme »

La « dérive à long terme » déterminée lors de l'évaluation de l'analyseur sur site, correspond à la dérive mesurée sur la période de fonctionnement sans intervention, c'est à dire la période pendant laquelle la dérive remplit le critère de performance donné dans les normes.

L'essai sur site dure trois mois. La dérive à long terme est donc :

- au plus égale au critère de performance si la période de fonctionnement sans intervention est inférieure à trois mois,

- égale à l'écart de concentration mesuré entre le début et la fin de la période de trois mois, si la période de fonctionnement est d'au moins trois mois,
- égale à l'écart de concentration mesuré entre le début et la fin de la période de fonctionnement sans intervention, si le fabricant de l'appareil spécifie une période plus courte pour réaliser des opérations de maintenance pouvant inclure un réglage.
- A zéro

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

$$u(C_{\text{Dérive à zéro}}) = \frac{D_z}{\sqrt{3}} \quad (12)$$

Avec :

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

- Au point d'échelle

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

$$u(C_{\text{Dérive au point échelle}}) = \frac{D_G \times C_{\text{Vol, QH}}}{100 \times \sqrt{3}} \quad (13)$$

Avec :

- $u(C_{\text{Dérive au point échelle}})$ l'incertitude-type due à la dérive au point d'échelle (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),
- D_G la dérive à la concentration C_G déterminée lors de l'évaluation de l'analyseur (en % de la concentration),
- $C_{\text{Vol, QH}}$ la concentration volumique quart-horaire (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$).

3.2.6.2 Détermination de l'incertitude due à la dérive de l'analyseur sur site à partir de l'exploitation des données des raccordements des analyseurs

La procédure consiste à exploiter les données des raccordements des analyseurs, par exemple pour les analyseurs utilisés dans les stations de surveillance de la qualité de l'air ambiant, les étalonnages effectués avec des étalons de transfert de niveau 2 vers niveau 3.

De ce fait, la périodicité de contrôle de dérive est liée à la périodicité d'étalonnage de l'analyseur ; la dérive est donc contrôlée au moins tous les trois mois, les normes exigeant qu'un étalonnage soit effectué au moins tous les trois mois.

L'incertitude de dérive dans le temps entre deux réglages et sans intervention sur l'analyseur entre ces deux réglages, peut être estimée :

- A partir du seuil d'invalidation des données ou de déclenchement d'une intervention sur l'analyseur, comme suit :

$$u(C_{Dérive}) = \sqrt{\left(\frac{Seuil}{\sqrt{3}}\right)^2} \quad (14.1)$$

Avec :

- $u(C_{Dérive})$ l'incertitude-type due à la dérive au zéro ou au point d'échelle (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),
- $Seuil$ le seuil d'écart de concentration par rapport à la valeur du gaz pour étalonnage au-delà duquel l'analyseur doit être réglé ou une intervention doit être déclenchée (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$).
- A partir des écarts de concentration obtenus par exemple sur une année, entre la lecture de l'analyseur et la valeur du gaz pour étalonnage injecté lors de l'étalonnage périodique de l'appareil, avant son réglage, en considérant l'écart maximal selon l'équation suivante :

$$u(C_{Dérive}) = \sqrt{\left(\frac{E_{max}}{\sqrt{3}}\right)^2} \quad (14.2)$$

Avec :

- $u(C_{Dérive})$ l'incertitude-type due à la dérive au zéro ou au point d'échelle (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),
- E_{max} l'écart maximal de concentration obtenu par exemple sur une année, entre la lecture de l'analyseur et la valeur du gaz pour étalonnage injecté lors de l'étalonnage périodique (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$).

NOTE Dans cette quantification de l'effet lié à la dérive des analyseurs à partir de l'exploitation des données des raccordements des analyseurs, il est également pris en compte :

- l'effet de l'opérateur et de la mise en œuvre du contrôle,
- la répétabilité des moyens de raccordement,
- la sensibilité des analyseurs aux conditions ambiantes qui peuvent varier (la plupart des stations sont thermostatées, mais il peut toutefois y avoir des variations de température environnante ; les analyseurs peuvent également réagir aux variations de pression atmosphérique ainsi qu'aux variations de tension électrique d'alimentation),
- ainsi que l'effet du vieillissement des appareils.

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

Pour déterminer la reproductibilité lors de l'évaluation d'un modèle d'analyseur, deux analyseurs identiques (même fabricant et même modèle) sont installés pendant trois mois sur un même site, mesurant simultanément en des points équivalents, et de telle sorte que la réponse de l'un n'influe pas sur la réponse de l'autre. La reproductibilité peut également être déterminée par des essais réalisés hors approbation de type.

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

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

Avec :

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

La reproductibilité telle que définie dans les normes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626 permet d'évaluer les écarts entre des appareils de même modèle soumis aux mêmes conditions d'environnement et de matrice, et donc de quantifier les écarts de caractéristiques de performance entre deux appareils qui devraient avoir les mêmes performances. Il est à noter que les écarts éventuels entre les réponses des deux appareils en test sont liés, en valeur relative, au niveau de concentration moyen sur le site, et pour les paramètres d'influence physiques et pour les interférents, aux conditions environnementales du site sur lequel les analyseurs sont évalués : si les deux analyseurs n'ont pas exactement la même sensibilité aux facteurs d'influence, les écarts de réponse seront d'autant plus importants que la plage de variation des facteurs d'influence sera large. Selon la typologie des sites (proximité, (péri)urbaine, rurale), les résultats en valeur absolue obtenus peuvent donc être différents.

Les essais sur site doivent être effectués dans une station présentant les caractéristiques données dans le tableau 2.

Tableau 2 : Sites sur lesquels doivent être effectués les essais de reproductibilité

Mesurande	Sélection de la station de mesure
O ₃	Telle que la concentration moyenne soit > 30 % du seuil d'alerte horaire
NOx	Station de proximité, telle que la concentration moyenne soit > 30 % valeur limite horaire
CO	Station de proximité
SO ₂	Station de proximité

L'incertitude-type de reproductibilité sur site $u(C_{\text{Reproductibilité sur site}})$ est calculée à partir des écarts entre les valeurs mesurées par les deux appareils en simultanée, en utilisant l'équation ci-après :

$$u(C_{\text{Reproductibilité sur site}}) = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n D_{f,i}^2}}{L} \times C_{\text{Vol,QH}} \quad (16)$$

Avec :

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

Lorsqu'un parc d'analyseurs comprend des appareils de différents modèles, il est possible de considérer l'ensemble du parc d'analyseur pour un mesurande donné, en prenant en compte dans le budget d'incertitudes la valeur de reproductibilité la plus élevée parmi les modèles d'analyseurs utilisés.

3.2.8 Incertitude-type due à l'erreur de moyennage $u(C_{\text{Moyennage}})$ (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$)

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

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

$$u(C_{\text{Moyennage}}) = \frac{E_{\text{Moyennage}} \times C_{\text{Vol,QH}}}{\sqrt{3} \times 100} \quad (17)$$

Avec :

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

3.2.9 Incertitude-type due à la ligne de prélèvement $u(C_{\text{Ligne de prélèvement}})$ (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$)

L'incertitude-type due à la ligne de prélèvement est liée aux pertes dans la ligne de prélèvement et au niveau du filtre.

Elle peut être évaluée soit :

- En considérant des écarts maximums de 2 % pour les pertes dans la ligne de prélèvement et de 3 % pour les pertes dues au filtre (valeurs fixées par les normes européennes),
- En utilisant les erreurs maximales tolérées fixées par l'utilisateur suite à des essais qu'il a réalisés.

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

$$u(C_{\text{Ligne de prélèvement}}) = \sqrt{\left(\frac{E_{\text{max,ligne}}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{E_{\text{max, filtre}}}{\sqrt{3}}\right)^2} \quad \text{ou}$$

$$u(C_{\text{Ligne de prélèvement}}) = \sqrt{\left(\frac{EMT_{\text{ligne}}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{EMT_{\text{filtre}}}{\sqrt{3}}\right)^2} \quad (18)$$

Avec :

- $u(C_{\text{Ligne de prélèvement}})$ l'incertitude-type due à la ligne de prélèvement (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),

- $E_{max,ligne}$ et $E_{max,filtrer}$ les écarts maximums de concentration liés respectivement aux pertes dans la ligne et sur le filtre, fixés dans les normes (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),
- EMT l'erreur maximale tolérée fixée par l'utilisateur (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$).

Pour évaluer l'influence de la ligne de prélèvement et celle du filtre, il convient d'appliquer le mode opératoire suivant :

- Injection du gaz pour étalonnage en amont du porte-filtre avec le filtre usagé, puis en amont du porte-filtre sans filtre : ce test permet d'évaluer l'influence du filtre qui ne doit pas dépasser 3 % du signal de l'analyseur.
- Injection du gaz pour étalonnage en entrée du système de prélèvement puis à l'entrée de l'analyseur en amont du porte-filtre : ce mode opératoire permet de déterminer l'influence de la ligne uniquement, qui doit être inférieure ou égale à 2 % du signal de l'analyseur ; il convient que les deux injections soient effectuées dans les mêmes conditions c'est-à-dire avec ou sans le filtre.

Lors de ce test, si la fuite de mise à pression ambiante est placée en entrée de ligne et non au plus proche de l'analyseur, cela présente l'avantage de tester simultanément l'effet de la perte de charge dans la ligne et celui des absorptions. Les normes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626 exigent que l'effet de la pression le long de la ligne de prélèvement, filtre à particules compris, ne dépasse pas 1 %. Il est admis que l'incertitude liée à cet effet est incluse dans l'incertitude de 2 % liée aux pertes dans la ligne de prélèvement.

Dans le cas des NO_x , les tests doivent être effectués sur NO_2 qui est le composé réglementé, mais il est recommandé de les effectuer également sur NO .

NOTE Dans le cas de l'utilisation d'un collecteur (ou manifold), il est difficile de réaliser ces tests avec les moyens techniques actuellement disponibles dans les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA).

3.2.10 Incertitude-type due au système d'acquisition $u(C_{\text{Système d'acquisition}})$ (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$)

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

L'incertitude-type due au système d'acquisition est liée :

- A l'écart lié à la résolution du système d'acquisition et à sa répétabilité ;
- Dans le cas d'un système analogique : à l'écart éventuel entre le signal émis en sortie d'analyseur et celui stocké au poste central, lié à la justesse du système.

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

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

$$u(C_{\text{système d'acquisition}}) = \sqrt{\left(\frac{U(Etal_{station})}{2} \right)^2} \quad (19.1)$$

Avec :

- $u(C_{\text{systeme d'acquisition}})$ l'incertitude-type due au système d'acquisition (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),
- $U(Eta_{\text{station}})$ l'incertitude élargie donnée dans le certificat d'étalonnage ou dans le constat de vérification exprimée en équivalent concentration (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$).
- A partir de données issues du contrôle effectué par l'utilisateur : dans ce cas, il peut être défini, par exemple, une EMT basée sur l'écart moyen ou sur l'écart maximum observé par l'utilisateur lors de générations ou de simulations de générations de concentrations. L'incertitude-type associée au système d'acquisition doit également tenir compte de la répétabilité calculée en réalisant des séries de simulations de transmissions de données et de la résolution du système. Cette dernière étant prise en compte lors de la détermination de la répétabilité, l'incertitude associée au système d'acquisition est alors donnée par :

$$u(C_{\text{systeme d'acquisition}}) = \sqrt{\left(\frac{EMT_{\text{systemed'acquisition}}}{\sqrt{3}} \right)^2 + (S_{r,\text{systemed'acquisition}})^2} \quad (19.2)$$

Avec :

- $u(C_{\text{systeme d'acquisition}})$ l'incertitude-type due au système d'acquisition (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),
- $EMT_{\text{systemed'acquisition}}$ l'erreur maximale admissible du système d'acquisition fixée par l'utilisateur dans le cas d'un système d'acquisition analogique, traduisant l'erreur de justesse maximale admissible (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),
 En l'absence de test pour déterminer le biais dû au transfert, une EMT de 20 mV convertie en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$ en tenant compte de la gamme de l'analyseur utilisée, peut être appliquée.
- $S_{r,\text{systemed'acquisition}}$ l'écart-type de répétabilité du système d'acquisition (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$).

L'écart-type de répétabilité du système d'acquisition peut être déterminé à l'aide d'un générateur de tension raccordé.

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

$$u(C_{\text{systeme d'acquisition}}) = \sqrt{\left(\frac{EMT_{\text{systemed'acquisition}}}{\sqrt{3}} \right)^2 + \left(\frac{R\acute{e}s}{\sqrt{3}} \right)^2} \quad (19.3)$$

Avec : $R\acute{e}s$ la résolution de la centrale d'acquisition (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$).

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

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

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

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

Bien que les plages de variation des paramètres d'influence appliquées pendant les essais d'approbation de type soient larges, les normes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626 prévoient, après le choix d'un analyseur approuvé par type, que son aptitude à répondre aux critères de performance et notamment son incertitude de mesure, soit validée pour les conditions spécifiques du site auquel il est destiné. Pour ce faire, l'amplitude de variation de chaque paramètre d'influence physique doit être évaluée sur le site au cours d'une année entière, afin de vérifier si elle est comprise dans la plage appliquée lors de l'approbation de type. Si ce n'est pas le cas, l'analyseur doit être soumis à de nouveaux essais et l'incertitude de mesure doit être ré-estimée afin de vérifier qu'elle reste conforme aux prescriptions réglementaires. Si c'est le cas, l'incertitude de mesure peut également être ré-estimée afin d'affiner sa valeur pour le site considéré.

Dans les articles 3.2.11.1 à 3.2.11.4, il est indiqué les plages de variations qui peuvent être prises en compte lorsqu'elles n'ont pas été évaluées, par retour d'expérience de conditions environnementales dans des stations de mesure.

Les tests d'influence des paramètres physiques sont effectués à zéro et en concentration ou seulement en concentration ; dans le calcul d'incertitude, c'est la valeur la plus élevée qui doit être utilisée.

L'incertitude-type est calculée à partir du coefficient de sensibilité et de la plage de variation du paramètre d'influence par rapport à sa valeur au moment du réglage des analyseurs.

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

$$u(C_{xj}) = \left(\frac{\partial C_{xj}}{\partial \Delta x_j} \right) \times u(\Delta x_j) = x_{j,inf} \times u(\Delta x_j) \quad (20)$$

Avec :

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

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

NOTE Pour un analyseur donné, il est conseillé de privilégier les coefficients de sensibilité qui lui sont propres si des essais ont été effectués pour les déterminer. En l'absence d'essais spécifiques, il est recommandé d'appliquer les coefficients de sensibilité reportés dans le rapport d'évaluation ou d'approbation de type du modèle d'analyseur. Enfin, en l'absence totale de données, il convient d'utiliser par défaut les critères de performance des normes européennes résumés dans le tableau B.1 en annexe B.

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

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

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

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

Avec :

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

Dans ce cas, l'équation (20) prend l'expression suivante :

$$u(C_{xj}) = b_{j,inf} \times \sqrt{\frac{(x_{j,max} - x_{j,réglage})^2 + (x_{j,min} - x_{j,réglage}) \times (x_{j,max} - x_{j,réglage}) + (x_{j,min} - x_{j,réglage})^2}{3}} \quad (22)$$

Cas où le calcul peut être simplifié :

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

$$u(\Delta x_j) = \frac{(x_{j,max} - x_{j,min})}{2\sqrt{3}} \quad (23)$$

$$\text{et } u(C_{xj}) = b_{j,inf} \times \frac{(x_{j,max} - x_{j,min})}{2\sqrt{3}} \quad (24)$$

C'est par exemple l'hypothèse qui peut être prise dans le cas de la tension électrique d'alimentation qui est le plus souvent égale à sa valeur nominale.

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

$$u(\Delta x_j) = \frac{(x_{j,max} - x_{j,min})}{\sqrt{3}} \quad (25)$$

$$\text{et } u(C_{xj}) = b_{j,inf} \times \frac{(x_{j,max} - x_{j,min})}{\sqrt{3}} \quad (26)$$

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

C'est par exemple ce qui peut être appliqué dans le cas de la température environnante.

Si la température environnante dans la station de mesure est mesurée, l'incertitude-type $u(C_{\text{Température environnante}})$ peut être calculée selon l'équation (22).

Si elle n'est pas mesurée, pour estimer l'intervalle de variation de la température environnante, il convient de tenir compte du type de local dans lequel se trouve l'analyseur : dans un local climatisé, dans un local non climatisé d'un bâtiment ou d'une station mobile. L'équation (26) sera alors appliquée.

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

L'amplitude de variation de la température ambiante peut être plus ou moins grande selon l'emplacement de l'analyseur ; par exemple pour un local climatisé, l'intervalle de variation peut être estimé à $\pm 3^\circ\text{C}$ soit une amplitude de 6°C ; dans un local non climatisé d'un bâtiment, l'amplitude de variation de la température peut être évaluée à $5\text{-}10^\circ\text{C}$ selon l'exposition....

NOTE Si la plage de variation de la température ambiante n'a pas été déterminée pour le local d'implantation de l'analyseur, une amplitude de 20°C peut être appliquée par défaut pour le calcul de l'incertitude.

A défaut de connaître l'écart exact de température environnante entre le moment où l'analyseur est réglé et la période de mesure, on maximalise l'incertitude-type en posant qu'elle est égale, pendant le réglage de l'analyseur, à l'une des extrémités de l'intervalle de variation ; $u(C_{\text{Température environnante}})$ est alors calculée à partir de l'équation (26), de la façon suivante :

$$u(C_{\text{Température environnante}}) = b_{j,\text{inf}} \times \frac{C_{\text{Vol,QH}}}{C_G} \times \frac{(T_{\text{Obs max}} - T_{\text{Obs min}})}{\sqrt{3}} \quad (27)$$

Avec :

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

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

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

La tension électrique d'alimentation peut être supposée égale à sa valeur nominale lors du réglage de l'analyseur ; l'incertitude-type due à l'influence de la tension d'alimentation sur la réponse de l'analyseur $u(C_{\text{Tension d'alimentation}})$ est alors calculée à partir de l'équation (24), de la façon suivante :

$$u(C_{\text{Tension d'alimentation}}) = b_{j,\text{inf}} \times \frac{C_{\text{Vol,QH}}}{C_G} \times \frac{(V_{\text{Obs,max}} - V_{\text{Obs,min}})}{2\sqrt{3}} \quad (28)$$

Avec :

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

Lorsque la tension électrique d'alimentation n'est pas mesurée, son intervalle de variation doit être estimé. Si la tension électrique est régulée, l'intervalle de variation dépend des caractéristiques du régulateur. Si elle n'est pas régulée, l'intervalle de variation peut être pris égal à celui appliqué lors du test d'évaluation de ce paramètre, à savoir 230 V (donnée EDF) $\pm 10\%$ de la tension nominale.

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

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

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

Lorsque le réglage de l'analyseur est réalisé en injectant le gaz pour étalonnage sans passer par la ligne de prélèvement, par exemple en l'injectant directement par l'entrée « mesure » ou par l'entrée « gaz pour étalonnage », il convient d'évaluer et de prendre en compte la différence de pression du gaz selon que l'analyseur est en réglage avec l'injection en entrée d'analyseur ou en période de mesure avec l'entrée du gaz analysé en tête de ligne.

En ce qui concerne la chute de pression provoquée par la pompe du collecteur, les normes imposent qu'elle soit déterminée au moins tous les trois ans par l'utilisateur ; un contrôle selon le même protocole peut être effectué dans le cas d'une ligne de prélèvement sans collecteur pour déterminer la chute de pression qu'elle induit. Toutefois, il est à noter qu'en général les écarts de pression différentielle sont négligeables devant les variations possibles de pression atmosphérique ; l'intervalle

de variation de la pression du gaz est essentiellement dépendant des variations de pression atmosphérique.

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

NOTE Par expérience, une pression de 10 kPa peut être appliquée par défaut.

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

$$u(C_{\text{Pression du gaz}}) = b_{j,\text{inf}} \times \frac{C_{\text{Vol,QH}}}{C_G} \times \frac{(P_{\text{Obs max}} - P_{\text{Obs min}})}{\sqrt{3}} \quad (29)$$

Avec :

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

3.2.11.4 Incertitude-type due à la température du gaz $u(C_{\text{Température du gaz}})$ (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$)

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

$$u(C_{\text{Température du gaz}}) = b_{j,\text{inf}} \times \frac{C_{\text{Vol,QH}}}{C_G} \times \frac{(T_{\text{Obs max}} - T_{\text{Obs min}})}{\sqrt{3}} \quad (30)$$

Avec :

- $u(C_{\text{Température du gaz}})$ l'incertitude-type due à la température du gaz (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),
- $b_{j,\text{inf}}$ le coefficient de sensibilité de la réponse de l'analyseur à une variation de la température du gaz (en nmol/mol/K ou en $\mu\text{mol/mol/K}$),
- $T_{\text{Obs min}}$ la température de gaz minimale observée sur site (en K),
- $T_{\text{Obs max}}$ la température de gaz maximale observée sur site (en K),
- C_G la concentration du gaz utilisée pour l'évaluation (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),

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

NOTE L'intervalle de variation de la température du gaz à l'entrée de l'analyseur est fonction des variations de température de l'air ambiant prélevé, mais aussi de la température du local, de la longueur de la ligne de prélèvement et du débit de prélèvement. En effet, la modélisation mathématique des échanges thermiques entre la ligne de transfert du gaz et l'air environnant montre par exemple, que pour une température extérieure de l'air de 34°C, un débit de 1 l/min et une ligne de diamètre interne de 4 mm, la température du gaz prélevé devient égale à 20°C, température environnante à l'intérieur de la station, après 1 m de distance parcourue depuis l'entrée dans la station. Il convient donc de prendre en compte ces facteurs pour évaluer l'intervalle de variation de la température du gaz prélevé.

Par défaut, on peut considérer que l'amplitude de variation de la température du gaz est égale à celle de la température environnante. Si la plage de variation n'a pas été évaluée pour le local d'implantation de l'analyseur, une plage de variation de 20°C peut être appliquée par défaut pour le calcul de l'incertitude.

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

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

Comme pour les paramètres physiques d'influence, lors des évaluations d'analyseurs, les interférents sont testés à un niveau de concentration défini (de l'ordre de la concentration maximale susceptible d'être rencontrée sur site), en supposant que l'effet sur la réponse de l'analyseur est proportionnel à la variation de la valeur de l'interfèrent, ce qui entraîne une correction de l'influence de l'interfèrent elle-même proportionnelle à la variation du paramètre.

Pour vérifier l'aptitude de l'analyseur choisi à répondre aux critères de performance et notamment au critère d'incertitude dans les conditions spécifiques de site, l'amplitude de variation sur le site, de chaque interfèrent, doit être évaluée au cours d'une année entière, afin de s'assurer que les concentrations ne dépassent pas celle appliquée lors de l'approbation de type. Si ce n'est pas le cas, l'analyseur doit être soumis à de nouveaux essais et l'incertitude de mesure doit être ré-estimée afin de vérifier qu'elle reste conforme aux prescriptions réglementaires. Si c'est le cas, l'incertitude de mesure peut également être ré-estimée afin d'affiner sa valeur pour le site considéré.

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

Si Int_j est un interfèrent pour le mesurage considéré et ΔX_{Int_j} sa variation, la variance sur la correction $u(C_{X_{Intj}})$ est donnée par :

$$u(C_{X_{Intj}}) = \left(\frac{\partial C_{X_{Intj}}}{\partial \Delta X_{Intj}} \right) \times u(\Delta X_{Intj}) \quad (31)$$

Avec :

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

— $\frac{\partial C_{X_{Int,j}}}{\partial \Delta X_{Int,j}} = b_{int,j}$

Avec :

— $b_{Int,j}$ le coefficient de sensibilité de l'analyseur à l'interfèrent Int_j à la concentration volumique quart-horaire (en nmol/mol du mesurande / nmol/mol ($\mu\text{mol/mol}$) de l'interfèrent ou en $\mu\text{mol/mol}$ du mesurande / nmol/mol ($\mu\text{mol/mol}$) de l'interfèrent),

- $u(\Delta X_{Int_j})$ l'incertitude-type associée à la variation de la concentration en interférent Int_j (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$).

L'influence de chaque interférent est déterminée par des tests en laboratoire en comparant la réponse de l'analyseur avec et sans la présence de l'interférent considéré, à zéro et à la valeur limite.

La nature et la concentration des interférents à tester est fixée dans chacune des normes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626, en fonction du mesurande et du principe de la méthode de mesure.

Les sensibilités aux interférents sont exprimés en unité de concentration du mesurande, par unité de concentration en interférent $Int_{j,test}$ qui a été testé.

Le coefficient de sensibilité est calculé à la concentration volumique quart-horaire du mesurande par extrapolation des influences déterminées aux concentrations 0 et $C_{G,VL}$ appliquées lors des tests :

$$b_{Int,j} = \frac{1}{Int_{j,test}} \left((X_{Int,j,VL} - X_{Int,j,0}) \times \frac{C_{Vol,QH}}{C_{G,VL}} + X_{Int,j,0} \right) \quad (32)$$

Avec

- $b_{Int,j}$ le coefficient de sensibilité de l'analyseur à la concentration de test $Int_{j,test}$ de l'interférent et à la concentration volumique quart-horaire en mesurande (en nmol/mol du mesurande / nmol/mol ($\mu\text{mol/mol}$) de l'interférent ou en $\mu\text{mol/mol}$ du mesurande / nmol/mol ($\mu\text{mol/mol}$) de l'interférent)
- $Int_{j,test}$ la concentration de l'interférent j appliquée pendant le test de sensibilité (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$ d'interférent).
- $X_{Int,j,0}$ l'influence sur la réponse de l'analyseur de la concentration de test de l'interférent j $Int_{j,test}$ au niveau d'une concentration nulle en mesurande (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$ du mesurande),
- $X_{Int,j,VL}$ l'influence sur la réponse de l'analyseur de la concentration de test de l'interférent j $Int_{j,test}$ au niveau de la valeur limite du mesurande (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$ du mesurande),
- $C_{Vol,QH}$ la concentration volumique quart-horaire du mesurande (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$).
- $C_{G,VL}$ la concentration du mesurande appliquée pendant le test de sensibilité au niveau de la valeur limite (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$).

Pour l'évaluation des incertitudes-types associées à la variation des teneurs en interférents, soit les intervalles de variation $[Int_{j,min}; Int_{j,max}]$ sont connus sur le site considéré car mesurés, soit ils ne sont pas mesurés et doivent être estimés. Dans ce dernier cas, il est possible d'appliquer par défaut les intervalles de variation donnés dans la norme NF EN ISO 14956 (annexe A de la norme - tableau A.1) ou les plages de variation fournies dans le tableau en annexe D de la présente norme, issues de données de surveillance de la qualité de l'air par des Associations Agréées de surveillance de la Qualité de l'Air.

Si les conditions de site n'entrent pas dans la plage de variation testée lors de l'évaluation de l'analyseur, des essais complémentaires de l'analyseur doivent être effectués.

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

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

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

Avec :

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

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

$$u(C_{X_{Intj}}) = b_{Int_j} \sqrt{\frac{(Int_{j,max} - Int_{j,réglage}) + (Int_{j,min} - Int_{j,réglage}) \times (Int_{j,max} - Int_{j,réglage}) + (Int_{j,min} - Int_{j,réglage})^2}{3}} \quad (34)$$

Avec :

- $u(C_{X_{Intj}})$ l'incertitude-type liée à l'interfèrent (en nmol/mol ou en μ mol/mol du mesurande),
- $b_{j,int}$ le coefficient de sensibilité à la concentration maximale de l'interfèrent Int_j sur site, exprimé en unité de concentration du mesurande (en nmol/mol ou en μ mol/mol),

Cas où le calcul peut être simplifié :

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

$$u(\Delta X_{Int_j}) = \sqrt{\frac{Int_{j,max}^2 + Int_{j,min} \times Int_{j,max} + Int_{j,min}^2}{3}} \quad (35)$$

$$u(C_{X_{Intj}}) = b_{Int_j} \sqrt{\frac{Int_{j,max}^2 + Int_{j,min} \times Int_{j,max} + Int_{j,min}^2}{3}} \quad (36)$$

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

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

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

$$S_{X_{Int,p}} = \sum_{i=1}^k u(C_{X_{Int,pi}}) \quad (37.1)$$

$$S_{X_{Int,n}} = \sum_{j=1}^t u(C_{X_{Int,nj}}) \quad (37.2)$$

Avec :

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

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

$$u(C_{X_{Int}}) = \max \{ S_{X_{Int,p}} ; S_{X_{Int,n}} \} \quad (37.3)$$

NOTE Pour un analyseur donné, il est conseillé de privilégier les coefficients de sensibilité qui lui sont propres si des essais ont été effectués pour les déterminer. En l'absence d'essais spécifiques, il est recommandé d'appliquer les coefficients de sensibilité reportés dans le rapport d'évaluation ou d'approbation de type du modèle d'analyseur. Enfin, en l'absence totale de données, il convient d'utiliser par défaut les critères de performance des normes européennes résumés dans le tableau en B.1.

S'il est souhaité n'utiliser qu'une valeur de sensibilité aux interférents par polluant alors que le parc est composé de différents modèles, il convient de calculer la somme des incertitudes-types dues aux interférents ayant un effet positif et la somme des incertitudes-types des interférents ayant un effet négatif pour chaque modèle et ensuite de prendre la valeur absolue maximale entre les modèles d'appareils (voir équations 37.1 à 37.3).

3.2.13 Incertitude-type due à la vapeur d'eau $u(C_{int,H_2O})$ (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$)

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

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

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

$$u(C_{X_{Int,H_2O}}) = b_{Int,H_2O} \sqrt{\frac{H_{2O,max}^2 + H_{2O,min}^2 + H_{2O,max} \times H_{2O,min}}{3}} \quad (38.1)$$

$$\text{Et } b_{Int,H_2O} = \frac{1}{H_{2O,test}} \left((X_{int,H_2O,VL} - X_{int,H_2O,0}) \times \frac{C_{Vol,QH}}{C_{G,VL}} + X_{int,H_2O,0} \right) \quad (38.2)$$

Avec :

- $u(C_{X_{Int,H_2O}})$ l'incertitude-type de la correction de l'interférence de la vapeur d'eau sur la réponse de l'analyseur (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$ du mesurande),
- b_{Int,H_2O} le coefficient de sensibilité de l'analyseur à la vapeur d'eau (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$ du mesurande),

- H_2O_{max} et H_2O_{min} les teneurs en vapeur d'eau maximale et minimale du gaz prélevé pendant la période de mesure considérée (en % d'humidité relative à 20°C et 101,3 kPa),
- H_2O_{test} la teneur en vapeur d'eau du gaz d'essai lors de l'évaluation de la sensibilité de l'analyseur (en % d'humidité relative à 20°C et 101,3 kPa),
- $X_{int,H_2O,0}$ l'influence sur la réponse de l'analyseur, de la concentration de test de la vapeur d'eau H_2O_{test} au niveau d'une concentration nulle en mesurande (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$ du mesurande),
- $X_{Int,H_2O,VL}$ l'influence sur la réponse de l'analyseur, de la concentration de test de la vapeur d'eau H_2O_{test} au niveau de la valeur limite du mesurande (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$ du mesurande).

Le coefficient de sensibilité est déterminé en laboratoire en comparant la réponse de l'analyseur avec et sans humidité, à zéro et à la valeur limite, à une teneur en humidité de 19 nmol/mol soit une humidité relative de 80 % à 20°C et 101,3 kPa.

Pour l'évaluation de l'incertitude-type associée à la variation de l'humidité relative, soit l'intervalle de variation $[H_2O_{min}; H_2O_{max}]$ est connu sur le site considéré car mesuré, soit il n'est pas mesuré et doit être estimé. Dans ce dernier cas, il est possible d'appliquer par défaut l'intervalle de variation donnée dans la norme NF EN ISO 14956 (annexe A de la norme - tableau A.1) ou la plage de variation fournie dans le tableau en annexe D de la présente norme, issue de données de surveillance de la qualité de l'air par des Associations Agréées de surveillance de la Qualité de l'Air.

La relation entre la fraction molaire de la vapeur d'eau exprimée en mmol/mol et l'humidité relative exprimée en % est décrite ci-dessous.

La fraction molaire x_v de la vapeur d'eau dans de l'air humide est égale à $x_v = \frac{n_v}{n}$

Avec :

- n_v le nombre de moles de vapeur d'eau,
- n le nombre total de moles du mélange air-vapeur d'eau.

En assimilant l'air à un gaz parfait : $n = \frac{P \times V}{R \times T}$

Avec :

- P la pression du mélange,
- V le volume du mélange,
- T la température du mélange,
- R la constante des gaz parfaits = 8,314 J/mol.K.

La pression partielle de la vapeur d'eau est définie comme étant la pression qu'aurait la vapeur d'eau si elle occupait la totalité du volume, d'où :

$$n_v = \frac{P_v \times V}{R \times T}$$

Avec :

- P_v la pression partielle de vapeur d'eau de l'air humide.

L'humidité relative pour une température et une pression donnée est définie par le rapport suivant :

$$Hr = 100 \times \left(\frac{P_v}{P_s} \right)_{P,T}$$

Avec

- Hr l'humidité relative en %,
- P_s la pression de vapeur saturante de l'air humide par rapport à l'eau.

En général, les tables de l'humidité fournissent les valeurs de pression de vapeur saturante P_{se} de la phase pure par rapport à l'eau. La relation entre P_{se} et P_s est la suivante :

$$P_s = P_{se} \times f_s$$

Avec :

- f_s le facteur d'augmentation, qui dépend de P et T ; il traduit le fait que l'air humide ne se comporte pas tout à fait comme un gaz parfait ; $f_s = 1,00445$ à 293 K et 101325 Pa.

La relation entre la fraction molaire x_v de la vapeur d'eau dans de l'air humide est donc égale à :

$$x_v = \frac{Hr \times (P_{se})_T \times (f_s)_{PT}}{100 \times P} \times 10^3 \text{ en mmol/mol}$$

Exemple : à $T = 293$ K, $P = 101325$, $P_{se} = 2349$ Pa, $f_s = 1,00445$, et $Hr = 90$ %, alors $x_v = 21,0$ mmol/mol.

3.2.14 Incertitude-type sur le facteur de conversion

Comme vu à l'article 3.1.2, la concentration volumique quart-horaire $C_{Vol,QH}$ est convertie en concentration massique quart-horaire $C_{Mass,QH}$ en multipliant la première par un facteur de conversion F_C .

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

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

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

Avec :

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

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

Les valeurs des facteurs de conversion à 293,15 K et 101,3 kPa, donnés dans les normes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626, sont regroupées dans le tableau ci-après.

Tableau 3 : Valeurs des facteurs de conversion

Polluant	Facteur de conversion
SO ₂	1 nmol/mol SO ₂ = 2,66 µg SO ₂ /m ³
NO	1 nmol/mol NO = 1,25 µg NO /m ³
NO _x	1 nmol/mol NO _x = 1,912 µg NO _x /m ³ (exprimé en équivalent NO ₂)
CO	1 µmol/mol CO = 1,16 mg CO /m ³
O ₃	1 nmol/mol O ₃ = 2,00 µg O ₃ /m ³

Les masses molaires et les incertitudes associées sont calculées à partir du guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement EURACHEM / CITAC Guide CG4 Second edition QUAM : 2000.1 et à partir des tables de masses atomiques (Pure Appl. Chem., Vol.71, No. 8, pp. 1593-1607, 1999).

La loi de propagation des incertitudes conduit à des incertitudes-types sur les facteurs de conversion $u(F_{Conversion})$ comprises entre 0,001 % et 0,006 %.

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

3.2.15 Incertitude-type due à l'arrondi

Dans le cas des stations de surveillance de la qualité de l'air, en général au niveau du système d'acquisition des mesures, la concentration volumique est convertie en concentration massique et la moyenne quart-horaire massique est arrondie. Les règles d'arrondissement dépendent du système d'exploitation utilisé et du rang de l'arrondi choisi par l'utilisateur ; l'arrondi au plus proche s'applique, sauf dans le cas des valeurs médianes (c'est-à-dire quand le chiffre au niveau du rang d'arrondi choisi est égal à 5). Dans ce cas plusieurs options existent : certains systèmes d'acquisition appliquent un arrondi au supérieur ou à l'inférieur selon que le digit précédent est respectivement impair ou pair ; d'autres systèmes effectuent toujours l'arrondi au supérieur.

Par exemple pour une moyenne quart-horaire de 16,589 µmol/mol et un arrondi à une décimale, dans le premier cas la concentration sera arrondie à 16,0 µmol/mol, dans le second à 17,0 µmol/mol.

$$u(Corr_{arrondi}) = \sqrt{\left(\frac{10^{Fmul}}{2,3} \right)^2} \quad (40)$$

Avec :

- $u(Corr_{arrondi})$ l'incertitude-type due à l'arrondi (en µg/m³ ou en mg/m³),
- $\frac{10^{Fmul}}{2,3}$ l'incertitude liée au rang d'arrondissement choisi (en µg/m³ ou en mg/m³) ; $Fmul$ correspond au facteur multiplicatif précisant le rang de l'arrondi ; par exemple $Fmul = -3$ correspond à un arrondi à trois décimales.

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

Le tableau qui suit, récapitule les éléments nécessaires pour estimer les incertitudes-types associées au processus de mesure de CO, SO₂, NO, NO_x et O₃, et l'origine de la détermination de leur valeur : évaluation de la caractéristique de performance par un laboratoire désigné, test réalisé par l'utilisateur, mesure ou estimation de la variation des paramètres d'influence par l'utilisateur ou intervalles de variation fixés par prescription normative.

Des exemples d'exploitation des données issues des contrôles périodiques des gaz pour étalonnage et des analyseurs sont donnés à l'article 6.2.

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

Tableau 4 : Tableau récapitulatif des éléments nécessaires et de leur source pour l'estimation des incertitudes-types

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

Caractéristique métrologique ou paramètre d'influence	Eléments nécessaires pour l'évaluation de l'incertitude-type	Source de l'estimation des éléments
Système d'acquisition	Incetitude due au système d'acquisition	Certificat d'étalonnage ou constat de vérification Ou EMT basée sur l'écart moyen ou sur l'écart maximum observé par l'utilisateur lors de générations ou de simulations de générations de concentrations, sur la répétabilité ou la résolution
Sensibilité à la température environnante	Coefficient de sensibilité Intervalle de variation de la température environnante	Evaluation (*) ou test réalisé par l'utilisateur Déterminé par l'utilisateur en fonction des conditions environnementales du local où est placé l'appareil
Sensibilité à la tension électrique d'alimentation	Coefficient de sensibilité Intervalle de variation de la tension électrique d'alimentation	Evaluation (*) ou test réalisé par l'utilisateur Déterminé par l'utilisateur en fonction des conditions environnementales du local où est placé l'appareil
Sensibilité à la pression du gaz	Coefficient de sensibilité Intervalle de variation de la pression du gaz	Evaluation (*) ou test réalisé par l'utilisateur Déterminé par l'utilisateur en fonction du mode opératoire de réglage de l'analyseur, de la configuration de la ligne de prélèvement et de l'estimation de la variation de pression atmosphérique
Sensibilité à la température du gaz	Coefficient de sensibilité Intervalle de variation de la température du gaz	Evaluation (*) ou test réalisé par l'utilisateur Déterminé par l'utilisateur en fonction des conditions environnementales du local où est placé l'appareil
Sensibilité aux interférents	Coefficient de sensibilité à chaque interférent Intervalle de variation de l'interférent pour le site considéré	Evaluation (*) ou test réalisé par l'utilisateur Mesurage de l'interférent par l'utilisateur ou par défaut, utilisation de l'intervalle de variation donné dans la norme NF EN 14956 ou de l'intervalle de variation fourni dans le tableau C.1 de l'annexe C sur la base de données de surveillance de la qualité de l'air
Facteur de conversion pour convertir la concentration volumique en concentration massique	Incetitudes sur les masses molaires Incetitude sur le volume molaire des gaz	Guide EURACHEM et tables IUPAC Norme française NF X 02-012
Arrondi	Définir le rang de l'arrondi	Déterminé par l'utilisateur

(*) Evaluation d'un modèle d'analyseur en laboratoire et sur site par un laboratoire accrédité

3.3 Calcul de l'incertitude-type composée

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

Comme vu à l'article 3.1, la variance $u^2(C_{Vol,QH})$ sur la concentration volumique quart-horaire est fonction de :

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

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

$$\begin{aligned} u^2(C_{Vol,QH}) = & \left(\frac{\partial C_{Vol,QH}}{\partial C_{QH,brute}} \right)^2 \times u^2(C_{QH,brute}) + \left(\frac{\partial C_{Vol,QH}}{\partial C_{Ligne\ de\ prélèvement\ t}} \right)^2 \times u^2(C_{Ligne\ de\ prélèvement\ t}) \\ & + \left(\frac{\partial C_{Vol,QH}}{\partial C_{Analyseur}} \right)^2 \times u^2(C_{Analyseur}) + \left(\frac{\partial C_{Vol,QH}}{\partial C_{Système\ d'acquisition\ n}} \right)^2 \times u^2(C_{Système\ d'acquisition\ n}) \\ & + \left(\frac{\partial C_{Vol,QH}}{\partial C_{Milieu}} \right)^2 \times u^2(C_{Milieu}) + \left(\frac{\partial C_{Vol,QH}}{\partial C_{Matière}} \right)^2 \times u^2(C_{Matière}) \end{aligned} \quad (41)$$

Le calcul des coefficients de sensibilité conduit à :

$$\frac{\partial C_{Vol,QH}}{\partial C_{QH,brute}} = \frac{\partial C_{Vol,QH}}{\partial C_{Ligne\ de\ prélèvement\ t}} = \frac{\partial C_{Vol,QH}}{\partial C_{Analyseur}} = \frac{\partial C_{Vol,QH}}{\partial C_{Système\ d'acquisition\ n}} = \frac{\partial C_{Vol,QH}}{\partial C_{Milieu}} = \frac{\partial C_{Vol,QH}}{\partial C_{Matière}} = 1$$

Comme les coefficients de sensibilité sont égaux à 1, l'équation (41) est donc équivalente à :

$$\begin{aligned} u^2(C_{Vol,QH}) = & u^2(C_{QH,brute}) + u^2(C_{Linéarité}) + u^2(C_{Entrées\ Mesurage/Gaz\ pour\ étalonnage}) + u^2(C_{Dérive}) \\ & + u^2(C_{Reproductibilité\ sur\ site}) + u^2(C_{Moyennage}) + u^2(C_{Ligne\ de\ prélèvement}) + u^2(C_{Système\ d'acquisition}) \\ & + u^2(C_{Température\ environnante}) + u^2(C_{Tension\ d'alimentation}) + u^2(C_{Pression\ du\ gaz}) \\ & + u^2(C_{Température\ du\ gaz}) + u^2(C_{Int}) + u^2(C_{Vapeur\ d'eau}) \end{aligned} \quad (42)$$

Avec :

- $u^2(C_{Vol,QH})$ la variance sur la concentration volumique quart-horaire,
- $u^2(C_{QH,brute})$ la variance sur la concentration volumique quart-horaire moyennée non corrigée, dont l'expression figure en (43),
- $u^2(C_{Linéarité})$ la variance de linéarité,
- $u^2(C_{Entrées\ Mesurage/Gaz\ pour\ étalonnage})$ la variance due à l'écart entre entrée "mesure" et entrée "gaz pour étalonnage",
- $u^2(C_{Dérive})$ la variance due à la dérive à long terme,
- $u^2(C_{Reproductibilité\ sur\ site})$ la variance de reproductibilité sur site,

- $u^2(C_{\text{Moyennage}})$ la variance due à l'erreur de moyennage,
- $u^2(C_{\text{Ligne de prélèvement}})$ la variance due à la ligne de prélèvement,
- $u^2(C_{\text{Système d'acquisition}})$ la variance due au système d'acquisition,
- $u^2(C_{\text{Température environnante}})$ la variance due aux variations de la température environnante sur la réponse de l'analyseur,
- $u^2(C_{\text{Tension d'alimentation}})$ la variance due aux variations de la tension d'alimentation sur la réponse de l'analyseur,
- $u^2(C_{\text{Pression du gaz}})$ la variance due aux variations de la pression du gaz sur la réponse de l'analyseur,
- $u^2(C_{\text{Température du gaz}})$ la variance due aux variations de la température du gaz sur la réponse de l'analyseur,
- $u^2(C_{\text{Int}})$ la variance due à l'influence des interférents chimiques sur la réponse de l'analyseur,
- $u^2(C_{\text{Vapeur d'eau}})$ la variance due à l'influence de la vapeur d'eau sur la réponse de l'analyseur.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

L'équation (43) conduit donc à l'équation suivante :

$$u^2(C_{QH\text{ brute}}) = \frac{1}{L^2} \times \left[L_{Vol,QH}^2 \times (u^2(C) + u^2(L)) + (L - L_{Vol,QH})^2 \times (u^2(C_0) + u^2(L_0)) \right] + u^2(L_{Vol,QH}) \quad (44)$$

Avec :

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

3.3.2 Pour la concentration massique quart-horaire $C_{Mass,QH}$ (en µg/m³ ou en mg/m³)

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

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

L'application de la loi de propagation des incertitudes à l'équation (4) conduit à :

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

Le calcul des coefficients de sensibilité conduit à :

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

En tenant compte de l'expression des coefficients de sensibilité, l'équation (45) devient :

$$u^2(C_{Mass,QH}) = F_C^2 \times u^2(C_{Vol,QH}) + C_{Vol,QH}^2 \times u^2(F_C) \quad (46)$$

Avec :

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

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

La moyenne quart-horaire est ensuite arrondie.

$$C_{Mass,QH,arrondie} = C_{Mass,QH} + Corr_{arrondi} \quad (47)$$

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

$$u^2(C_{Mass,QH,arrondie}) = f(C_{Mass,QH}, Corr_{arrondi})$$

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

$$u^2(C_{Mass,QH,arrondie}) = \left(\frac{\partial C_{Mass,QH,arrondie}}{\partial C_{Mass,QH}} \right)^2 \times u^2(C_{Mass,QH}) + \left(\frac{\partial C_{Mass,QH,arrondie}}{\partial Corr_{arrondi}} \right)^2 \times u^2(Corr_{arrondi}) \quad (48)$$

Le calcul des coefficients de sensibilité conduit à :

$$\frac{\partial C_{Mass,QH}}{\partial C_{Vol,QH}} = 1 \quad \text{et} \quad \frac{\partial C_{Mass,QH}}{\partial F_{Conversion}} = 1$$

En tenant compte de l'expression des coefficients de sensibilité, l'équation (48) devient :

$$u^2(C_{Mass,QH,arrondie}) = u^2(C_{Mass,QH}) + u^2(Corr_{arrondi}) \quad (49)$$

Avec :

- $u^2(C_{Mass,QH,arrondie})$ la variance sur la concentration massique quart-horaire arrondie,
- $u^2(C_{Mass,QH})$ la variance sur la concentration massique quart-horaire,
- $u^2(Corr_{arrondi})$ la variance liée à l'arrondi.

3.4 Expression finale du résultat

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

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

$$U(C_{Vol,QH}) = k \times \sqrt{u^2(C_{Vol,QH})} = 2 \times \sqrt{u^2(C_{Vol,QH})} \quad (50)$$

$$U_{rel}(C_{Vol,QH}) = \frac{U(C_{Vol,QH})}{C_{Vol,QH}} \times 100 \quad (51)$$

Avec :

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

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

$$U(C_{Mass,QH,arrondie}) = 2 \times \sqrt{u^2(C_{Mass,QH,arrondie})} \quad (52)$$

$$U_{rel}(C_{Mass,QH,arrondie}) = \frac{U(C_{Mass,QH,arrondie})}{C_{Mass,QH,arrondie}} \times 100 \quad (53)$$

Avec :

- $U(C_{Mass,QH,arrondie})$ l'incertitude élargie absolue associée à la concentration massique quart-horaire arrondie $C_{Mass,QH,arrondie}$ (en $\mu\text{g/m}^3$ ou en mg/m^3),
- $u(C_{Mass,QH,arrondie})$ l'incertitude-type combinée de la concentration massique quart-horaire arrondie $C_{Mass,QH,arrondie}$ (en $\mu\text{g/m}^3$ ou en mg/m^3),
- k le facteur d'élargissement,
- $U_{rel}(C_{Mass,QH,arrondie})$ l'incertitude élargie relative associée à la concentration massique quart-horaire arrondie $C_{Mass,QH,arrondie}$ (en %).

4 Estimation de l'incertitude élargie sur un mesurage $\frac{1}{4}$ horaire de NO_2

4.1 Analyse du processus de mesure

Les analyseurs de NO/NO_x par chimiluminescence ne mesurent pas directement le NO_2 .

Les étapes de la quantification du NO_2 sont les suivantes :

- passage du gaz prélevé par un four de conversion qui transforme le NO_2 en NO . En sortie du four, le NO obtenu provient :
 - du NO « d'origine » du gaz prélevé,
 - du NO résultant de la conversion du NO_2 en NO .
- puis, comme dans le cas d'un mesurage de NO , réaction du NO obtenu avec de l'ozone pour donner du NO_2 qui est quantifié : le résultat obtenu correspond à la concentration en NO_x .

La concentration en NO₂ correspond à la différence entre la concentration en NO_x et celle en NO.

4.2 Détermination du modèle mathématique

La concentration volumique quart-horaire en NO₂ fournie par l'analyseur est obtenue par calcul, par différence entre la concentration volumique quart-horaire en NO_x et la concentration volumique quart-horaire en NO. Toutefois, pour modéliser le processus de mesure, il convient de ne pas prendre en compte les corrections liées à la ligne de prélèvement et au système d'acquisition dans chacune des concentrations volumiques quart-horaires en NO et en NO_x. En effet, l'influence de ces deux paramètres est propre au NO₂ prélevé en ce qui concerne l'influence de la ligne de prélèvement et au signal NO₂ transmis en ce qui concerne l'influence du signal d'acquisition.

$$(C_{Vol,QH})_{NO_2} = (C_{Vol,QH})_{NO_x} - (C_{Vol,QH})_{NO} + C_{Ligne\ de\ prélèvement} + C_{Système\ d'acquisition} \quad (54)$$

Avec :

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

Avec :

$$(C_{Vol,QH})_{NO_x} = C_{QH\ brute, NO_x} + \sum Corrections = C_{QH\ brute, NO_x} + C_{Analyseur, NO_x} + C_{Milieu, NO_x} + C_{Matière, NO_x}$$

- $(C_{Vol,QH})_{NO}$ la concentration volumique quart-horaire en NO mesurée par l'analyseur (en nmol/mol)

Avec :

$$(C_{Vol,QH})_{NO} = C_{QH\ brute, NO} + \sum Corrections = C_{QH\ brute, NO} + C_{Analyseur, NO} + C_{Milieu, NO} + C_{Matière, NO}$$

- $C_{Ligne\ de\ prélèvement}$ la correction des pertes en NO₂ dans la ligne de prélèvement
- $C_{Système\ d'acquisition}$ la correction de l'influence du système d'acquisition sur la transmission du signal en NO₂ sortant de l'analyseur.

Si le rendement η du four de conversion n'est pas égal à 100%, la concentration volumique quart-horaire en NO₂ calculée selon l'équation (54) n'est pas égale à la concentration volumique quart-horaire en NO₂ dans l'air ambiant. La concentration volumique quart-horaire en NO₂ dans l'air ambiant est alors déterminée selon l'équation suivante :

$$\begin{aligned} (C_{Vol,QH})_{NO_2, corr} &= \frac{(C_{Vol,QH})_{NO_2}}{\eta} \times 100 \\ (C_{Vol,QH})_{NO_2, corr} &= \frac{(C_{Vol,QH})_{NO_x} - (C_{Vol,QH})_{NO} + C_{Ligne\ de\ prélèvement} + C_{Système\ d'acquisition}}{\eta} \times 100 \end{aligned} \quad (55)$$

Avec :

- $(C_{Vol,QH})_{NO_2, corr}$ la concentration volumique quart-horaire en NO₂ corrigée en tenant compte du rendement du four de conversion (en nmol/mol),
- $(C_{Vol,QH})_{NO_x}$ la concentration volumique quart-horaire en NO_x mesurée par l'analyseur (en nmol/mol),

- $(C_{Vol,QH})_{NO}$ la concentration volumique quart-horaire en NO mesurée par l'analyseur (en nmol/mol),
- $C_{Ligne\ de\ prélèvement\ t}$ la correction des pertes en NO₂ dans la ligne de prélèvement (en nmol/mol),
- $C_{Système\ d'acquisition}$ la correction de l'influence du système d'acquisition sur la transmission du signal en NO₂ sortant de l'analyseur (en nmol/mol),
- η le rendement du four de conversion (en %).

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

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

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

$$(C_{Mass,QH})_{NO_2} = (C_{Vol,QH})_{NO_2,corr} \times F_{Conversion}$$

$$(C_{Mass,QH})_{NO_2} = \left[\frac{(C_{Vol,QH})_{NOx} - (C_{Vol,QH})_{NO} + C_{Ligne\ de\ prélèvement\ t} + C_{Système\ d'acquisition}}{\eta} \times 100 \right] \times F_{Conversion}$$

(56)

Avec :

- $(C_{Mass,QH})_{NO_2}$ la concentration massique quart-horaire en NO₂ (en µg/m³),
- $(C_{Vol,QH})_{NO_2,corr}$ la concentration volumique quart-horaire en NO₂ corrigée en tenant compte du rendement du four de conversion (en nmol/mol),
- $F_{Conversion}$ le facteur de conversion permettant d'exprimer la concentration en µg/m³ à partir de nmol/mol,
- $(C_{Vol,QH})_{NOx}$ la concentration volumique quart-horaire en NOx mesurée par l'analyseur (en nmol/mol),
- $(C_{Vol,QH})_{NO}$ la concentration volumique quart-horaire en NO mesurée par l'analyseur (en nmol/mol),
- $C_{Ligne\ de\ prélèvement\ t}$ la correction des pertes en NO₂ dans la ligne de prélèvement (en nmol/mol),
- $C_{Système\ d'acquisition}$ la correction de l'influence du système d'acquisition sur la transmission du signal en NO₂ sortant de l'analyseur (en nmol/mol),
- η le rendement du four de conversion (en %).

L'équation (56) montre que l'incertitude associée à la valeur de concentration en NO₂ dans l'air ambiant est liée aux incertitudes associées au mesurage de NO, au mesurage de NOx et au rendement du four de conversion :

- Incertitude associée au mesurage de NO et incertitude associée au mesurage de NOx :
 - Les sources d'incertitude sur le mesurage du NO et sur le mesurage du NOx sont celles qui sont répertoriées à l'article 3.2, excepté celles liées à la ligne de prélèvement et au système d'acquisition.
 - L'analyseur peut être équipé d'une ou de deux cellules de mesure.
Si l'analyseur est équipé d'une seule cellule de mesure, les caractéristiques de performance de l'analyseur (caractéristiques métrologiques, sensibilité aux interférents, sensibilité aux paramètres d'environnement) sont évaluées sur la voie NO. Les incertitudes-types sont évaluées sur la base de ces valeurs de caractéristiques de performance pour les mesurages de NO et de NOx en les extrapolant aux concentrations mesurées.
Si l'analyseur est équipé de deux cellules de mesure, il peut avoir soit deux photomultiplicateurs, soit un seul. Les caractéristiques de performance de l'analyseur et les incertitudes-types associées doivent être évaluées pour chaque cellule, c'est-à-dire pour la voie NO et pour la voie NOx.
 - Les incertitudes-types associées aux sources d'incertitude sont évaluées comme indiqué à l'article 3.2 ;
- Incertitude associée au rendement du four de conversion déterminée suivant l'article 4.4.5
- Incertitude associée au facteur de conversion permettant de convertir la concentration volumique quart-horaire en NO₂ exprimée en nmol/mol en une concentration massique quart-horaire en NO₂ exprimée en µg/m³.

La concentration massique quart-horaire de NO₂ est ensuite arrondie.

4.3 Calcul de l'incertitude-type composée

NOTE Dans l'annexe G de la norme NF EN 14211 relative à la méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en dioxyde d'azote par chimiluminescence, l'équation de calcul de l'incertitude-type combinée ne correspond pas à l'application de la loi de propagation des incertitudes à l'équation (52).

Selon l'équation (56), la variance $u^2(C_{Mass,QH})_{NO_2}$ associée à la concentration massique quart-horaire de NO₂ est fonction de :

$$u^2(C_{Mass,QH})_{NO_2} = f(C_{Vol,QH})_{NO}; (C_{Vol,QH})_{NOx}; C_{\text{Ligne de prélèvement}}; C_{\text{Système d'acquisition}}; \eta; F_C$$

L'application de la loi de propagation des incertitudes à l'équation (56) conduit à :

$$\begin{aligned}
 u^2((C_{Mass,QH})_{NO_2}) &= \left[\frac{\partial(C_{Mass,QH})_{NO_2}}{\partial(C_{Vol,QH})_{NOx}} \right]^2 \times u^2((C_{Vol,QH})_{NOx}) + \left[\frac{\partial(C_{Mass,QH})_{NO_2}}{\partial(C_{Vol,QH})_{NO}} \right]^2 \times u^2((C_{Vol,QH})_{NO}) \\
 &\quad \downarrow \qquad \qquad \qquad \downarrow \\
 &\quad \text{Chapitre 3} \qquad \qquad \qquad \text{Chapitre 3} \\
 &+ \left[\frac{\partial(C_{Mass,QH})_{NO_2}}{\partial C_{\text{Ligne de prélèvement}}} \right]^2 \times u^2(C_{\text{Ligne de prélèvement}}) + \left[\frac{\partial(C_{Mass,QH})_{NO_2}}{\partial C_{\text{Système d'acquisition}}} \right]^2 \times u^2(C_{\text{Système d'acquisition}}) \\
 &\quad \downarrow \qquad \qquad \qquad \downarrow \\
 &\quad \text{Chapitre 3.2.9} \qquad \qquad \qquad \text{Chapitre 3.2.10} \\
 &+ \left[\frac{\partial(C_{Mass,QH})_{NO_2}}{\partial F_C} \right]^2 \times u^2(F_C) + \left[\frac{\partial(C_{Mass,QH})_{NO_2}}{\partial \eta} \right]^2 \times u^2(\eta) \\
 &\quad \downarrow \qquad \qquad \qquad \downarrow \\
 &\quad \text{Chapitre 4.4.2} \qquad \qquad \qquad \text{Chapitre 4.4.5.} \\
 &+ 2 \times \left[\frac{\partial(C_{Mass,QH})_{NO_2}}{\partial(C_{Vol,QH})_{NOx}} \right] \times \left[\frac{\partial(C_{Mass,QH})_{NO_2}}{\partial(C_{Vol,QH})_{NO}} \right] \times u((C_{Vol,QH})_{NOx}) \times u((C_{Vol,QH})_{NO}) \times r((C_{Vol,QH})_{NOx}, (C_{Vol,QH})_{NO}) \\
 &\quad \downarrow \\
 &\quad \text{Chapitre 4.4.6}
 \end{aligned} \tag{57}$$

Soit, après développement des dérivées partielles :

$$\begin{aligned}
 u^2((C_{Mass,QH})_{NO_2}) &= \left[\frac{100 \times F_C}{\eta} \right]^2 \times u^2((C_{Vol,QH})_{NOx}) + \left[\frac{100 \times F_C}{\eta} \right]^2 \times u^2((C_{Vol,QH})_{NO}) \\
 &+ \left[\frac{100 \times F_C}{\eta} \right]^2 \times u^2(C_{\text{Ligne de prélèvement}}) + \left[\frac{100 \times F_{\text{Conversion}}}{\eta} \right]^2 \times u^2(C_{\text{Système d'acquisition}}) \\
 &+ \left[\frac{((C_{Vol,QH})_{NOx} - (C_{Vol,QH})_{NO} + C_{\text{Ligne de prélèvement}} + C_{\text{Système d'acquisition}}) \times 100}{\eta} \right]^2 \times u^2(F_C) \\
 &+ \left[\frac{((C_{Vol,QH})_{NOx} - (C_{Vol,QH})_{NO} + C_{\text{Ligne de prélèvement}} + C_{\text{Système d'acquisition}}) \times 100 \times F_C}{\eta^2} \right]^2 \times u^2(\eta) \\
 &- 2 \times \left[\frac{100 \times F_C}{\eta} \right]^2 \times u((C_{Vol,QH})_{NOx}) \times u((C_{Vol,QH})_{NO}) \times r((C_{Vol,QH})_{NOx}, (C_{Vol,QH})_{NO})
 \end{aligned} \tag{58}$$

Avec :

- $u((C_{Mass,QH})_{NO_2})$ l'incertitude-type composée sur la concentration massique quart-horaire en NO_2 ,
- F_C le facteur de conversion permettant d'exprimer la concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ à partir de nmol/mol ,
- η le rendement du four de conversion,
- $(C_{Vol,QH})_{NOx}$ la concentration volumique quart-horaire en NOx mesurée par l'analyseur,
- $(C_{Vol,QH})_{NO}$ la concentration volumique quart-horaire en NO mesurée par l'analyseur,
- $u^2((C_{Vol,QH})_{NOx})$ la variance sur la concentration volumique quart-horaire en NOx mesurée par l'analyseur,

- $u^2((C_{Vol,QH})_{NO})$ la variance sur la concentration volumique quart-horaire en NO mesurée par l'analyseur,
- $C_{Ligne\ de\ prélèvement}$ la correction des pertes en NO₂ dans la ligne de prélèvement,
- $u^2(C_{Ligne\ de\ prélèvement})$ la variance due à l'effet de la ligne de prélèvement sur le mesurage du NO₂ prélevé,
- $C_{Système\ d'acquisition}$ la correction de l'influence du système d'acquisition sur la transmission du signal en NO₂ sortant de l'analyseur,
- $u^2(C_{Système\ d'acquisition})$ la variance due au système d'acquisition,
- $u^2(\eta)$ la variance sur le rendement du four de conversion,
- $u^2(F_C)$ la variance sur le facteur de conversion permettant d'exprimer la concentration en µg/m³ à partir de nmol/mol,
- $r((C_{Vol,QH})_{NOx}, (C_{Vol,QH})_{NO})$ le coefficient de corrélation entre les concentrations volumiques quart-horaires en NO et NOx mesurées par l'analyseur.

La variance $u^2(C_{Mass,QH, arrondie})_{NO2}$ associée à la concentration massique quart-horaire de NO₂ arrondie est donnée par l'équation (59) :

$$u^2(C_{Mass,QH, arrondie})_{NO2} = u^2(C_{Mass,QH})_{NO2} + u^2(Corr_{arrondi}) \quad (59)$$

4.4 Evaluation des incertitudes-types et des covariances

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

Les incertitudes-types associées aux concentrations volumiques quart-horaires en NO et en NOx mesurées par l'analyseur soit respectivement $u((C_{Vol,QH})_{NO})$ et $u((C_{Vol,QH})_{NOx})$ sont évaluées comme indiqué à l'article 3, sans prendre toutefois en compte les corrections liées aux effets de la ligne de prélèvement et du système d'acquisition.

4.4.2 Incertitude-type $u(F_{Conversion})$

La concentration volumique quart-horaire $C_{Vol,QH}$ est convertie en concentration massique quart-horaire $C_{Mass,QH}$ en multipliant la première par un facteur de conversion F_C .

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

Le facteur de conversion dans les conditions standard de température et de pression est le rapport entre la masse molaire de NO₂ et le volume molaire des gaz aux conditions de température et de pression 293 K et 101,3 kPa (cf. article 3.2.14).

La valeur du facteur de conversion à 293,15 K et 101,3 kPa donné dans la norme NF EN 14211 pour le NO₂ est égale à 1,912.

La masse molaire et son incertitude associée sont calculées à partir du guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement EURACHEM / CITAC Guide CG4 Second edition QUAM : 2000.1 et à partir des tables de masses atomiques (Pure Appl. Chem., Vol.71, No. 8, pp. 1593-1607, 1999).

La loi de propagation des incertitudes conduit à une incertitude-type relative de 0,01 % pour le facteur de conversion du NO₂.

4.4.3 Incertitude type $u(C_{\text{Ligne de prélèvement}})$

L'incertitude-type due à l'effet de la ligne de prélèvement sur le NO₂ prélevé est évaluée comme indiqué à l'article 3.2.9.

4.4.4 Incertitude type $u(C_{\text{Système d'acquisition}})$

L'incertitude-type due au système d'acquisition sur la transmission du signal NO₂ est évaluée comme indiqué à l'article 3.2.10.

4.4.5 Incertitude type $u(Corr_{\text{arrondi}})$

L'incertitude-type due à l'arrondissement de la valeur de la concentration massique quart-horaire de NO₂ est évaluée comme indiqué à l'article 3.2.15.

4.4.6 Incertitude-type $u(\eta)$

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

- En considérant l'ensemble des valeurs obtenues par l'utilisateur au cours du temps et en calculant l'écart-type des valeurs des mesurages obtenues (s_{valeurs}).

L'incertitude-type sur le rendement du four de conversion $u(\eta)$ est alors calculée sur la base de l'écart-type de dispersion des valeurs des mesurages obtenues par l'utilisateur au cours du temps :

$$u(\eta) = s_{\text{valeurs}} \quad (60)$$

Avec :

- $u(\eta)$ l'incertitude-type sur le rendement du four de conversion,
- s_{valeurs} l'écart-type des valeurs des mesurages de rendement de four de conversion obtenues par l'utilisateur au cours du temps,
- En utilisant une erreur maximale tolérée (EMT) ; celle-ci peut être fixée en fonction des valeurs du rendement du convertisseur déterminées par l'utilisateur ou peut être prise, par exemple, égale au défaut maximum toléré, soit 5% pour que le rendement soit supérieur ou égal à 95 %.

L'incertitude-type sur le rendement du four de conversion $u(\eta)$ est calculée en appliquant une loi uniforme avec l'EMT fixée par l'utilisateur :

$$u(\eta) = \frac{EMT}{\sqrt{3}} \quad (61)$$

Avec :

- $u(\eta)$ l'incertitude-type sur le rendement du four de conversion,
- EMT l'erreur maximale tolérée fixée par l'utilisateur.
- En appliquant la loi de propagation des incertitudes à l'équation permettant de calculer le rendement du convertisseur par titration en phase gazeuse.

Le calcul du rendement de conversion est effectué comme suit :

$$\eta = \left(1 - \frac{(NOx)_i - (NOx)_f}{(NO)_i - (NO)_f} \right) \times 100 \quad (62)$$

Avec :

- η le rendement du four de conversion en %,
- $(NOx)_i$ la moyenne des mesurages sur la voie NOx à la concentration initiale en NOx,
- $(NOx)_f$ la moyenne des mesurages sur la voie NOx à la concentration finale en NOx après génération d'ozone,
- $(NO)_i$ la moyenne des mesurages sur la voie NO à la concentration initiale en NO,
- $(NO)_f$ la moyenne des mesurages sur la voie NO à la concentration finale en NO après génération d'ozone.

L'application de la loi de propagation des incertitudes conduit à l'équation (63) :

$$u^2(\eta) = \left(\frac{100}{(NO)_i - (NO)_f} \right)^2 \times \left(u^2((NOx)_i) + u^2((NOx)_f) \right) + \left(\frac{100 \times (NOx)_i - 100 \times (NOx)_f}{((NO)_i - (NO)_f)^2} \right)^2 \times \left(u^2((NO)_i) + u^2((NO)_f) \right) \quad (63)$$

Avec :

- $u^2(\eta)$ la variance du rendement du four de conversion,
- $(NO)_i$ la moyenne des mesurages sur la voie NO à la concentration initiale en NO,
- $(NO)_f$ la moyenne des mesurages sur la voie NO à la concentration finale en NO après génération d'ozone,
- $u^2((NOx)_i)$ la variance associée à la moyenne des mesurages sur la voie NOx à la concentration initiale en NOx,
- $u^2((NOx)_f)$ la variance associée à la moyenne des mesurages sur la voie NOx à la concentration finale en NOx,
- $(NOx)_i$ la moyenne des mesurages sur la voie NOx à la concentration initiale en NOx,
- $(NOx)_f$ la moyenne des mesurages sur la voie NOx à la concentration finale en NOx après génération d'ozone,
- $u^2((NO)_i)$ la variance associée à la moyenne des mesurages sur la voie NO à la concentration initiale en NO,
- $u^2((NO)_f)$ la variance associée à la moyenne des mesurages sur la voie NO à la concentration finale en NO.

Les mesurages en NOx et en NO étant effectués dans un laps de temps relativement court et dans des conditions d'environnement stables, les caractéristiques de performance pouvant avoir une influence sur le mesurage des concentrations utilisées pour la détermination du rendement du convertisseur sont la répétabilité et éventuellement l'écart de linéarité.

4.4.7 Corrélation $r((C_{Vol,QH})_{NOx}, (C_{Vol,QH})_{NO})$

Les mesurages en NO et en NOx étant effectués avec le même appareil, on fait l'hypothèse majorante pour le calcul que les mesurages en NO et en NOx sont influencés de façon identique par les paramètres d'influence et les caractéristiques métrologiques de l'analyseur et sont donc totalement corrélés, soit un coefficient de corrélation égal à 1.

4.5 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 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) et l'incertitude élargie relative (exprimée en % de la concentration) associée à la concentration massique arrondie $(C_{Mass,QH,arrondie})_{NO2}$ sont calculées comme suit :

$$U((C_{Mass,QH,arrondie})_{NO2}) = 2 \times u((C_{Mass,QH,arrondie})_{NO2}) \quad (64)$$

$$U_{rel}((C_{Mass,QH,arrondie})_{NO2}) = \frac{U((C_{Mass,QH,arrondie})_{NO2})}{(C_{Mass,QH,arrondie})_{NO2}} \times 100 \quad (65)$$

Avec :

- $U((C_{Mass,QH,arrondie})_{NO2})$ l'incertitude élargie absolue associée à la concentration massique quart-horaire arrondie en NO_2 (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$),
- $u((C_{Mass,QH,arrondie})_{NO2})$ l'incertitude-type composée sur la concentration massique quart-horaire arrondie en NO_2 (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$),
- k le facteur d'élargissement,
- $U_{rel}((C_{Mass,QH,arrondie})_{NO2})$ l'incertitude élargie relative associée à la concentration massique quart-horaire arrondie en NO_2 (en %).

5 Estimation de l'incertitude élargie associée à une concentration moyenne temporelle

5.1 Préambule

Comme il a été vu à l'article 2.2, les valeurs instantanées fournies par les analyseurs sont moyennées sur un pas de temps choisi par l'utilisateur ; ce pas de temps est le quart-horaire dans le cas des Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), pris comme base de temps pour l'établissement du budget d'incertitude dans le présent fascicule de documentation.

Les valeurs ainsi obtenues, considérées comme des résultats de mesurage individuels, sont utilisées afin de déterminer des valeurs sur des périodes plus grandes (heure, jour, mois...). Parmi ces dernières, seule la moyenne horaire est obtenue par moyennage de valeurs quart-horaires, les autres étant obtenues par moyennage des valeurs horaires. Toutes ces moyennes peuvent être comparées

à des valeurs limites ou à des objectifs de qualité de l'air fixés dans la Directive européenne relative à la Qualité de l'Air.

Il peut arriver que pour la période de moyennage considérée, la couverture de données soit incomplète.

Pour déterminer l'incertitude de la moyenne temporelle visée, il convient alors de prendre en compte :

- l'incertitude liée au système de mesure,
- mais aussi l'incertitude due à la couverture incomplète de l'ensemble des données,

chacune des sources d'incertitude contribuant de façon indépendante à l'incertitude de la moyenne temporelle.

Quelque soit la méthode d'estimation de l'incertitude appliquée, un nombre minimum de données doit être disponible sur la période pour laquelle une moyenne temporelle est calculée.

C'est ainsi que pour la surveillance de la qualité de l'air ambiant par les AASQA, il a été défini des règles de validation des moyennes [1].

La directive européenne fixe les règles suivantes : il faut disposer d'au moins 75 % de valeurs valides pour qu'une moyenne soit validée, quelle que soit la période sur laquelle la moyenne est calculée : quart-horaire, horaire, 8 heures, journalière ou annuelle ; ainsi une moyenne horaire est valide lorsqu'on dispose d'au moins trois mesurages quart-horaires valides dans l'heure ;

- Validité des moyennes journalière et sur 8 heures : si les mesurages sont réalisés au moyen d'analyseurs automatiques délivrant des données quart-horaires, il faut disposer d'au moins 75 % des données horaires pour valider la moyenne ;
- Validité de la moyenne annuelle : si les mesurages sont réalisés au moyen d'analyseurs automatiques délivrant des données quart-horaires, il faut disposer d'au moins 75 % des données horaires dans l'année et qu'il n'y ait aucune période sans donnée de plus de 720 heures consécutives (soit 30 jours) dans l'année considérée pour valider les données.

NOTE 1 Dans le cas de mesurages effectués au moyen d'analyseurs automatiques délivrant des mesurages quart-horaires, le fait de calculer les moyennes journalières ou annuelles à partir de moyennes horaires plutôt qu'à partir des données quart-horaires, peut conduire à valider ces moyennes avec un nombre de données de base quart-horaires bien inférieur à 75 %. En effet, les moyennes horaires sont validées dès lors que 75 % des données quart-horaires sont fournies ; si on ne dispose que de 75 % de données horaires pour calculer une moyenne journalière ou annuelle (ce qui permet de valider cette moyenne), et que, dans le pire des cas, toutes ces moyennes horaires sont calculées à partir de seulement 75 % de données quart-horaires, cela signifie que la moyenne journalière ou annuelle peut être calculée et validée sur la base de 56,3% de données quart-horaires (75 % de données horaires x 75 % de données quart-horaires).

NOTE 2 La Directive 2008/50/CE sur la Qualité de l'Air indique que "les pourcentages relatifs à l'incertitude sont donnés pour des mesures individuelles, en moyenne sur la période considérée pour la valeur limite, pour un degré de fiabilité de 95%".

Les seuils d'incertitude réglementaires fixés dans la Directive sont à comprendre comme la moyenne des incertitudes associées aux concentrations mesurées dans la région de la valeur limite, et non pas comme l'incertitude associée à la moyenne temporelle sur la période considérée.

En conséquence, pour vérifier la conformité au seuil d'incertitude de la Directive, il convient de définir quelle plage de concentration peut être considérée comme "dans la région de la valeur limite". Par défaut, il sera considéré des concentrations comprises dans l'intervalle de la valeur limite $\pm$ seuil d'incertitude.

Ainsi, pour les valeurs limites horaires, la moyenne des incertitudes associées aux concentrations horaires mesurées au cours de l'année dans la région de la valeur limite sera calculée. Par exemple pour la valeur limite horaire du NO_2 : sur une année donnée, on considérera toutes les concentrations horaires situées dans l'intervalle $170\text{--}230\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ et on calculera la moyenne des incertitudes élargies absolues (exprimées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) associées à ces concentrations. L'incertitude élargie sera ensuite exprimée en valeur relative en la divisant par la moyenne des concentrations retenues, pour comparaison au seuil de 15 % relatifs.

Un calcul similaire est à effectuer pour les valeurs limites sur 8 heures, journalières et annuelles. Par exemple pour la valeur limite horaire journalière du SO_2 : sur une année donnée, on considèrera toutes les concentrations moyennes journalières situées dans l'intervalle $106\text{--}144\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$. On calculera la moyenne des incertitudes élargies absolues associées à ces concentrations, puis la valeur relative en divisant celle-ci par la moyenne des concentrations dans l'intervalle $106\text{--}144\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ prises en compte. Cette dernière sera comparée au seuil de 15 % relatifs.

Pour la valeur limite annuelle des PM_{10} : sur une année donnée, on considèrera l'incertitude de la concentration annuelle lorsque celle-ci sera située dans l'intervalle $30\text{--}50\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$; l'incertitude élargie relative sera comparée au seuil de 25 % relatifs.

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 - décrit une méthode de calcul de l'incertitude due aux données manquantes. Elle repose sur une approche statistique simple en considérant que les données manquantes sont aléatoirement distribuées.

La principale limite de cette approche est qu'elle suppose donc que les données disponibles et utilisées pour calculer la moyenne temporelle sont représentatives de la structure temporelle du mesurage sur la période de moyennage considérée.

Or 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. 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 sera probablement jugée plus représentative de la période.

Des tests sur des ensembles de données issues de stations de surveillance de la qualité de l'air, montrent que la variabilité d'un ensemble de données avec des données manquantes peut varier sensiblement de celle de la série complète. Il en résulte que l'intervalle de confiance calculé autour de la moyenne tronquée peut ne pas contenir la moyenne réelle. Ceci est notamment le cas lors de variations de concentrations rapides et importantes, et pour une agrégation inférieure au pas de temps journalier.

De plus, il convient de bien délimiter le périmètre d'application de la norme NF ISO 11222, car pour la mettre en œuvre il est nécessaire de disposer d'un nombre suffisant de données qui soient représentatives des données manquantes, ce qui peut ne pas toujours être le cas notamment pour les périodes de moyennage les plus courtes.

Selon la période temporelle de moyennage considérée, l'incertitude élargie associée à une concentration moyenne temporelle doit être estimée en appliquant la norme NF ISO 11222, ou en appliquant une autre méthode d'évaluation de la contribution des données manquantes.

Dans le cas des moyennes horaires, l'incertitude due à une couverture temporelle incomplète est calculée sur la base de l'écart-type des différences entre moyenne réelle et moyenne tronquée (calculée avec trois quart-horaires), comme décrit au paragraphe 5.1.3. Dans ce cas uniquement (moyenne horaire), la norme NF ISO 11222 ne peut pas être appliquée, car la condition de représentativité n'est pas respectée.

Pour toutes les autres périodes où le moyennage s'effectue sur une période plus longue (8 heures, 24 heures (un jour), 8784 ou 8760 heures (un an, bissextile ou non)), la norme NF ISO 11222 est appliquée pour estimer l'incertitude liée à une couverture temporelle incomplète (cf. paragraphe 5.2.3).

5.2 Considérations sur les effets individuels des différentes composantes de l'incertitude selon la période temporelle de moyennage

Le mesurande pouvant varier dans le temps et le système de mesure pouvant présenter des sources d'erreurs systématiques, l'incertitude associée à la moyenne temporelle ne peut pas être évaluée par un simple calcul d'écart-type de la moyenne à partir des résultats obtenus.

La difficulté d'estimation de l'incertitude liée au système de mesure réside dans le « classement » de chaque variance en variance aléatoire ou systématique sur la période de moyennage considérée.

Ce classement dépend principalement de la mise en œuvre de la méthode de mesure par l'utilisateur de l'analyseur, y compris les contrôles métrologiques appliqués, mais aussi de la période de moyennage considérée. En effet, une composante peut être considérée comme conduisant à un écart systématique sur une période donnée, mais peut être considérée comme variant de façon aléatoire sur une période plus longue. Des exemples sont présentés ci-après.

— Incertitude-type due à la ligne de prélèvement :

Les pertes dans la ligne de prélèvement sont principalement dues à l'adsorption des composés sur les parois du dispositif de prélèvement, engendrée par un encrassement de celui-ci. Cet encrassement ne fluctuera pas sur un pas de temps horaire, voire journalier ; donc pour ces pas de temps cette variance pourra être considérée comme systématique. Par contre, si la périodicité de nettoyage des lignes de prélèvement est mensuelle ou trimestrielle, cette variance deviendra aléatoire sur un pas de temps mensuel ou annuel.

— Incertitude-type due au réglage de l'analyseur :

L'incertitude-type due au réglage de l'analyseur tient compte de trois paramètres : les lectures obtenues lors de l'injection du gaz de zéro et lors de l'injection du gaz de point d'échelle, qui sont entièrement aléatoires quel que soit le pas de temps. Le troisième paramètre est l'incertitude sur les concentrations des gaz pour étalonnage et dépend entièrement de la procédure d'étalonnage suivie.

Si le réglage est effectué toutes les deux semaines, cette variance aura un caractère systématique durant ces deux semaines. Mais, elle deviendra aléatoire sur des pas de temps annuels.

Si le réglage est effectué trimestriellement, cette variance aura plutôt un caractère systématique même sur des pas de temps annuels.

— Incertitude-type due à la dérive :

La dérive des analyseurs dépend des périodicités de réglage des analyseurs, et comme pour le réglage de l'analyseur, cette périodicité va conduire à considérer la variance associée à la dérive comme systématique ou aléatoire.

— Incertitude-type due à la reproductibilité sur site :

La reproductibilité sur site évalue les écarts de caractéristiques de performance entre deux analyseurs qui devraient avoir les mêmes performances. L'incertitude associée à cette grandeur peut être considérée comme systématique.

— Incertitude-type liée à l'écart de linéarité :

Cette variance peut être classée de deux façons différentes : si la non-linéarité est inhérente à la méthode de mesure comme par exemple pour la technique infra-rouge appliquée à la mesure du monoxyde de carbone, cette variance doit être considérée comme systématique. Par contre, si la technique de mesure est par principe linéaire comme dans le cas de la chimiluminescence appliquée à la mesure des oxydes d'azote, le constat d'un écart de linéarité pourra être dû par exemple à un dysfonctionnement ou à un vieillissement d'un élément et cette variance doit être considérée comme aléatoire.

— Incertitudes-types dues aux coefficients de sensibilité et aux interférents :

Ces variances dépendent des fluctuations des paramètres d'influence.

Par exemple, dans le cas d'une moyenne journalière, la pression pourrait être considérée comme stable donc systématique au niveau de sa variance.

Par contre, si on considère la même journée, l'humidité est plutôt considérée comme fluctuante donc la variance associée a un caractère plutôt aléatoire.

Un exemple de classement des incertitudes-types selon la période de moyennage considérée est présenté dans le tableau ci-après.

Tableau 5 : Exemple de classement des incertitudes-types en composantes aléatoires et systématiques selon la période de moyennage considérée

	Prélèvement	Raccordement des analyseurs			Répétabilité		Linéarité
		Etalonnage	Reproductibilité du gaz de zéro	Reproductibilité du gaz de point échelle	Zéro	Point échelle	
Moyenne Horaire	Systématique	Systématique	Systématique	Systématique	Aléatoire	Aléatoire	Systématique
Moyenne Journalière	Systématique	Systématique	Systématique	Systématique	Aléatoire	Aléatoire	Systématique
Moyenne Mensuelle	Aléatoire	Systématique	Systématique	Systématique	Aléatoire	Aléatoire	Aléatoire
Moyenne Annuelle	Aléatoire	Systématique	Systématique	Systématique	Aléatoire	Aléatoire	Aléatoire

	Dérive	Reproductibilité sur site	Coefficients de sensibilité	Interférents	Acquisition des données	Arrondissement des données
Moyenne Horaire	Systématique	Systématique	Systématique	Systématique	Systématique	Systématique
Moyenne Journalière	Systématique	Systématique	Aléa	Aléa	Systématique	Systématique
Moyenne Mensuelle	Aléa	Systématique	Aléa	Aléa	Aléa	Aléa
Moyenne Annuelle	Aléa	Systématique	Aléa	Aléa	Aléa	Aléa

Les calculs explicités dans les paragraphes suivants s'appuient sur le classement des composantes de l'incertitude tel que défini dans le tableau 4.

Par conséquent, s'il est utilisé un classement différent pour les sources d'influence sur l'incertitude, alors il convient de réécrire le modèle mathématique en conséquence.

5.3 Incertitude sur une concentration moyenne horaire

5.3.1 Définition du mesurande

Le mesurande est une concentration massique moyenne en SO₂, NO, NO₂, NO_x, O₃ ou CO, intégrée sur une heure, et calculée comme la moyenne de trois ou quatre concentrations quart-horaires.

La concentration massique moyenne horaire est calculée en appliquant l'équation suivante :

$$C_{Mass,H} = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 C_{Mass,QH}^i \quad (66)$$

Avec :

- $C_{Mass,H}$ la concentration massique horaire en SO₂, NO, NO_x, O₃ ou CO (en µg/m³ pour les composés SO₂, NO, NO_x et O₃ et en mg/m³ pour le composé CO),
- $C_{Mass,QH}^i$ la concentration massique quart-horaire en SO₂, NO, NO_x, O₃ ou CO (en µg/m³ pour les composés SO₂, NO, NO_x et O₃ et en mg/m³ pour le composé CO) pour le quart d'heure i (i allant de 1 à 4).

Le mesurande (est exprimé en µg/m³ pour les composés SO₂, NO, NO₂, NO_x et O₃ et en mg/m³ pour le composé CO (conditions standards : 20°C et 101,3 kPa).

Sachant que la concentration volumique quart-horaire $C_{Vol,QH}$ est convertie en concentration massique quart-horaire $C_{Mass,QH}$ en multipliant la première par un facteur de conversion F_C , l'équation (66) devient :

$$C_{Mass,H} = \frac{F_C}{4} \sum_{i=1}^4 C_{Vol,QH}^i \quad (67)$$

En combinant l'expression de $C_{Vol,QH}$ (article 3.1.1) et l'équation (67), on obtient l'équation (68), soit :

$$C_{Vol,QH}^i = C_0 + \left(\frac{C - C_0}{L - L_0} \right) \times (L_{Vol,QH}^i - L_0) + \sum Corrections \quad (68)$$

Avec :

- C_0 la concentration du gaz de zéro utilisé pour le réglage de l'analyseur (en nmol/mol ou en µmol/mol),
- C la concentration du gaz de point échelle utilisé pour le réglage de l'analyseur (en nmol/mol ou en µmol/mol),
- L la lecture obtenue pour le gaz de point échelle (en nmol/mol ou en µmol/mol),
- L_0 la lecture obtenue pour le gaz de zéro (en nmol/mol ou en µmol/mol),
- $L_{Vol,QH}^i$ la lecture de la concentration volumique quart-horaire pour le quart d'heure i, obtenue pour le composé considéré (SO₂, NO, NO_x, O₃ ou CO dans l'air ambiant) (en nmol/mol ou en µmol/mol).

D'après le classement retenu pour les différentes composantes de l'incertitude, les concentrations C et C_0 peuvent être considérées comme constantes sur l'heure, donc indépendantes des quart-horaires (indice i de la somme).

En combinant les équations (67) et (68), on obtient l'équation (69), soit :

$$C_{Mass,H} = \frac{F_c}{4} \sum_{i=1}^4 \left(C_0 + \left(\frac{C - C_0}{L - L_0} \right) \times (L_{Vol,QH}^i - L_0) + \sum Corrections \right) \quad (69)$$

En posant $L_M = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 \frac{L_{Vol,QH}^i - L_0}{L - L_0}$ (70), l'équation (71) se simplifie de la façon suivante :

$$C_{Mass,H} = F_c \times C_0 + F_c \times (C - C_0) \times L_M + F_c \times \sum Corrections \quad (71)$$

5.3.2 Incertitude-type liée au système de mesure

En appliquant la loi de propagation à l'équation (71), l'incertitude $u^2(C_{Mass,H})$ s'écrit :

$$u^2(C_{Mass,H}) = \left(\frac{\partial C_{Mass,H}}{\partial F_c} \right)^2 \times u^2(F_c) + \left(\frac{\partial C_{Mass,H}}{\partial C_0} \right)^2 \times u^2(C_0) + \left(\frac{\partial C_{Mass,H}}{\partial C} \right)^2 \times u^2(C) \\ + \left(\frac{\partial C_{Mass,H}}{\partial L_M} \right)^2 \times u^2(L_M) + \sum \left(\frac{\partial C_{Mass,H}}{\partial Corrections} \right)^2 \times u^2(Conversions) \quad (72)$$

En calculant les coefficients de sensibilité, l'équation (72) devient :

$$u^2(C_{Mass,H}) = (C_0 + (C - C_0) \times L_M + \sum Corrections)^2 \times u^2(F_c) \\ + (F_c \times (1 - L_M))^2 \times u^2(C_0) \\ + (F_c \times L_M)^2 \times u^2(C) \\ + (F_c \times (C - C_0))^2 \times u^2(L_M) \\ + F_c^2 \times \sum u^2(Conversions) \quad (73)$$

Cette équation conduit à l'équation (74), après simplification en posant $C_0 = L_0 = 0$ et $C = L$, et en considérant qu'en moyenne $\sum Corrections = 0$:

$$u^2(C_{Mass,H}) = (C_0 + (C - C_0) \times L_M + \sum Corrections)^2 \times u^2(F_c) \\ + F_c^2 \times [(1 - L_M)^2 \times u^2(C_0) + (L_M)^2 \times u^2(C) + (C - C_0)^2 \times u^2(L_M) + \sum u^2(Conversions)] \\ = L_{Vol,H}^2 \times u^2(F_c) \\ + F_c^2 \times [(1 - L_M)^2 \times u^2(C_0) + (L_M)^2 \times u^2(C) + C^2 \times u^2(L_M) + \sum u^2(Conversions)] \quad (74)$$

Avec :

$$L_M = \frac{L_{Vol,H}}{L} \quad (75)$$

$$L_{Vol,H} = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 L_{Vol,QH}^i \quad (76)$$

Où $L_{Vol,H}$ est donc égale à la concentration volumique horaire.

L'incertitude-type $u^2(L_M)$ est estimée en application la loi de propagation des incertitudes à l'équation (70), soit :

$$u^2(L_M) = \frac{1}{16} \sum_{i=1}^4 \left(\left(\frac{\partial L_M}{\partial L_{Vol,QH}^i} \right)^2 \times u^2(L_{Vol,QH}^i) + \left(\frac{\partial L_M}{\partial L_0} \right)^2 \times u^2(L_0) + \left(\frac{\partial L_M}{\partial L} \right)^2 \times u^2(L) \right) \quad (77)$$

En calculant les coefficients de sensibilité, l'équation (77) conduit à l'équation (78) :

$$u^2(L_M) = \frac{1}{16} \sum_{i=1}^4 \left(\left(\frac{1}{L - L_0} \right)^2 \times u^2(L_{Vol,QH}^i) + \left(\frac{L_{Vol,QH}^i - L}{(L - L_0)^2} \right)^2 \times u^2(L_0) + \left(\frac{L_{Vol,QH}^i - L_0}{(L - L_0)^2} \right)^2 \times u^2(L) \right) \quad (78)$$

En posant $L_0 = 0$, l'équation (78) devient :

$$u^2(L_M) = \frac{1}{16} \sum_{i=1}^4 \left(\left(\frac{1}{L} \right)^2 \times u^2(L_{Vol,QH}^i) + \left(\frac{L_{Vol,QH}^i - L}{(L)^2} \right)^2 \times u^2(L_0) + \left(\frac{L_{Vol,QH}^i}{(L)^2} \right)^2 \times u^2(L) \right) \quad (79)$$

Soit en simplifiant :

$$u^2(L_M) = \frac{1}{16 \times L^2} \sum_{i=1}^4 u^2(L_{Vol,QH}^i) + \frac{u^2(L_0)}{16 \times L^4} \sum_{i=1}^4 (L_{Vol,QH}^i - L)^2 + \frac{u^2(L)}{16 \times L^4} \sum_{i=1}^4 (L_{Vol,QH}^i)^2 \quad (80)$$

Finalement, en considérant que $C=L$, l'incertitude-type liée au système de mesure peut s'écrire :

$$u^2(C_{Mass,H}) = L_{Vol,H}^2 \times u^2(F_c) + F_c^2 \times \left((1-L_M)^2 \times u^2(C_0) + (L_M)^2 \times u^2(C) + \frac{1}{16} \sum_{i=1}^4 u^2(L_{Vol,QH}^i) + \frac{u^2(L_0)}{16 \times L^2} \sum_{i=1}^4 (L_{Vol,QH}^i - L)^2 + \frac{u^2(L)}{16 \times L^2} \sum_{i=1}^4 (L_{Vol,QH}^i)^2 + \sum u^2(Corrections) \right) \quad (81)$$

Lorsque la moyenne horaire est ensuite arrondie, la variance $u^2(Corr_{arrondi})$ associée à cette correction d'arrondi doit être ajoutée. Par exemple en cas d'arrondi à l'entier le plus proche, la variance associée à cette correction d'arrondi est égale à :

$$u^2(Corr_{arrondi}) = \left(\frac{1}{2\sqrt{3}} \right)^2 = \frac{1}{12} = 0,0833$$

La variance sur la concentration moyenne horaire arrondie est donnée par l'équation (82) :

$$\begin{aligned}
 u^2(C_{Mass,H,arroundie}) = & L_{Vol,H}^2 \times u^2(F_c) \\
 & + F_c^2 \times \left((1-L_M)^2 \times u^2(C_0) + (L_M)^2 \times u^2(C) \right. \\
 & + \frac{1}{16} \sum_{i=1}^4 u^2(i_{Vol,QH}) + \frac{u^2(L_0)}{16 \times L^2} \sum_{i=1}^4 (i_{Vol,QH} - L) + \frac{u^2(L)}{16 \times L^2} \sum_{i=1}^4 (i_{Vol,QH}) \\
 & \left. + \sum u^2(Corrections) \right) \\
 & + u^2(Corr_{arroundi})
 \end{aligned} \tag{82}$$

5.3.3 Incertitude liée à une couverture temporelle incomplète

L'incertitude estimée par l'équation (82) rend compte du processus de mesure et des variations des grandeurs d'influence. Cependant, des données peuvent être manquantes sur la période de moyennage : il peut manquer une moyenne quart-horaire pour calculer la moyenne horaire. De ce fait, il convient d'ajouter une variance $u_s^2(C_{Mass,H})$ pour tenir compte de la couverture temporelle incomplète, ce qui conduit à l'équation (83) :

$$\begin{aligned}
 u^2(C_{Mass,H,arroundie}) = & L_{Vol,H}^2 \times u^2(F_c) \\
 & + F_c^2 \times \left((1-L_M)^2 \times u^2(C_0) + (L_M)^2 \times u^2(C) \right. \\
 & + \frac{1}{16} \sum_{i=1}^4 u^2(i_{Vol,QH}) + \frac{u^2(L_0)}{16 \times L^2} \sum_{i=1}^4 (i_{Vol,QH} - L) + \frac{u^2(L)}{16 \times L^2} \sum_{i=1}^4 (i_{Vol,QH}) \\
 & \left. + \sum u^2(Corrections) \right) \\
 & + u^2(Corr_{arroundi}) + u_s^2(C_{Mass,H})
 \end{aligned} \tag{83}$$

Si la moyenne horaire a pu être calculée avec les quatre moyennes quart-horaires, alors cette variance $u_s^2(C_{Mass,H})$ est nulle.

Si par contre, il manque une moyenne quart-horaire dans le calcul de la moyenne horaire, alors la méthodologie décrite dans la norme NF ISO 11222 ne pouvant pas s'appliquer au cas des moyennes horaires, cette variance sera égale à :

$$u_s^2(C_{Mass,H}) = (C_{Mass,H} \times s)^2$$

Avec :

- s^2 la variance relative de la différence entre la moyenne réelle (composée des quatre quarts-horaires) et la moyenne tronquée (composée de trois quarts-horaires).

s^2 dépend du polluant et de la typologie du site de mesure. Elle peut être déterminée sur la base de données antérieures propres au point de mesure considéré, ou extraite du tableau 4. Les données du tableau 4 ont été déterminées à partir de données issues de stations de mesures de plusieurs AASQA, pour les différentes typologies, sur trois ans.

Tableau 6 : Valeurs des écarts-types relatifs déterminés à partir de données réelles mesurées en stations de mesure pour les polluants NO₂, CO, SO₂, O₃ et PM10

Typologie de station	Ecart-type relatif pour un pas de temps horaire (1 quart-horaire manquant)				
	NO ₂	CO	SO ₂	O ₃	PM10 (**)
Proximité	6 % (4,5 à 7 %)	Appliquer la norme NF ISO 11222 (*)	30 % (20 à 35 %)	-	4 % (3 à 5 %)
Fond urbain et péri-urbain	6 % (4 à 7 %)		20 % (15 à 25 %)	12 % (10 à 15 %)	4 % (3 à 5 %)
Rurale	8 % (7 à 9 %)		25 % (20 à 30 %)	7 % (5 à 10 %)	4 % (3 à 4 %)

(*) Pour le CO, les écarts-types des écarts déterminés pour les différentes stations sont très variables. Aussi est-il préconisé d'utiliser la méthode décrite dans la norme NF ISO 11222 plutôt que l'écart-type des écarts pondérés, même si le pourcentage de moyennes réelles dans l'intervalle de confiance de la moyenne tronquée peut être, dans certains cas inférieurs à 90 % avec la norme NF ISO 11222. Dans le cas de la surveillance de la qualité de l'air ambiant, les concentrations en CO mesurées en air ambiant étant en général très inférieures à la valeur limite, ceci n'aura pas d'impact significatif sur la déclaration de dépassement ou pas des valeurs limites réglementaires.

(**) Pour les PM2.5, il convient d'appliquer les mêmes valeurs que celles obtenues pour les PM10.

5.3.4 Incertitudes élargies sur la concentration moyenne horaire

Pour toutes les concentrations moyennes horaires arrondies, l'incertitude élargie est obtenue en multipliant l'incertitude-type composée par un coefficient d'élargissement k traditionnellement égal à 2.

L'incertitude élargie absolue (exprimée en nmol/mol ou en μ mol/mol) et l'incertitude élargie relative (exprimée en % de la concentration) associée à la concentration moyenne horaire arrondie sont calculées comme suit :

$$U(C_{Mass,H,arrondie}) = k \times \sqrt{u^2(C_{Mass,H,arrondie})} = 2 \times \sqrt{u^2(C_{Mass,H,arrondie})} \quad (84)$$

$$U_{rel}(C_{Mass,H,arrondie}) = \frac{U(C_{Mass,H,arrondie})}{C_{Mass,H,arrondie}} \times 100 \quad (85)$$

Avec :

- $U(C_{Mass,H,arrondie})$ l'incertitude élargie absolue de la concentration moyenne horaire arrondie (en nmol/mol ou en μ mol/mol),
- $u(C_{Mass,H,arrondie})$ l'incertitude-type composée de la concentration moyenne horaire arrondie (en nmol/mol ou en μ mol/mol),
- k le facteur d'élargissement,
- $U_{rel}(C_{Mass,H,arrondie})$ l'incertitude élargie relative associée à la concentration moyenne arrondie horaire (en %).

5.4 Incertitude sur une moyenne calculée à partir des concentrations massiques horaires

5.4.1 Définition du mesurande

Le mesurande est une concentration massique moyenne en SO₂, NO, NO₂, NO_x, O₃ ou CO, intégrée sur N heures, et calculée comme la moyenne de N concentrations horaires.

La concentration massique moyenne est calculée en appliquant l'équation suivante :

$$C_{Mass,NH} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N C_{Mass,H}^i \quad (86)$$

Avec :

- $C_{Mass,NH}$ la concentration massique moyenne en SO₂, NO, NO_x, O₃ ou CO (en µg/m³ pour les composés SO₂, NO, NO_x et O₃ et en mg/m³ pour le composé CO),
- $C_{Mass,H}^i$ la concentration massique horaire en SO₂, NO, NO_x, O₃ ou CO (en µg/m³ pour les composés SO₂, NO, NO_x et O₃ et en mg/m³ pour le composé CO) pour l'heure i (i allant de 1 à N).

Typiquement : N=8 pour les moyennes sur 8 heures, N=24 pour les moyennes journalières et N=8760 pour les moyennes annuelles (N=8784 pour les moyennes annuelles d'années bissextiles)

Le mesurande est exprimé en µg/m³ pour les composés SO₂, NO, NO₂, NO_x et O₃ et en mg/m³ pour le composé CO (conditions standards : 20°C et 101,3 kPa).

Les composantes de l'incertitude sont dépendantes ou non de l'indice i selon qu'elles sont aléatoires ou systématiques. Le fait que les composantes C et C₀ soient systématiques quelle que soit la période de moyennage conduit à écrire :

$$C_{Mass,NH} = F_c \times \left(C_0 + (C - C_0) \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N L_M^i + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^k A_j^i + \sum_{j=1}^p M_j \right) \quad (87)$$

Avec :

- $C_{Mass,NH}$ la concentration massique moyenne en SO₂, NO, NO_x, O₃ ou CO (en µg/m³ pour les composés SO₂, NO, NO_x et O₃ et en mg/m³ pour le composé CO),
- F_c le facteur de conversion
- C_0 la concentration du gaz étalon au point de zéro ($C_0 = 0$)
- C la concentration du gaz étalon au point échelle
- L_M^i le terme défini par l'équation (70) pour chaque heure i (i allant de 1 à N)
- A_j^i la j-ème composante aléatoire pour l'heure i, i allant de 1 à N et j allant de 1 à k, dans l'hypothèse où il y a k composantes aléatoires
- M_j la j-ème composante systématique, j allant de 1 à p, dans l'hypothèse où il y a p composantes systématiques

On peut écrire :

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N L_M^i = \frac{L_{Vol,NH}}{L} \quad (88)$$

$$\text{où } L_{Vol,NH} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N L_{Vol,H}^i \quad (89)$$

Avec :

— $L_{Vol,NH}$ la concentration volumique moyenne sur le pas de temps considéré (N heures).

5.4.2 Incertitude-type liée au système de mesure

En appliquant la loi de propagation à l'équation (87), l'incertitude $u^2(C_{Mass,NH})$ est donnée par l'équation (90) :

$$\begin{aligned} u^2(C_{Mass,NH}) = & \left(\frac{\partial C_{Mass,NH}}{\partial F_c} \right)^2 \times u^2(F_c) + \left(\frac{\partial C_{Mass,NH}}{\partial C_0} \right)^2 \times u^2(C_0) + \left(\frac{\partial C_{Mass,NH}}{\partial C} \right)^2 \times u^2(C) \\ & + \sum_{i=1}^N \left(\left(\frac{\partial C_{Mass,NH}}{\partial L_M^i} \right)^2 \times u^2(L_M^i) \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^k \left(\left(\frac{\partial C_{Mass,NH}}{\partial A_j^i} \right)^2 \times u^2(A_j^i) \right) \\ & + \sum_{j=1}^p \left(\left(\frac{\partial C_{Mass,NH}}{\partial M_j} \right)^2 \times u^2(M_j) \right) \end{aligned} \quad (90)$$

En calculant les coefficients de sensibilité, l'équation (90) conduit à l'équation (91) :

$$\begin{aligned} u^2(C_{Mass,NH}) = & L_{Vol,NH}^2 \times u^2(F_c) \\ & + F_c^2 \times \left[\left(\left(1 - \frac{L_{Vol,NH}}{L} \right)^2 \times u^2(C_0) + \left(\frac{L_{Vol,NH}}{L} \right)^2 \times u^2(C) + \left(\frac{C - C_0}{N} \right)^2 \times \sum_{i=1}^N u^2(L_M^i) \right) \right. \\ & \left. + \left(\frac{1}{N} \right)^2 \times \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^k u^2(A_j^i) + \sum_{j=1}^p u^2(M_j) \right] \end{aligned} \quad (91)$$

Lorsque la moyenne est ensuite arrondie, il convient de rajouter la variance associée à la correction d'arrondi :

$$\begin{aligned} u^2(C_{Mass,NH,arrondi}) = & L_{Vol,NH}^2 \times u^2(F_c) \\ & + F_c^2 \times \left[\left(\left(1 - \frac{L_{Vol,NH}}{L} \right)^2 \times u^2(C_0) + \left(\frac{L_{Vol,NH}}{L} \right)^2 \times u^2(C) + \frac{C^2}{N^2} \sum_{i=1}^N u^2(L_M^i) \right) \right. \\ & \left. + \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \left(\sum_{j=1}^k u^2(A_j^i) \right) + \sum_{j=1}^p u^2(M_j) \right] \\ & + u^2(Corr_{arrondi}) \end{aligned} \quad (92)$$

Note $u^2(L_M^i)$ est calculé pour chaque heure comme indiqué au paragraphe 5.1.2

On a souvent $A_j^i = A_j \quad \forall i = 1, \dots, N$; dans ce cas, l'expression (92) se simplifie de la façon suivante :

$$u^2(C_{Mass,NH,arroundie}) = L_{Vol,NH}^2 \times u^2(F_c) + F_c^2 \times \left[\left(1 - \frac{L_{Vol,NH}}{L}\right)^2 \times u^2(C_0) + \left(\frac{L_{Vol,NH}}{L}\right)^2 \times u^2(C) + \frac{C^2}{N^2} \sum_{i=1}^N u^2(L_M^i) + \frac{1}{N} \sum_{j=1}^k u^2(A_j^i) + \sum_{j=1}^p u^2(M_j) \right] + u^2(Corr_{arroundie}) \quad (93)$$

5.4.3 Incertitude liée à une couverture temporelle incomplète

L'incertitude calculée ci-dessus rend compte du processus de mesure et des variations des grandeurs d'influence.

Cependant, des données peuvent être manquantes sur la période de moyennage : de ce fait, il convient d'ajouter une variance $u_S^2(C_{Mass,NH})$ pour tenir compte de la couverture temporelle incomplète, d'où :

$$u^2(C_{Mass,NH,arroundie}) = L_{Vol,NH}^2 \times u^2(F_c) + F_c^2 \times \left[\left(1 - \frac{L_{Vol,NH}}{L}\right)^2 \times u^2(C_0) + \left(\frac{L_{Vol,NH}}{L}\right)^2 \times u^2(C) + \frac{C^2}{N^2} \sum_{i=1}^N u^2(L_M^i) + \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \left(\sum_{j=1}^k u^2(A_j^i) \right) + \sum_{j=1}^p u^2(M_j) \right] + u^2(Corr_{arroundie}) + u_S^2(C_{Mass,NH}) \quad (94)$$

La variance $u_S^2(C_{Mass,NH})$ est obtenue en suivant la méthodologie décrite dans la norme NF ISO 11222 applicable pour les moyennes de concentrations massiques horaires effectuées sur des pas de temps supérieurs à 8 heures. La contribution des données manquantes à l'incertitude associée à la moyenne temporelle est donnée par l'équation (95) :

$$u_S^2(C_{Mass,NH}) = \left(1 - \frac{N}{N_{max}}\right) \times \frac{1}{N} \times s^2(C_{Mass,H}^i) \quad (95)$$

Avec :

- $u_S(C_{Mass,NH})$ la contribution liée à une couverture incomplète de la période de moyennage par les concentrations $C_{Mass,H}^i$,
- N_{max} le nombre de résultats de mesurage correspondant à une couverture totale de la période de moyennage,
- N le nombre de mesurages relevés sur la période de moyennage,
- $s(C_{Mass,H}^i)$ l'écart-type de la série des N résultats de mesurage utilisés pour calculer la moyenne temporelle, soit :

$$s^2(\bar{C}_{Mass,H}^i) = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (C_{Mass,H}^i - C_{Mass,NH})^2 \quad (96)$$

5.4.4 Incertitudes élargies sur des moyennes calculées à partir des concentrations massiques horaires

Pour toutes les concentrations moyennées sur un pas de temps donné, l'incertitude élargie est obtenue en multipliant l'incertitude-type composée par un coefficient d'élargissement k traditionnellement égal à 2.

L'incertitude élargie absolue (exprimée en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$) et l'incertitude élargie relative (exprimée en % de la concentration) associée à la moyenne temporelle arrondie sont calculées comme suit :

$$U(\bar{C}_{Mass,NH, \text{arrondie}}) = k \times \sqrt{u^2(\bar{C}_{Mass,NH})} = 2 \times \sqrt{u^2(\bar{C}_{Mass,NH})} \quad (97)$$

$$U_{rel}(\bar{C}_{Mass,NH, \text{arrondie}}) = \frac{U(\bar{C}_{Mass,NH, \text{arrondie}})}{\bar{C}_{Mass,NH, \text{arrondie}}} \times 100 \quad (98)$$

Avec :

- $U(\bar{C}_{Mass,NH, \text{arrondie}})$ l'incertitude élargie absolue de la moyenne temporelle arrondie (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),
- $u(\bar{C}_{Mass,NH, \text{arrondie}})$ l'incertitude-type composée de la moyenne temporelle arrondie (en nmol/mol ou en $\mu\text{mol/mol}$),
- k le facteur d'élargissement,
- $U_{rel}(\bar{C}_{Mass,NH, \text{arrondie}})$ l'incertitude élargie relative arrondie associée à la moyenne temporelle arrondie (en %).

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

Le calcul d'incertitude tel que présenté dans les articles précédents, permet de quantifier la contribution de chaque caractéristique de performance à l'incertitude globale et d'identifier les points sur lesquels il convient d'améliorer les caractéristiques (à la charge du fabricant) et/ou de focaliser sur les contrôles métrologiques et les conditions de mise en œuvre des analyseurs (à la charge de l'utilisateur) pour limiter l'incertitude. Comme le préconise la norme NF EN ISO 14956, l'utilisateur doit vérifier la cohérence de ses calculs en les confrontant aux résultats d'essais sur site (comparaisons interlaboratoires ou intralaboratoires). En effet, dans toute approche GUM, il est difficile d'appréhender certaines composantes d'incertitude liées par exemple ici, à la mise en œuvre du mesurage, à l'opérateur, au vieillissement des appareils pouvant conduire à l'évolution des caractéristiques de performance. A contrario, le calcul peut conduire à une maximalisation de la valeur d'incertitude car les effets de toutes les composantes sont ajoutés alors que certains d'entre eux peuvent se compenser (par exemple, cela peut être le cas des interférents).

A titre d'exemple, sont présentés ci-dessous des résultats de comparaisons interlaboratoires sur les mesurages de NO-NO₂, CO, SO₂ et O₃ [2].

Les valeurs des intervalles de confiance de reproductibilité relatifs calculés sur la base des résultats des comparaisons interlaboratoires sont à comparer aux incertitudes élargies relatives évaluées en appliquant la méthode d'estimation de l'incertitude présentée à l'article 2 du présent document.

Conditions d'essais

- Comparaison interlaboratoires avec de l'air ambiant dopé organisée par l'INERIS avec le concours du réseau de mesure ATMO Franche-Comté en mars 2010,
- 11 participants,
- 18 analyseurs NO-NO₂, 15 analyseurs de SO₂, 20 analyseurs d'O₃, 16 analyseurs de CO, appartenant à 8 ou 10 participants selon le polluant considéré au total 69 analyseurs,
Il est à noter que tous les participants ne disposaient pas de deux analyseurs pour chaque polluant. Les mesurages ont été effectués avec deux analyseurs par sept participants pour NO-NO₂-NO_x, par six participants pour CO, par cinq participants pour SO₂ et par huit participants pour O₃. La répétabilité est supposée équivalente pour les autres participants.
- 130 mesurages réalisés.

Mode de traitement des résultats

- Elimination des valeurs aberrantes selon les tests de Grubbs et de Cochran ; dans certains cas, des valeurs ont également été écartées de l'exploitation statistique sur avis d'expert,
- Estimation de la variance de répétabilité ou intra-laboratoire, de la variance inter-laboratoire et de la variance de reproductibilité selon la norme NF ISO 5725-2 (articles 7.4.5.1 à 7.4.5.3 de la norme),
- Estimation de la variance de répétabilité sur la base des résultats des participants disposant de deux analyseurs pour un même mesurande,

$$s_{ij}^2 = \frac{1}{2p} \sum_{i=1}^p (y_{ij1} - y_{ij2})^2 \quad (99)$$

Avec :

- s_{ij}^2 la variance de répétabilité,
 - p le nombre de participants i ayant fournis deux résultats,
 - y_{ij1} et y_{ij2} les résultats des mesurages de l'analyseur 1 et de l'analyseur 2 du participant i pour l'essai j .
- Estimation de la variance inter-laboratoire :

$$s_{Lj}^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_j)^2 - \frac{s_{ij}^2}{2} \quad (100)$$

Avec :

- s_{Lj}^2 la variance interlaboratoire,
- p le nombre de participants i à la comparaison interlaboratoires pour le mesurande considéré,
- $\bar{y}_{ij}$ la moyenne arithmétique des résultats des mesurages de l'analyseur 1 et de l'analyseur 2 du participant i pour l'essai j ,
- $\bar{y}_j$ la moyenne arithmétique générale des résultats de mesurages de l'ensemble des participants pour l'essai j ,

- s_{ij}^2 la variance de répétabilité.
- Estimation de la variance de reproductibilité :

$$s_{Rj}^2 = s_{ij}^2 + s_{Lj}^2 \quad (101)$$

Avec :

- s_{Rj}^2 la variance de reproductibilité,
- s_{ij}^2 la variance de répétabilité,
- s_{Lj}^2 la variance interlaboratoire.
- Détermination de l'intervalle de confiance de reproductibilité (ou incertitude élargie) :

$$Ic_R = t_{1-\frac{\alpha}{2}} \times s_{Rj} \quad (102)$$

Avec :

- Ic_R l'intervalle de confiance de reproductibilité,
- $t_{1-\frac{\alpha}{2}}$ le fractile d'ordre $1 - \frac{\alpha}{2}$ de la loi de Student à $(2p - 1)$ degrés de liberté,
- s_{Rj} l'incertitude-type de reproductibilité.
- Détermination de l'intervalle de confiance de reproductibilité relatif :

$$Ic_{R(\%)} = \frac{Ic_R}{\bar{y}_j} \times 100 \quad (103)$$

Avec :

- $Ic_{R(\%)}$ l'intervalle de confiance de reproductibilité relatif,
- Ic_R l'intervalle de confiance de reproductibilité en valeur absolue,
- $\bar{y}_j$ la moyenne arithmétique générale des résultats de mesurages de l'ensemble des participants pour l'essai j .

Les valeurs de l'intervalle de confiance de reproductibilité relatif en fonction de la concentration moyenne obtenues lors de la comparaison interlaboratoires de mars 2010 sont données sur les figures 2 à 6 pour les différents composés mesurés.

Figure 2 : Intervalle de confiance de reproductibilité du mesurage de NO₂ obtenu lors des comparaisons interlaboratoires de mars 2010

Figure 3 : Intervalle de confiance de reproductibilité du mesurage de NO obtenu lors des comparaisons interlaboratoires de mars 2010

Figure 4 : Intervalle de confiance de reproductibilité du mesurage de CO
obtenu lors des essais interlaboratoires de mai 2005

Figure 5 : Intervalle de confiance de reproductibilité du mesurage de SO₂
obtenu lors des comparaisons interlaboratoires de mars 2010

Figure 6 : Intervalle de confiance de reproductibilité du mesurage de O_3 obtenu lors des comparaisons interlaboratoires de mars 2010

Les comparaisons interlaboratoires réalisées en 2010 montrent que pour les conditions d'environnement et de matrice (air ambiant dopé) rencontrées lors de la campagne de mesures, les intervalles de confiance de reproductibilité relatifs diminuent quand la concentration augmente. Différentes comparaisons interlaboratoires ont permis de constater que les intervalles de confiance de reproductibilité relatifs sont ensuite sensiblement constants et inférieurs au seuil d'incertitude requis au niveau des valeurs limites considérées pour chaque composé.

Annexe A

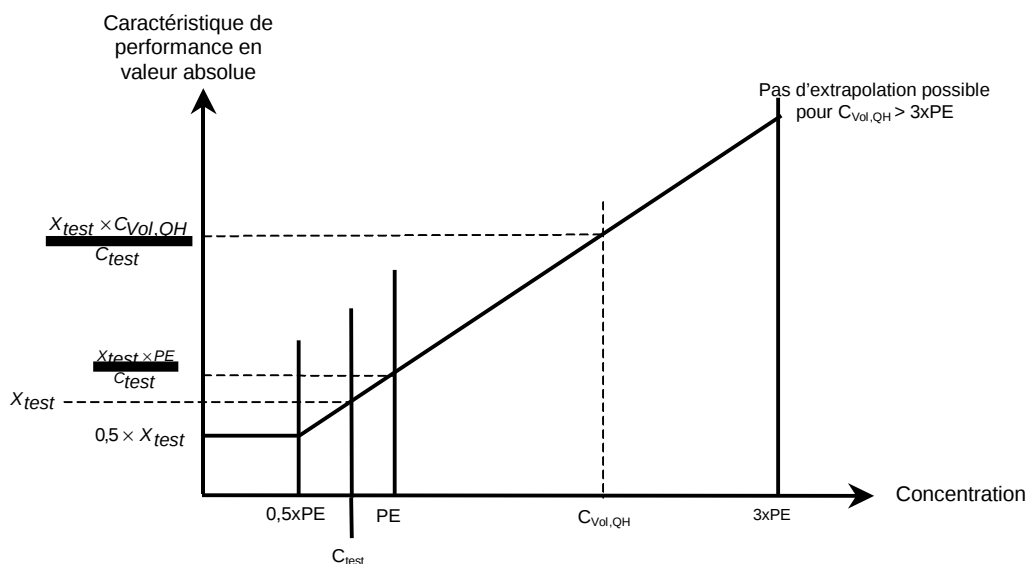
Règles d'extrapolation des caractéristiques de performance

La valeur d'une caractéristique de performance dépend de la concentration à laquelle elle est évaluée, mais en l'absence de connaissance de la variation des caractéristiques de performance sur un domaine de concentration élargi, il a été considéré que la proportionnalité de la caractéristique à la concentration d'essai devait être limitée à une gamme de concentration variant de $0,5 \times PE$ à $3 \times PE$, où PE est la valeur de la pleine échelle utilisée pour l'évaluation de l'appareil.

L'extrapolation ou interpolation est réalisée comme décrit ci-après.

Soit X_{test} la valeur absolue de la caractéristique de performance déterminée à une concentration de test C_{test} ; la valeur de la caractéristique au niveau $C_{Vol,QH}$ sera calculée, en valeur absolue, de la façon suivante :

- Si $C_{Vol,QH} > 3 \times PE$: pas d'extrapolation possible ; des tests d'évaluation doivent être refaits.
- Si $0,5 \times PE \leq C_{Vol,QH} \leq 3 \times PE$: la valeur de la caractéristique $X_{C_{Vol,QH}}$ au niveau de $C_{Vol,QH}$ est calculée de la façon suivante : $X_{C_{Vol,QH}} = \frac{X_{test} \times C_{Vol,QH}}{C_{test}}$.
- Si $C_{Vol,QH} < 0,5 \times PE$: la valeur de la caractéristique $X_{C_{Vol,QH}}$ au niveau de $C_{Vol,QH}$ est égale à $X_{C_{Vol,QH}} = 0,5 \times X_{test}$.



Annexe B

Caractéristiques et critères de performance fixés dans les normes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625, NF EN 14626

Tableau B.1 : Caractéristiques et critères de performance applicables
pour les essais d'approbation de type

Mesurande	NO _x /NO/NO ₂	SO ₂	O ₃	CO
Norme	NF EN 14211	NF EN 14212	NF EN 14625	NF EN 14626
Etendue certifiée (EC)	NO ₂ : 0-261 mmol/mol (500 µg NO ₂ /m ³) NO : 0-962 mmol/mol (1200 µg NO/m ³)	0-376 mmol/mol (1000 µg/m ³)	0-250 mmol/mol (500 µg/m ³)	0-86 µmol/mol (100 µg/m ³)
Temps de réponse à la montée	= 180 s (NO et NO ₂)	= 180 s	= 180 s	= 180 s
Temps de réponse à la descente	= 180 s	= 180 s	= 180 s	= 180 s
Différence entre les temps de réponse à la montée et à la descente	= 10 s	= 10 s	= 10 % relatifs ou 10 s selon la plus grande valeur	= 10 s
Ecart-type de répétabilité au zéro	= 1,0 mmol/mol	= 1,0 mmol/mol	= 1,0 mmol/mol	= 0,3 µmol/mol
Ecart-type de répétabilité à la valeur limite	= 3,0 mmol/mol (test à 500 ppb NO)	= 3,0 mmol/mol	= 3,0 mmol/mol	= 0,4 µmol/mol
Ecart de linéarité				
- Résidu à 0	= 5,0 mmol/mol	= 5,0 mmol/mol	= 5,0 mmol/mol	= 0,5 µmol/mol
- Résidus aux autres points ⁽¹⁾	= 4,0 % de la valeur mesurée	= 4,0 % de la valeur mesurée	= 4,0 % de la valeur mesurée	= 4,0 % de la valeur mesurée
Dérive à court terme au 0	= 2,0 mmol/mol /12h	= 2,0 mmol/mol /12h	= 2,0 mmol/mol /12h	= 0,1 µmol/mol /12h
Dérive à court terme au point d'échelle	= 6,0 mmol/mol /12h	= 6,0 mmol/mol /12h	= 6,0 mmol/mol /12h	= 0,6 µmol/mol /12h
Coefficient de sensibilité à la pression du gaz prélevé	= 8,0 mmol/mol /kPa	= 2,0 mmol/mol/kPa	= 2,0 mmol/mol /kPa	= 0,7 µmol/mol /kPa
Coefficient de sensibilité à la température du gaz prélevé	= 3,0 mmol/mol /K	= 1,0 mmol/mol /K	= 1,0 mmol/mol /K	= 0,3 µmol/mol /K
Coefficient de sensibilité à la température ambiante	= 3,0 mmol/mol /K	= 1,0 mmol/mol /K	= 1,0 mmol/mol /K	= 0,3 µmol/mol /K
Coefficient de sensibilité à la tension électrique	= 0,3 mmol/mol /V	= 0,3 mmol/mol /V	= 0,3 mmol/mol /V	= 0,3 µmol/mol /V
Influence des interférents au 0 et à la valeur limite				
19 mmol/mol de vapeur d'eau	= 5,0 mmol/mol l	= 10 nmol/mol	= 10 nmol/mol	= 1,0 µmol/mol
500 µmol/mol de CO ₂	= 5,0 mmol/mol l			= 0,5 µmol/mol
200 nmol/mol de NH ₃	= 5,0 nmol/mol	= 5,0 nmol/mol		
200 nmol/mol de H ₂ S		= 5,0 nmol/mol		
500 nmol/mol de NO		= 5,0 nmol/mol		
1 µmol/mol de NO				= 0,5 µmol/mol
200 nmol/mol de NO ₂		= 5,0 nmol/mol		

(1) : Résidus calculés à partir de la fonction de régression linéaire pour les points autres que 0

	NOx/NO/NO ₂	SO ₂	O ₃	CO
Influence des interférents au 0 et à la valeur limite (suite)				
1 µmol/mol de m-xylène		= 10 nmol/mol		
0,5 µmol/mol de m-xylène			= 5 nmol/mol	
0,5 µmol/mol de toluène			= 5 nmol/mol	
50 nmol/mol de N ₂ O				= 0,5 µmol/mol
Erreur moyennage	= 7,0 % de la valeur mesurée	= 7,0 % de de la valeur mesurée	= 7,0 % de de la valeur mesurée	= 7,0 % de de la valeur mesurée
Différence entre port de prélèvement et port d'étalonnage	= 1,0 %	1,0 %	= 1,0 %	= 1,0 %
Ecart-type de reproductibilité dans les conditions de site	= 5,0 % de la moyenne sur une période de trois mois	= 5,0 % de la moyenne sur une période de trois mois	= 5,0 % de la moyenne sur une période de trois mois	= 5,0 % de la moyenne sur une période de trois mois
Dérive à long terme au 0	= 5,0 mmol/mol	= 4,0 mmol/mol	= 5,0 mmol/mol	= 0,5 µmol/mol
Dérive à long terme au point d'échelle	= 5,0 % de la valeur maximale de l'EC ⁽²⁾	= 5,0 % de la valeur maximale de l'EC ⁽²⁾	= 5,0 % de la valeur maximale de l'EC ⁽²⁾	= 5,0 % de la valeur maximale de l'EC ⁽²⁾
Période fonctionnement sans intervention	trois mois ou moins si le fabricant indique une période plus courte mais pas moins de deux semaines	trois mois ou moins si le fabricant indique une période plus courte mais pas moins de deux semaines	trois mois ou moins si le fabricant indique une période plus courte mais pas moins de deux semaines	trois mois ou moins si fabricant indique période plus courte mais pas moins de deux semaine
Disponibilité de l'analyseur	= 90%	> 90%	> 90%	> 90 %
Rendement convertisseur	= 98 %			
Temps de séjour dans analyseur	= 3,0 s		= 3,0 s	

(2) : EC : étendue certifiée

Lorsque les critères sont exprimés en % sans que soit précisée la référence des pourcentages, il s'agit de % de la valeur du gaz pour étalonnage appliquée.

Tableau B.2 : Critère d'action pour les contrôles périodiques d'écart-type de répétabilité

	NOx/NO/NO ₂	SO ₂	O ₃	CO
Ecart-type de répétabilité au zéro	=1,0 nmol/mol	> 1,0 nmol/mol	= 1,5 nmol/mol	= 0,5 µmol/mol
Ecart-type de répétabilité au point d'échelle	= 0,75 % du point d'échelle	> 1,5 % du point d'échelle	= 2,0 % du point d'échelle	= 3,0 % du point d'échelle

Annexe C

Erreur Maximale Tolérée

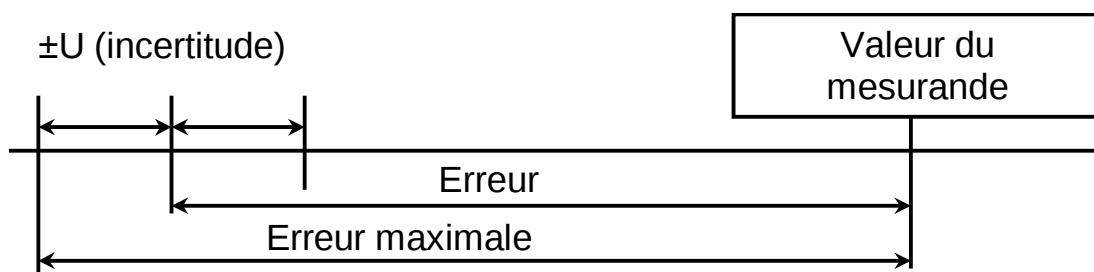
C.1 Définition

L'EMT est l'Erreur Maximale Tolérée. Elle est définie par l'utilisateur à partir de règles internes ou normatives.

C.2 Erreur maximale

A partir des résultats de l'étalonnage, on peut évaluer l'erreur maximale de l'appareil de mesure :

$$\text{erreur maximale} = \text{erreur} + \text{incertitude élargie}$$



C.3 Erreur maximale tolérée

Dans certains cas, l'utilisateur d'un instrument de mesure n'a besoin que de s'assurer que l'erreur de l'instrument est inférieure à une Erreur Maximale Tolérée ou EMT, il demande donc au laboratoire d'étalonnage de procéder à une vérification.

Erreurs Maximales Tolérées ou Limites d'erreur tolérés :

Valeurs extrêmes d'une erreur tolérées par les spécifications, règlements, etc, pour un instrument de mesure donné (VIM 5.21)

Vérification:

Confirmation par examen et établissement des preuves que les exigences spécifiées ont été satisfaites (Guide ISO/CEI 25)

C.4 Contenu du constat de vérification

- Renseignements administratifs
 - Identiques au certificat d'étalonnage
- Informations techniques
 - Identiques au certificat d'étalonnage mais l'indication des résultats est facultative

— Jugement

- Dans les cas simples, l'appareil est jugé conforme ou non conforme
- Dans les cas plus complexes, le jugement peut être nuancé

C.5 Nuances possibles d'un jugement

Décision	Étendue d'erreurs tolérées	
Acceptation		
Acceptation avec risques d'accepter un appareil mauvais		
Acceptation ou refus avec risques partagés		
Refus avec risques de refuser un appareil bon		
Refus		

Légende :



résultat de mesurage avec son incertitude de mesure associée

en grisé : zones hors tolérances

C.6 Exploitation d'un constat de vérification

- L'appareil est conforme
 - remise en service
- L'appareil n'est pas conforme
 - réglage
 - réparation
 - déclassement
 - réforme

Lorsque l'appareil n'est pas conforme, une autre solution consiste à utiliser les résultats de l'étalonnage pour effectuer une correction et ramener ainsi les erreurs dans les limites tolérées.

Annexe D
Plages de variations des interférents observées sur site
d' Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air

Composé mesuré	Interférant	Plage de variation dans l'air ambiant
SO ₂	Humidité relative	15 à 100 %
	H ₂ S	0 à 30 µg/m ³
	NH ₃	0 à 20 µg/m ³
	NO	0 à 100 µg/m ³ (*)
	NO ₂	0 à 200 µg/m ³
	m-xylène	0 à 60 µg/m ³
NO _x	H ₂ O	15 à 100 %
	CO ₂	600 à 1 000 mg/m ³
	O ₃	0 à 250 µg/m ³
	NH ₃	0 à 20 µg/m ³
CO	H ₂ O	15 à 100 %
	CO ₂	600 à 1 000 mg/m ³
	NO	0 à 100 µg/m ³ (*)
	N ₂ O	0 à 100 µg/m ³ (*)
O ₃	H ₂ O	15 à 100 %
	Toluène	0 à 100 µg/m ³
	o-xylène	0 à 30 µg/m ³
	m-xylène	0 à 60 µg/m ³

(*) Sur site de proximité automobile : 0 µg/m³ à 1 000 µg/m³

Tableau C.1 : Plages de variation des interférents

Annexe E

Exemples d'estimation de l'incertitude

Deux exemples de calcul de l'incertitude associée au mesurage d'oxydes d'azote et au mesurage d'ozone sont présentés ci-après.

Les calculs sont basés :

- sur des données issues de l'exploitation d'un parc d'analyseurs en réseau de surveillance de la qualité de l'air,
- sur des données issues de l'évaluation des caractéristiques de performance d'analyseurs,
- pour certains paramètres d'influence, sur les valeurs des critères de performance spécifiés dans les normes NF EN 14211 et NF EN 14625 lorsque des données d'évaluation ne sont pas disponibles.

Les données issues de la gestion de stations de surveillance de la qualité de l'air et d'un parc d'analyseurs peuvent être exploitées de différentes façons, en fonction notamment des procédures appliquées pour les contrôles des analyseurs, des lignes de prélèvement et du système d'acquisition, et en fonction du choix de l'utilisateur de se fixer des EMT ou de faire une exploitation statistique des valeurs obtenues lors de ces contrôles. Le choix de l'utilisateur va conduire à maximiser plus ou moins les incertitudes-types associées aux paramètres d'influence.

Par exemple, la dérive du gaz de point d'échelle peut être prise égale à l'écart maximum observé entre la valeur de référence et la valeur déterminée lors du raccordement du gaz pour étalonnage, ce qui peut conduire à une surestimation importante de l'incertitude-type si cet écart maximum observé a une faible probabilité d'être observé ; elle peut être prise égale à la valeur moyenne des dérives observées ; ou encore elle peut être appréciée à partir de l'écart-type de dispersion des écarts observés qui reflète la stabilité des matériaux ou dispositifs de raccordement des analyseurs. C'est dans ce dernier cas que l'incertitude-type estimée sera probablement la plus faible.

Il convient que l'utilisateur établisse son mode d'estimation des incertitudes-types en tenant compte également du poids du paramètre considéré sur l'incertitude globale.

Estimation de l'incertitude-type due au réglage de l'analyseur sur la concentration $C_{QH,brute}$

Pour le polluant NO

Concentration du point de mesure $C_{Vol,QH}$:

505 nmol/mol (Concentration de référence appliquée pour le calcul d'incertitude dans la norme NF EN 14211)

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Valeur de X_i	Contributions à $u(X_i)$: caractéristiques de performance	Valeur ayant servi à calculer $u(X_i)$	Mode opératoire suivi	Source	Type d'incertitude-type	Loi de distribution	$u(X_i)$ nmol/mol	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$ u(X_i).C_i $		Contribution à l'incertitude-type sur $C_{QH,brute}$ (en %)
										Valeur nmol/mol	% de la concentration du point de mesure	
L_0	0	Répétabilité à zéro	0.29 nmol/mol	10 injections successives d'un gaz de zéro d'ET 2-3 sur l'analyseur de réf du niveau 2	Essais AASQA	A	-	0.29	-1.53	-0.44	-0.09	0.07
L	200	Répétabilité au point d'échelle	0.48 nmol/mol	10 injections successives d'un gaz de pt d'échelle d'ET 2-3 sur l'analyseur de réf du niveau 2	Essais AASQA	A	-	0.48	2.53	1.21	0.24	0.51
C_0	0	Incertitude sur le gaz de zéro	2.00 nmol/mol	EMT sur l'air zéro	Essais AASQA	B	Uniforme	1.63	-1.53	-2.49	-0.49	2.14
		Dérive du gaz de zéro	2.00 nmol/mol		Estimation LCSQA	B	Uniforme					
C	200	Incertitude sur le gaz de point d'échelle	4.20 nmol/mol	Incertitude élargie d'étalonnage des ET 2-3	Certificat d'étalonnage	B	k=2	6.64	2.53	16.77	3.32	96.94
		Dérive du gaz de point d'échelle	6.00 % de la conc.	Ecarts observés lors des raccordements d'ET 2-3 (KTGPT)	Essais AASQA	B	Normale					
$L_{Vol,QH}$	505	Répétabilité au point de mesure	1.00 nmol/mol	Détermination de la répétabilité de 50 analyseurs / Moyenne des 50 répétabilités	Essais AASQA	A	-	1.00	1.00	1.00	0.20	0.34

VARIANCE SUR $C_{QH,brute}$ **290.14**
 INCERTITUDE-TYPE SUR $C_{QH,brute}$ **17.03 nmol/mol**

Estimation de l'incertitude-type due aux performances de l'analyseur

Pour le polluant NO

Concentration du point de mesure $C_{Vol,QH}$: 505 nmol/mol

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Valeur de X_i	Contributions à $u(X_i)$: caractéristiques de performance	Valeur ayant servi à calculer $u(X_i)$	Mode opératoire suivi	Source	Type d'incertitude-type	Loi de distribution	$u(X_i)$ nmol/mol	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$ u(X_i) \cdot C_i $		Contribution à l'incertitude-type sur $C_{Analyseur}$ (en %)
										Valeur nmol/mol	% de la concentration du point de mesure	
$C_{Linéarité}$	0	Ecart de linéarité	1.00 % de la conc.	Moyenne des écarts maximaux entre les teneurs mesurée et de référence (50 analyseurs)	Essais AASQA	B	Uniforme	2.92	1	2.92	0.3	1.3
$C_{Entrées}$ « Mesure »/« Gaz pour étalonnage »	0	Ecart entre les entrées « Mesure » et « Gaz pour étalonnage »	0.00 nmol/mol	Réglage par l'entrée "mesure", donc pas de composante d'incertitude à prendre en compte		B	Uniforme	0.00	1	0.00	0.0	0.0
$C_{Dérive\ à\ zéro}$	0	Ecart entre les réponses de l'analyseur à un temps t_0 et 3 mois plus tard à zéro	0.20 nmol/mol	Moyenne des écarts obtenus entre 2 réglages à zéro d'analyseurs en station tous les mois (2000-2003)	Essais AASQA	B	Uniforme	0.12	1	0.12	0.0	0.0
$C_{Dérive\ au\ point\ échelle}$	0	Ecart entre les réponses de l'analyseur à un temps t_0 et 3 mois plus tard au point échelle	3.31 nmol/mol	Moyenne des écarts obtenus entre 2 réglages au point échelle d'analyseurs en station tous les mois (2000-2003)	Essais AASQA	B	Uniforme	1.91	1	1.91	0.1	0.6
$C_{Reproductibilité\ sur\ site}$	0	Ecart entre les réponses fournies par 2 analyseurs identiques sur site	5.00 % de la conc.	Essai sur site pendant 3 mois : écart entre les valeurs mesurées par 2 analyseurs de même modèle mesurant au même point	Critère de la norme	B	Uniforme	25.25	1	25.25	19.4	98.1
$C_{Moyennage}$	0	Erreur de moyennage	-0.10 % de la conc.	Essai en laboratoire qui compare la réponse de l'analyseur selon que la concentration du gaz injecté est constante ou varie en échelons	Evaluation LCSQA de l'analyseur AC32M	B	Uniforme	-0.29	1	-0.29	0.0	0.0

VARIANCE $u^2(C_{Analyseur})$ 369.81
INCERTITUDE-TYPE $u(C_{Analyseur})$ 25.49 nmol/mol

Estimation de l'incertitude-type due à la ligne de prélèvement

Pour le polluant NO

Concentration du point de mesure $C_{Vol,QH}$: 505 nmol/mol

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Valeur de X_i	Contributions à $u(X_i)$: caractéristiques de performance	Evaluation de la caractéristique de performance			Caractéristique de performance extrapolée au point de mesure	Type d'incertitude-type	Loi de distribution	$u(X_i)$ nmol/mol	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$ u(X_i) \cdot C_i $	
			Valeur	Mode opératoire suivi	Source						Valeur nmol/mol	% de la concentration du point de mesure
$C_{Ligne\ de\ prélèvement}$	0	Pertes dues à la ligne de prélèvement	2 % de la conc.	Injection d'un gaz étalon dans l'analyseur avec et sans système de prélèvement	Essais AASQA	10.1 nmol/mol	B	Normale	3.37	1	3.37	0.67
		Pertes dues au filtre	3 % de la conc.	Injection d'un gaz étalon dans l'analyseur avec et sans filtre	Critère de la norme NF EN 14211	15.15 nmol/mol	B	Uniforme	8.75	1	8.75	1.73

VARIANCE $u^2(C_{Ligne\ de\ prélèvement})$

87.84

INCERTITUDE-TYPE $u(C_{Ligne\ de\ prélèvement})$

9.37 nmol/mol

Estimation de l'incertitude-type due au système d'acquisition

Pour le polluant NO

Concentration du point de mesure $C_{\text{Vol,QH}}$: **505 nmol/mol**

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Valeur de X_i	Contributions à $u(X_i)$: caractéristiques de performance	Evaluation de la caractéristique de performance			Caractéristique de performance extrapolée au point de mesure	Type d'incertitude-type	Loi de distribution	$u(X_i)$ nmol/mol	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$ u(X_i) \cdot C_i $	
			Valeur	Mode opératoire suivi	Source						Valeur nmol/mol	% de la concentration du point de mesure
$C_{\text{Système d'acquisition}}$	0	Etalonnage du système d'acquisition ou EMT	0.80 nmol/mol	Génération d'un signal d'un poste informatique vers l'analyseur	Essais AASQA	-	B	Uniforme	0.46	1	0.46	0.09
		Répétabilité du système d'acquisition				-						
C_{Arrondi}	0	Arrondi	Inclus dans $C_{\text{Système d'acquisition}}$									

VARIANCE $u^2(C_{\text{Système d'acquisition}})$ **0.21 nmol/mol**

INCERTITUDE-TYPE $u(C_{\text{Système d'acquisition}})$ **0.46 nmol/mol**

Estimation de l'incertitude-type due au milieu

Pour le polluant NO

Concentration du point de mesure $C_{Vol,QH}$: 505 nmol/mol

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Valeur de X_i	Contributions à $u(X_i)$: caractéristiques de performance	Evaluation de la caractéristique de performance			Caractéristique de performance extrapolée au point de mesure	Plage de variation du paramètre d'influence			Type d'incertitude-type	Loi de distribution	$u(X_i)$ nmol/mol	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$ u(X_i) \cdot C_i $		Contribution à l'incertitude-type sur C_{Milieu} (en %)
			Valeur	Concentration de test en nmol/mol	Source		Valeur min	Valeur max	Unité					Valeur nmol/mol	% de la concentration du point de mesure	
$C_{Température\ environnante}$	0	Influence de la température environnante	-1.90 nmol/mol/K	770	Evaluation LCSQA de l'analyseur AC32M	-1.246 nmol/mol/K	15	25	°C	B	Uniforme	-7.19	1	-7.19	-1.42	99.96
$C_{Tension\ d'alimentation}$	0	Influence de la tension d'alimentation	-0.03 nmol/mol/V	770	Evaluation LCSQA de l'analyseur AC32M	-0.017 nmol/mol/V	215	245	V	B	Uniforme	-0.15	1	-0.15	-0.03	0.04

VARIANCE $u^2(C_{Milieu})$ 51.78
 INCERTITUDE-TYPE $u(C_{Milieu})$ 7.20 nmol/mol

Estimation de l'incertitude-type due à la matière

Pour le polluant NO

Concentration du point de mesure $C_{\text{vol,QH}}$: 505 nmol/mol

Grandeur d'entrée X _i du modèle mathématique	Valeur de X _i	Contributions à u(X _i) : caractéristiques de performance	Evaluation de la caractéristique de performance				Caractéristique de performance extrapolée au point de mesure		Plage de variation du paramètre d'influence			Type d'incertitude-type	Loi de distribution	u(X _i) nmol/mol	Coefficient de sensibilité C _i	u(X _i).C _i		Contribution à l'incertitude-type sur C _{Matière} (en %)
			Valeur	Concentration de test en mesurande nmol/mol	Concentration de test en interférent	Source			Valeur min	Valeur max	Unité					Valeur nmol/mol	% de la concentration du point de mesure	
C _{Pression du gaz}	0	Influence de la pression du gaz	3.80 nmol/mol/kPa	770	-	Evaluation LCSQA de l'analyseur AC 32M	2.492	nmol/m ol/kPa	30		kPa	B	Uniforme	43.17	1	43.17	8.5	96.3
C _{Température du gaz}	0	Influence de la température du gaz	-1.90 nmol/mol/K	770	-	Evaluation LCSQA de l'analyseur AC 32M (valeur de sens Tenv)	-1.246	nmol/m ol/K	15	25	°C	B	Uniforme	-7.19	1	-7.19	-1.4	2.7
C _{Vapeur d'eau}	0	Influence de la H ₂ O _{vapeur} à zéro	0.00 nmol/mol	0	80 %	Evaluation LCSQA de l'analyseur AC 32M	-6.188	nmol/m ol	30	90	%	B	Uniforme	-4.29	1	-4.29	-0.9	1.0
		Influence de la H ₂ O _{vapeur} au point d'échelle	-5.50 nmol/mol	505	80 %													
C _{CO₂}	0	Influence du CO ₂ à zéro	0.00 nmol/mol	0	500 μmol/mol	Evaluation LCSQA de l'analyseur AC 32M	0.010	μmol/m ol	300	500	μmol/m ol	B	Uniforme	0.01	1	0.01	0.0	-
		Influence du CO ₂ au point d'échelle	0.01 nmol/mol	505														
C _{O₃}	0	Influence de O ₃ à zéro	0.00 nmol/mol	0	200 nmol/m ol	Evaluation LCSQA de l'analyseur AC 32M	-1.500	nmol/m ol	50	200	μmol/m ol	B	Uniforme	-0.99	1	-0.99	-0.2	-
		Influence de O ₃ au point d'échelle	-1.50 nmol/mol	505														
C _{NH₃}	0	Influence de NH ₃ à zéro	0.12 nmol/mol	0	200 nmol/m ol	Evaluation LCSQA de l'analyseur AC 32M	0.160	nmol/m ol	50	200	μmol/m ol	B	Uniforme	0.11	1	0.11	0.0	-
		Influence de NH ₃ au point d'échelle	0.16 nmol/mol	505														
VARIANCE u ² (C _{Matière})									Somme des u(C _{interférents}) positifs					0.11	1	0.11	0.0	-
1934.5									Somme des u(C _{interférents}) négatifs					-0.99	1	-0.99	-0.2	0.1

Estimation de l'incertitude élargie sur la concentration $C_{Vol,QH}$

Pour le polluant **NO**

Concentration du point de mesure $C_{Vol,QH}$: 505 nmol/mol

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Contributions à $u(X_i)$	$u(X_i)$ nmol/mol	$ C_i $	$ u(X_i) \cdot C_i $ nmol/mol	Contribution à l'incertitude- type sur $C_{Vol,QH}$ (en %)
$C_{QH\ Brute}$	Concentration volumique quart- horaire moyennée non corrigée	17.03	1	17.03	9.6
$C_{Analyseur}$	Correction due à l'effet analyseur	25.49	1	25.49	21.6
$C_{Ligne\ de\ prélèvement}$	Correction due à la ligne de prélèvement	9.37	1	9.37	2.9
$C_{Système\ d'acquisition}$	Correction due au système d'acquisition	0.46	1	0.46	0.0
C_{Milieu}	Correction due au milieu	7.20	1	7.20	1.7
$C_{Matière}$	Correction due à la matière	43.98	1	43.98	64.2

C _{Vol,QH} en NO				U (en %)
nmol/mol				
Valeur	Variance	Incertitude-type composée	U (k=2)	
505	3014.3	54.9	109.8	21.7

Estimation de l'incertitude élargie sur la concentration $C_{\text{Mass,QH}}$

Pour le polluant NO

Concentration du point de mesure $C_{\text{Vol,QH}}$: **505 nmol/mol**

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Contributions à $u(X_i)$	Valeur de X_i		Evaluation de la contribution à $u(X_i)$			$u(X_i)$ nmol/mol	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$ u(X_i) \cdot C_i $ nmol/mol	Contribution à l'incertitude-type sur $C_{\text{mass,QH}}$ (en %)
				Valeur		Source				
$C_{\text{Vol,QH}}$	Concentration volumique quart-horaire	505	nmol/mol	54.90	nmol/mol	Cf. Feuille "U(Cvol,QH)"	54.90	1.25	68.63	100.0
$F_{\text{conversion}}$	Facteur de conversion	1.25	-	0.01	%	Incertitude relative NF X 02-012 (Avril 1987)	1.25E-04	505.00	0.06	0.0

$C_{\text{Mass,QH}}$ en NO				
$\mu\text{g}/\text{m}^3$				U (en %)
Valeur	Variance	Incertitude-type composée	Incertitude élargie (k=2)	
631	4709.84	68.63	137.26	21.7

Estimation de l'incertitude-type due au réglage de l'analyseur sur la concentration $C_{QH,brute}$

Pour le polluant NOx

Concentration du point de mesure $C_{Vol,QH}$:

610 nmol/mol (505 nmol/mol de NO + 105 nmol/mol de NO₂)

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Valeur de X_i	Contributions à $u(X_i)$: caractéristiques de performance	Valeur ayant servi à calculer $u(X_i)$	Mode opératoire suivi	Source	Type d'incertitude-type	Loi de distribution	$u(X_i)$ nmol/mol	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$ u(X_i) \cdot C_i $		Contribution à l'incertitude-type sur $C_{QH,brute}$ (en %)
										Valeur nmol/mol	% de la concentration du point de mesure	
L_0	0	Répétabilité à zéro	0.29 nmol/mol	10 injections successives d'un gaz de zéro d'ET 2-3 sur l'analyseur de réf du niveau 2	Essais AASQA	A	-	0.29	-2.05	-0.59	-0.10	0.06
L	200	Répétabilité au point d'échelle	0.48 nmol/mol	10 injections successives d'un gaz de pt d'échelle d'ET 2-3 sur l'analyseur de réf du niveau 2	Essais AASQA	A	-	0.48	3.05	1.46	0.24	0.39
C_0	0	Incertitude sur le gaz de zéro	2.00 nmol/mol	EMT sur l'air zéro	Essais AASQA	B	Uniforme	1.63	-2.05	-3.35	-0.55	2.06
		Dérive du gaz de zéro	2.00 nmol/mol		Estimation LCSQA	B	Uniforme					
C	200	Incertitude sur le gaz de point échelle	4.20 nmol/mol	Incertitude élargie d'étalonnage des ET 2-3	Certificat d'étalonnage	B	k=2	7.55	3.05	23.03	3.78	97.34
		Dérive du gaz de point d'échelle	6.00 % de la conc.	Ecart observés lors des raccordements d'ET 2-3 (KTGPT)	Essais AASQA	B	Normale					
$L_{Vol,QH}$	610	Répétabilité au point de mesure	0.90 nmol/mol	Détermination de la répétabilité de 50 analyseurs / Moyenne des 50 répétabilités	Essais AASQA	A	-	0.90	1.00	0.90	0.15	0.15

VARIANCE SUR $C_{QH,brute}$ 544.98
 INCERTITUDE-TYPE SUR $C_{QH,brute}$ 23.34 nmol/mol

Estimation de l'incertitude-type due aux performances de l'analyseur

Pour le polluant NOx

Concentration du point de mesure $C_{Vol,QH}$:

610 nmol/mol

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Valeur de X_i	Contributions à $u(X_i)$: caractéristiques de performance	Valeur ayant servi à calculer $u(X_i)$	Mode opératoire suivi	Source	Type d'incertitude-type	Loi de distribution	$u(X_i)$ nmol/mol	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$ u(X_i) \cdot C_i $		Contribution à l'incertitude-type sur $C_{Analyseur}$ (en %)
										Valeur nmol/mol	% de la concentration du point de mesure	
$C_{Linéarité}$	0	Ecart de linéarité	1.00 nmol/mol	Moyenne des écarts maximaux entre les teneurs mesurée et de référence (50 analyseurs)	Essais AASQA	B	Uniforme	3.52	1	3.52	0.6	1.3
$C_{Entrées \text{ « Mesure » / « Gaz pour étalonnage »}$	0	Ecart entre les entrées « Mesure » et « Gaz pour étalonnage »	0.00 nmol/mol	Réglage par l'entrée "mesure", donc pas de composante d'incertitude à prendre en compte		B	Uniforme	0.00	1	0.00	0.0	0.0
$C_{Dérive \text{ à zéro}}$	0	Ecart entre les réponses de l'analyseur à un temps t_0 et 3 mois plus tard à zéro	0.33 nmol/mol	Moyenne des écarts obtenus entre 2 réglages à zéro d'analyseurs en station tous les mois (2000-2003)	Essais AASQA	B	Uniforme	0.19	1	0.19	0.0	0.0
$C_{Dérive \text{ au point échelle}}$	0	Ecart entre les réponses de l'analyseur à un temps t_0 et 3 mois plus tard au point échelle	3.58 nmol/mol	Moyenne des écarts obtenus entre 2 réglages au point échelle d'analyseurs en station tous les mois (2000-2003)	Essais AASQA	B	Uniforme	2.07	1	2.07	0.3	0.5
$C_{Reproductibilité \text{ sur site}}$	0	Ecart entre les réponses fournies par 2 analyseurs identiques sur site	5.00 % de la conc.	Essai sur site pendant 3 mois : écart entre les valeurs mesurées par 2 analyseurs de même modèle mesurant au même point	Critère de la norme	B	Uniforme	30.50	1	30.50	5.0	98.2
$C_{Moyennage}$	0	Erreur de moyennage	-0.10 % de la conc.	Essai en laboratoire qui compare la réponse de l'analyseur selon que la concentration du gaz injecté est constante ou varie en échelons	Evaluation LCSQA de l'analyseur AC32M	B	Uniforme	-0.35	1	-0.35	-0.1	0.0

VARIANCE $u^2(C_{Analyseur})$

947.09

INCERTITUDE-TYPE $u(C_{Analyseur})$

30.77 nmol/mol

Estimation de l'incertitude-type due à la ligne de prélèvement

Pour le polluant NOx

Concentration du point de mesure $C_{Vol,QH}$: **610 nmol/mol**

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Valeur de X_i	Contributions à $u(X_i)$: caractéristiques de performance	Evaluation de la caractéristique de performance			Caractéristique de performance extrapolée au point de mesure	Type d'incertitude-type	Loi de distribution	$u(X_i)$ nmol/mol	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$ u(X_i).C_i $	
			Valeur	Mode opératoire suivi	Source						Valeur nmol/mol	% de la concentration du point de mesure
$C_{\text{Ligne de prélèvement}}$	0	Pertes dues à la ligne de prélèvement	2 % de la conc.	Injection d'un gaz étalon dans l'analyseur avec et sans système de prélèvement	Essais AASQA	12.2 nmol/mol	B	Normale	4.07	1	4.07	0.67
		Pertes dues au filtre	3 % de la conc.	Injection d'un gaz étalon dans l'analyseur avec et sans filtre	Critère de la norme NF EN 14211	18.3 nmol/mol	B	Uniforme	10.57	1	10.57	1.73

VARIANCE $u^2(C_{\text{Ligne de prélèvement}})$

128.17

INCERTITUDE-TYPE $u(C_{\text{Ligne de prélèvement}})$

11.32 nmol/mol

Estimation de l'incertitude-type due au système d'acquisition

Pour le polluant NOx

Concentration du point de mesure $C_{Vol,QH}$: **610 nmol/mol**

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Valeur de X_i	Contributions à $u(X_i)$: caractéristiques de performance	Evaluation de la caractéristique de performance			Caractéristique de performance extrapolée au point de mesure	Type d'incertitude-type	Loi de distribution	$u(X_i)$	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$ u(X_i).C_i $		
			Valeur	Mode opératoire suivi	Source						Valeur	% de la concentration du point de mesure	
									nmol/mol		nmol/mol		
$C_{\text{Système d'acquisition}}$	0	Etalonnage du système d'acquisition ou EMT	0.52	nmol/mol	Génération d'un signal d'un poste informatique vers l'analyseur	Essais AASQA	-	B	Uniforme	0.30	1	0.30	0.05
		Répétabilité du système d'acquisition					-						
C_{Arrondi}	0	Arrondi	Inclus dans $C_{\text{Système d'acquisition}}$										

VARIANCE $u^2(C_{\text{Système d'acquisition}})$ **0.09 nmol/mol**

INCERTITUDE-TYPE $u(C_{\text{Système d'acquisition}})$ **0.30 nmol/mol**

Estimation de l'incertitude-type due au milieu

Pour le polluant NOx

Concentration du point de mesure $C_{Vol,QH}$: 610 nmol/mol

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Valeur de X_i	Contributions à $u(X_i)$: caractéristiques de performance	Evaluation de la caractéristique de performance			Caractéristique de performance extrapolée au point de mesure	Plage de variation du paramètre d'influence			Type d'incertitude-type	Loi de distribution	$u(X_i)$ nmol/mol	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$ u(X_i) \cdot C_i $		Contribution à l'incertitude-type sur C_{Milieu} (en %)
			Valeur	Concentration de test en mesurande nmol/mol	Source		Valeur min	Valeur max	Unité					Valeur nmol/mol	% de la concentration du point de mesure	
$C_{Température\ environnementale}$	0	Influence de la température environnementale	-1.90 nmol/mol/K	770	Evaluation LCSQA de l'analyseur AC32M	-1.505 nmol/mol/K	15	25	°C	B	Uniforme	-8.69	1	-8.69	-1.42	99.96
$C_{Tension\ d'alimentation}$	0	Influence de la tension d'alimentation	-0.03 nmol/mol/V	770	Evaluation LCSQA de l'analyseur AC32M	-0.021 nmol/mol/V	215	245	V	B	Uniforme	-0.18	1	-0.18	-0.03	0.04

VARIANCE $u^2(C_{Milieu})$ 75.55
 INCERTITUDE-TYPE $u(C_{Milieu})$ 8.69 nmol/mol

Estimation de l'incertitude-type due à la matière

Pour le polluant NOx

Concentration du point de mesure C_{Vol,QH} : 610 nmol/mol

Grandeur d'entrée X _i du modèle mathématique	Valeur de X _i	Contributions à u(X) _i : caractéristiques de performance	Evaluation de la caractéristique de performance				Caractéristique de performance extrapolée au point de mesure		Plage de variation du paramètre d'influence			Type d'incertitude-type	Loi de distribution	u(X _i) nmol/mol	Coefficient de sensibilité C _i	u(X _i).C _i		Contribution à l'incertitude-type sur C _{Matière} (en %)
			Valeur	Concentration de test en mesurande nmol/mol	Concentration de test en interférent	Source			Valeur min	Valeur max	Unité					Valeur nmol/mol	% de la concentration du point de mesure	
C _{Pression du gaz}	0	Influence de la pression du gaz	3.80 nmol/mol/kPa	770	-	Evaluation LCSQA de l'analyseur AC 32M	3.010	nmol/mol/kPa	30 kPa			B	Uniforme	52.14	1	52.14	8.5	87.7
C _{Température du gaz}	0	Influence de la température du gaz	-1.90 nmol/mol/K	770	-	Evaluation LCSQA de l'analyseur AC 32M (valeur de sens Tenv)	-1.505	nmol/mol/K	15	25	°C	B	Uniforme	-8.69	1	-8.69	-1.4	2.4
C _{Vapeur d'eau}	0	Influence de la H ₂ O _{vapeur} à zéro	0.00 nmol/mol	0	78.7 %	Evaluation LCSQA de l'analyseur AC 32M	-24.566	nmol/mol	30	90	%	B	Uniforme	-17.05	1	-17.05	-2.8	9.4
		Influence de la H ₂ O _{vapeur} au point d'échelle	-5.50 nmol/mol	155	79.3 %													
C _{CO2}	0	Influence du CO2 à zéro	0.00 nmol/mol	0	500 μmol/mol	Evaluation LCSQA de l'analyseur AC 32M	0.039	μmol/mol	300	500	μmol/mol	B	Uniforme	0.03	1	0.03	0.0	-
		Influence du CO2 au point d'échelle	0.01 nmol/mol	155														
C _{O3}	0	Influence de O3 à zéro	0.00 nmol/mol	0	200 nmol/mol	Evaluation LCSQA de l'analyseur AC 32M	-5.903	nmol/mol	50	200	μmol/mol	B	Uniforme	-3.90	1	-3.90	-0.6	-
		Influence de O3 au point d'échelle	-1.50 nmol/mol	155														
C _{NH3}	0	Influence de NH3 à zéro	0.12 nmol/mol	0	200 nmol/mol	Evaluation LCSQA de l'analyseur AC 32M	0.277	nmol/mol	50	200	μmol/mol	B	Uniforme	0.18	1	0.18	0.0	-
		Influence de NH3 au point d'échelle	0.16 nmol/mol	155														
									Somme des u(C _{interférents}) positifs					0.22	1	0.22	0.0	-
									Somme des u(C _{interférents}) négatifs					-3.90	1	-3.90	-0.6	0.5
VARIANCE u ² (C _{Matière})									3100.1									

VARIANCE $u^2(C_{Matière})$ 3100.1
 INCERTITUDE-TYPE $u(C_{Matière})$ 55.68 nmol/mol

Estimation de l'incertitude élargie sur la concentration C_{Vol,QH}

Pour le polluant NOx

Concentration du point de mesure C_{Vol,QH} : 610 nmol/mol

Grandeur d'entrée Xi du modèle mathématique	Contributions à u(Xi)	u(Xi) nmol/mol	Ci	u(Xi).Ci nmol/mol	Contribution à l'incertitude-type sur C _{Vol,QH} (en %)
C _{QH Brute}	Concentration volumique quart- horaire moyennée non corrigée	23.34	1	23.34	11.4
C _{Analyseur}	Correction due à l'effet analyseur	30.77	1	30.77	19.7
C _{Ligne de prélèvement}	Correction due à la ligne de prélèvement	11.32	1	11.32	2.7
C _{Système d'acquisition}	Correction due au système d'acquisition	0.30	1	0.30	0.0
C _{Milieu}	Correction due au milieu	8.69	1	8.69	1.6
C _{Matière}	Correction due à la matière	55.68	1	55.68	64.6

C _{Vol,QH} en NOx nmol/mol				U (en %)
Valeur	Variance	Incertitude-type composée	U (k=2)	
610	4795.9	69.3	138.5	22.7

Estimation de l'incertitude élargie sur la concentration $C_{\text{Mass,QH}}$

Pour le polluant NOx

Concentration du point de mesure $C_{\text{Vol,QH}}$: **610 nmol/mol**

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Contributions à $u(X_i)$	Valeur de X_i		Evaluation de la contribution à $u(X_i)$		$u(X_i)$ nmol/mol	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$ u(X_i) \cdot C_i $ nmol/mol	Contribution à l'incertitude-type sur $C_{\text{mass,QH}}$ (en %)
				Valeur	Source				
$C_{\text{Vol,QH}}$	Concentration volumique quart-horaire	610	nmol/mol	69.25	nmol/mol	69.25	1.91	132.41	100.0
$F_{\text{conversion}}$	Facteur de conversion	1.912	-	0.01	%	1.91E-04	610.00	0.12	0.0

$C_{\text{Mass,QH}}$ en NOx				
$\mu\text{g}/\text{m}^3$				U (en %)
Valeur	Variance	Incrtitude-type composée	Incrtitude élargie (k=2)	
1166	17532.74	132.41	264.82	22.7

Estimation de l'incertitude élargie sur la concentration $C_{vol,QH}$

Pour le polluant NO_2

Concentration du point de mesure $C_{vol,QH}$ (NO) : 505 nmol/mol
 Concentration du point de mesure $C_{vol,QH}$ (NOx) : 610 nmol/mol
 Concentration du point de mesure $C_{vol,QH}$ (NO₂) : 105 nmol/mol

Grandeur d'entrée Xi du modèle mathématique	Contributions à u(Xi)	Valeur de u(Xi) _{NO}	Coefficient de sensibilité (C _{xi}) _{NO}	u(Xi) _{NO} *(C _{xi}) _{NO}	[u(Xi) _{NO} *(C _{xi}) _{NO}] ²	Valeur de u(Xi) _{NOx}	Coefficient de sensibilité (C _{xi}) _{NOx}	u(Xi) _{NOx} *(C _{xi}) _{NOx}	[u(Xi) _{NOx} *(C _{xi}) _{NOx}] ²
C_0	Gaz de zéro	1.63 nmol/mol	-1.525	-2.49	6.20	1.63 nmol/mol	-2.05	-3.35	11.21
C	Gaz de point échelle	6.64 nmol/mol	-2.525	-16.77	281.27	7.55 nmol/mol	-3.05	-23.03	530.47
C _{Linéarité}	Ecart de linéarité	2.92 nmol/mol	1	2.92	8.50	3.52 nmol/mol	1	3.52	12.40
C _{Entrées « Mesure »/« Gaz pour étalonnage »}	Ecart entre les entrées « Mesure » et « Gaz pour étalonnage »	0.00 nmol/mol	1	0.00	0.00	0.00 nmol/mol	1	0.00	0.00
C _{Dérive à zéro}	Ecart entre les réponses de l'analyseur à un temps t ₀ et 3 mois plus tard à zéro	0.12 nmol/mol	1	0.12	0.01	0.19 nmol/mol	1	0.19	0.04
C _{Dérive au point échelle}	Ecart entre les réponses de l'analyseur à un temps t ₀ et 3 mois plus tard au point échelle	1.91 nmol/mol	1	1.91	3.65	2.07 nmol/mol	1	2.07	4.27
C _{Reproductibilité sur site}	Ecart entre les réponses fournies par 2 analyseurs identiques sur site	25.25 nmol/mol	1	25.25	637.56	30.50 nmol/mol	1	30.50	930.25
C _{Moyennage}	Erreur de moyennage	-0.29 nmol/mol	1	-0.29	0.09	-0.35 nmol/mol	1	-0.35	0.12
C _{Température environnante}	Température environnante	-7.19 nmol/mol	1	-7.19	51.76	-8.69 nmol/mol	1	-8.69	75.52
C _{Tension d'alimentation}	Tension d'alimentation	-0.15 nmol/mol	1	-0.15	0.02	-0.18 nmol/mol	1	-0.18	0.03
C _{Pression du gaz}	Pression du gaz	43.17 nmol/mol	1	43.17	1863.33	52.14 nmol/mol	1	52.14	2718.73
C _{Température du gaz}	Température du gaz	-7.19 nmol/mol	1	-7.19	51.76	-8.69 nmol/mol	1	-8.69	75.52
C _{Vapeur d'eau}	Vapeur d'eau	-4.29 nmol/mol	1	-4.29	18.43	-17.05 nmol/mol	1	-17.05	290.56
C _{Interférents}	Interférents	-0.99 nmol/mol	1	-0.99	0.98	-3.90 nmol/mol	1	-3.90	15.25

$u^2(NO)$	2923.57
$u(NO)$	54.07

$u^2(NOx)$	4664.37
$u(NOx)$	68.30

Estimation de l'incertitude élargie sur la concentration $C_{\text{Mass,QH}}$

Pour le polluant NO_2

Concentration du point de mesure $C_{\text{Vol,QH}}(\text{NO})$: 505 nmol/mol
 Concentration du point de mesure $C_{\text{Vol,QH}}(\text{NOx})$: 610 nmol/mol
 Concentration du point de mesure $C_{\text{Vol,QH}}(\text{NO}_2)$: 105 nmol/mol

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Contributions à $u(X_i)$	Valeur de X_i	Evaluation de la contribution à $u(X_i)$		$u(X_i)$ nmol/mol	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$ u(X_i).C_i $ nmol/mol
			Valeur	Source			
$(C_{\text{Vol,QH}})_{\text{NO}}$	Concentration volumique quart-horaire en NO	505 nmol/mol	54.07 nmol/mol	Fichier "Incertitude_NO_0506.xls"	54.070	1.92	103.90
$(C_{\text{Vol,QH}})_{\text{NOx}}$	Concentration volumique quart-horaire en NOx	610 nmol/mol	68.30 nmol/mol	Fichier "Incertitude_NOx_0506.xls"	68.296	1.92	131.24
$C_{\text{Ligne de prélèvement}}$	Ligne de prélèvement	0.00 nmol/mol	2.42 nmol/mol	Essais AASQA	2.425	1.92	4.66
$C_{\text{Système d'acquisition}}$	Système d'acquisition	0.00 nmol/mol	0.30 nmol/mol	Essais AASQA	0.302	1.92	0.58
$F_{\text{conversion}}$	Facteur de conversion	1.912 -	0.01 %	Incertitude relative NF X 02-012 (Avril 1987)	0.000	105.53	0.02
η	Rendement du four de conversion	0.995 -	0.02 -	Essais AASQA	0.010	202.78	2.03
$u((C_{\text{Vol,QH}})_{\text{NO}})u((C_{\text{Vol,QH}})_{\text{NOx}})$	Covariance entre $(C_{\text{Vol,QH}})_{\text{NO}}$ et $(C_{\text{Vol,QH}})_{\text{NOx}}$	- -	0.00 -	Fichier "Incertitude_NO2_0506.xls"	3692.782	1.92	13635.88

$C_{\text{Mass,QH}}$ en NO_2				
$\mu\text{g}/\text{m}^3$				U (en %)
Valeur	Variance	Incertitude-type composée	Incertitude élargie (k=2)	
202	773.48	27.81	55.62	27.6

Estimation de l'incertitude-type due au réglage de l'analyseur sur la concentration C_{QH,brute}

Pour le polluant O₃

Concentration du point de mesure C_{Vol,QH} :

120 nmol/mol

Grandeur d'entrée X _i du modèle mathématique	Valeur de X _i	Contributions à u(X _i) : caractéristiques de performance	Valeur ayant servi à calculer u(X _i)	Mode opératoire suivi	Source	Type d'incertitude-type	Loi de distribution	u(X _i) nmol/mol	Coefficient de sensibilité C _i	u(X _i).C _i		Contribution à l'incertitude-type sur C _{QH,brute} (en %)
										Valeur nmol/mol	% de la concentration du point de mesure	
L ₀	0	Répétabilité à zéro	0.53 nmol/mol	10 injections successives d'un gaz de zéro d'ET 2-3 sur l'analyseur de réf du niveau 2	Essais AASQA	A	-	0.53	-0.19	-0.10	-0.08	0.10
L	101	Répétabilité au point d'échelle	0.94 nmol/mol	10 injections successives d'un gaz de pt d'échelle d'ET 2-3 sur l'analyseur de réf du niveau 2	Essais AASQA	A	-	0.94	1.19	1.12	0.93	12.54
C ₀	0	Incertitude sur le gaz de zéro	2.00 nmol/mol	EMT sur l'air zéro	Essais AASQA	B	Uniforme	1.63	-0.19	-0.31	-0.26	0.95
		Dérive du gaz de zéro	2.00 nmol/mol		Estimation LCSQA	B	Uniforme					
C	101	Incertitude sur le gaz de point d'échelle	2.10 nmol/mol	Incertitude élargie d'étalonnage des ET 2-3	Certificat d'étalonnage	B	k=2	2.37	1.19	2.82	2.35	79.98
		Dérive du gaz de point d'échelle	6.00 % de la conc.	Ecarts observés lors des raccordements d'ET 2-3 (SX3001)	Essais AASQA	B	Normale					
L _{Vol,QH}	120	Répétabilité au point de mesure	0.80 nmol/mol	Détermination de la répétabilité de 40 analyseurs / Moyenne des 40 répétabilités	Essais AASQA	A	-	0.80	1.00	0.80	0.67	6.43

VARIANCE SUR C_{QH,brute} 9.95

INCERTITUDE-TYPE SUR C_{QH,brute} 3.15 nmol/mol

Estimation de l'incertitude-type due aux performances de l'analyseur

Pour le polluant O3

Concentration du point de mesure $C_{vol,QH}$:

120 nmol/mol

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Valeur de X_i	Contributions à $u(X_i)$: caractéristiques de performance	Valeur ayant servi à calculer $u(X_i)$	Mode opératoire suivi	Source	Type d'incertitude-type	Loi de distribution	$u(X_i)$ nmol/mol	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$ u(X_i) \cdot C_i $		Contribution à l'incertitude-type sur $C_{Analyseur}$ (en %)
										Valeur nmol/mol	% de la concentration du point de mesure	
$C_{Linéarité}$	0	Ecart de linéarité	1.40 % de la conc.	Moyenne des écarts maximaux entre les teneurs mesurée et de référence (40 analyseurs)	Essais AASQA	B	Uniforme	0.97	1	0.97	0.8	3.3
$C_{Entrées}$ « Mesure »/« Gaz pour étalonnage »	0	Ecart entre les entrées « Mesure » et « Gaz pour étalonnage »	0.00 nmol/mol	Réglage par l'entrée "mesure", donc pas de composante d'incertitude à prendre en compte		B	Uniforme	0.00	1	0.00	0.0	0.0
$C_{Dérive \text{ à zéro}}$	0	Ecart entre les réponses de l'analyseur à un temps t_0 et 3 mois plus tard à zéro	0.29 nmol/mol	Moyenne des écarts obtenus entre 2 réglages à zéro d'analyseurs en station tous les mois (2000-2003)	Essais AASQA	B	Uniforme	0.17	1	0.17	0.1	0.1
$C_{Dérive \text{ au point échelle}}$	0	Ecart entre les réponses de l'analyseur à un temps t_0 et 3 mois plus tard au point échelle	2.36 nmol/mol	Moyenne des écarts obtenus entre 2 réglages au point échelle d'analyseurs en station tous les mois (2000-2003)	Essais AASQA	B	Uniforme	1.36	1	1.36	1.1	6.6
$C_{Reproductibilité \text{ sur site}}$	0	Ecart entre les réponses fournies par 2 analyseurs identiques sur site	4.09 % de la conc.	Essai sur site pendant 3 mois : écart entre les valeurs mesurées par 2 analyseurs de même modèle mesurant au même point	Evaluation LCSQA du modèle O3 42M	B	Uniforme	4.91	1	4.91	4.1	85.3
$C_{Moyennage}$	0	Erreur de moyennage	-1.66 % de la conc.	Essai en laboratoire qui compare la réponse de l'analyseur selon que la concentration du gaz injecté est constante ou varie en échelons	Evaluation LCSQA du modèle O3 42M	B	Uniforme	-1.15	1	-1.15	-1.0	4.7

VARIANCE $u^2(C_{Analyseur})$
INCERTITUDE-TYPE $u(C_{Analyseur})$

28.24
5.31 nmol/mol

Estimation de l'incertitude-type due à la ligne de prélèvement

Pour le polluant O3

Concentration du point de mesure $C_{vol,QH}$: 120 nmol/mol

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Valeur de X_i	Contributions à $u(X_i)$: caractéristiques de performance	Evaluation de la caractéristique de performance			Caractéristique de performance extrapolée au point de mesure	Type d'incertitude-type	Loi de distribution	$u(X_i)$ nmol/mol	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$ u(X_i) \cdot C_i $	
			Valeur	Mode opératoire suivi	Source						Valeur nmol/mol	% de la concentration du point de mesure
$C_{\text{Ligne de prélèvement}}$	0	Pertes dues à la ligne de prélèvement	4 % de la conc.	Injection d'un gaz étalon dans l'analyseur avec et sans système de prélèvement	Essais AASQA	4.8 nmol/mol	B	Normale	1.60	1	1.60	1.33

VARIANCE $u^2(C_{\text{Ligne de prélèvement}})$

2.56

INCERTITUDE-TYPE $u(C_{\text{Ligne de prélèvement}})$

1.60 nmol/mol

Estimation de l'incertitude-type due au système d'acquisition

Pour le polluant O3

Concentration du point de mesure $C_{Vol,QH}$: 120 nmol/mol

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Valeur de X_i	Contributions à $u(X_i)$: caractéristiques de performance	Evaluation de la caractéristique de performance			Caractéristique de performance extrapolée au point de mesure	Type d'incertitude-type	Loi de distribution	$u(X_i)$	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$ u(X_i) \cdot C_i $		
			Valeur	Mode opératoire suivi	Source						Valeur	% de la concentration du point de mesure	
									nmol/mol		nmol/mol		
$C_{\text{Système d'acquisition}}$	0	Etalonnage du système d'acquisition ou EMT	0.50	nmol/mol	Génération d'un signal d'un poste informatique vers l'analyseur	Essais AASQA	-	B	Uniforme	0.29	1	0.29	0.24
		Répétabilité du système d'acquisition					-						
C_{Arrondi}	0	Arrondi	Inclus dans $C_{\text{Système d'acquisition}}$										

VARIANCE $u^2(C_{Système d'acquisition})$ 0.08 nmol/mol
INCERTITUDE-TYPE $u(C_{Système d'acquisition})$ 0.29 nmol/mol

Estimation de l'incertitude-type due au milieu

Pour le polluant O₃

Concentration du point de mesure $C_{Vol,QH}$: 120 nmol/mol

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Valeur de X_i	Contributions à $u(X_i)$: caractéristiques de performance	Evaluation de la caractéristique de performance			Caractéristique de performance extrapolée au point de mesure	Plage de variation du paramètre d'influence			Type d'incertitude-type	Loi de distribution	$u(X_i)$ nmol/mol	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$ u(X_i) \cdot C_i $		Contribution à l'incertitude-type sur C_{Milieu} (en %)
			Valeur	Concentration de test en mesurande nmol/mol	Source		Valeur min	Valeur max	Unité					Valeur nmol/mol	% de la concentration du point de mesure	
$C_{Température\ environnementale}$	0	Influence de la température environnementale	0.48 nmol/mol/K	206	Evaluation LCSQA de l'analyseur O3.42M	0.280 nmol/mol/K	15	25	°C	B	Uniforme	1.61	1	1.61	1.35	99.996
$C_{Tension\ d'alimentation}$	0	Influence de la tension d'alimentation	0.002 nmol/mol/V	202	Evaluation LCSQA de l'analyseur O3.42M	0.001 nmol/mol/V	215	245	V	B	Uniforme	0.01	1	0.01	0.01	0.004

VARIANCE $u^2(C_{Milieu})$

2.61

INCERTITUDE-TYPE $u(C_{Milieu})$

1.61 nmol/mol

Estimation de l'incertitude-type due à la matière

Pour le polluant O3

Concentration du point de mesure $C_{Vol,OH}$: 120 nmol/mol

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Valeur de X_i	Contributions à $u(X_i)$: caractéristiques de performance	Evaluation de la caractéristique de performance				Caractéristique de performance extrapolée au point de mesure		Plage de variation du paramètre d'influence			Type d'incertitude-type	Loi de distribution	$u(X_i)$	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$ u(X_i) \cdot C_i $		Contribution à l'incertitude-type sur $C_{\text{Matière}}$ (en %)
			Valeur	Concentration de test en mesurande	Concentration de test en interférent	Source			Valeur min	Valeur max	Unité					Valeur	% de la concentration du point de mesure	
				nmol/mol										nmol/mol		nmol/mol		
$C_{\text{Pression du gaz}}$	0	Influence de la pression du gaz	2.00 nmol/mol/kPa	200	-	Critère de la norme NF EN 14625	1.200	nmol/mol/kPa	90	100	kPa	B	Uniforme	6.93	1	6.93	5.8	79.8
$C_{\text{Température du gaz}}$	0	Influence de la température du gaz	-0.05 nmol/mol/K	206	-	Evaluation LCSQA du modèle O3 42M	-0.029	nmol/mol/K	15	25	°C	B	Uniforme	-0.17	1	-0.17	-0.1	0.0
$C_{\text{Vapeur d'eau}}$	0	Influence de la H_2O_{vapeur} à zéro	-3.20 nmol/mol	0	78.7 %	Evaluation LCSQA du modèle O3 42M	-5.016	nmol/mol	30	90	%	B	Uniforme	-3.48	1	-3.48	-2.9	20.1
		Influence de la H_2O_{vapeur} au point d'échelle	-4.40 nmol/mol	118	79.3 %													
$C_{\text{benzène}}$	0	Influence du benzène à zéro	0.34 nmol/mol	0	10 $\mu\text{mol/mol}$	Evaluation LCSQA du modèle O3 42M	1.126	$\mu\text{mol/mol}$	0	10	$\mu\text{mol/mol}$	B	Uniforme	0.65	1	0.65	0.5	-
		Influence du benzène au point d'échelle	1.10 nmol/mol	116														
C_{XX}	0	Influence de XX à zéro	0.00 nmol/mol	0	0 nmol/mol	#DIV/0!	nmol/mol				$\mu\text{mol/mol}$	B	Uniforme	#DIV/0!	1	#DIV/0!	#DIV/0!	-
		Influence de XX au point d'échelle	0.00 nmol/mol	0														
C_{XX}	0	Influence de XX à zéro	0.00 nmol/mol	0	0 nmol/mol	#DIV/0!	nmol/mol				$\mu\text{mol/mol}$	B	Uniforme	#DIV/0!	1	#DIV/0!	#DIV/0!	-
		Influence de XX au point d'échelle	0.00 nmol/mol	0														
									Somme des $u(C_{\text{interférents}})$ positifs				0.65	1	0.65	0.5	-	
									Somme des $u(C_{\text{interférents}})$ négatifs					1	0.00	0.0	0.0	
VARIANCE $u^2(C_{\text{Matière}})$									60.14									

VARIANCE $u^2(C_{Matière})$ 60.14
 INCERTITUDE-TYPE $u(C_{Matière})$ 7.76 nmol/mol

Estimation de l'incertitude élargie sur la concentration $C_{vol,QH}$

Pour le polluant O_3

Concentration du point de mesure $C_{vol,QH}$: 120 nmol/mol

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Contributions à $u(X_i)$	$u(X_i)$ nmol/mol	$ C_i $	$ u(X_i) \cdot C_i $ nmol/mol	Contribution à l'incertitude-type sur $C_{vol,QH}$ (en %)
$C_{QH\ Brute}$	Concentration volumique quart- horaire moyennée non corrigée	3.15	1	3.15	9.6
$C_{Analyseur}$	Correction due à l'effet analyseur	5.31	1	5.31	27.3
$C_{Ligne\ de\ prélèvement}$	Correction due à la ligne de prélèvement	1.60	1	1.60	2.5
$C_{Système\ d'acquisition}$	Correction due au système d'acquisition	0.29	1	0.29	0.1
C_{Milieu}	Correction due au milieu	1.61	1	1.61	2.5
$C_{Matière}$	Correction due à la matière	7.76	1	7.76	58.1

$C_{vol,QH}$ en O_3 nmol/mol				U (en %)
Valeur	Variance	Incrtitude-type composée	U (k=2)	
120	103.6	10.2	20.4	17.0

Estimation de l'incertitude élargie sur la concentration $C_{\text{Mass,QH}}$

Pour le polluant O_3

Concentration du point de mesure $C_{\text{Vol,QH}}$: **120 nmol/mol**

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Contributions à $u(X_i)$	Valeur de X_i		Evaluation de la contribution à $u(X_i)$			$u(X_i)$ nmol/mol	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$ u(X_i) \cdot C_i $ nmol/mol	Contribution à l'incertitude-type sur $C_{\text{mass,QH}}$ (en %)
				Valeur		Source				
$C_{\text{Vol,QH}}$	Concentration volumique quart- horaire	120	nmol/mol	10.18	nmol/mol	Cf. Feuille "U(Cvol,QH)"	10.18	2.00	20.35	100.0
$F_{\text{conversion}}$	Facteur de conversion	2.00	-	0.01	%	Incetitude relative NF X 02-012 (Avril 1987)	2.00E-04	120.00	0.02	0.0

$C_{\text{Mass,QH}}$ en O_3				
$\mu\text{g}/\text{m}^3$				U (en %)
Valeur	Variance	Incetitude- type composée	Incetitude élargie ($k=2$)	
240	414.31	20.35	40.71	17.0

Annexe F

Tableaux récapitulatifs des caractéristiques de performance des analyseurs obtenues lors des certifications de type

Les tableaux récapitulatifs F.1, F.2, F.3 et F.4 font la synthèse des données fournies dans les certificats d'évaluation des appareils lors de la certification de type et des évaluations effectuées par le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) pour certains modèles d'appareils.

Il est également rappelé pour chaque polluant le critère de performance qui doit être respecté.

Ces tableaux reprennent les valeurs des caractéristiques de performance obtenues pour chaque modèle d'analyseur.

Le mode de prise en compte des caractéristiques de performance des analyseurs est explicité dans les paragraphes ci-après.

Pour chaque modèle ayant fait l'objet d'une certification, deux analyseurs ont été évalués. Pour les évaluations réalisées par le LCSQA antérieures à 2000, un seul appareil a été testé.

Pour les rapports d'évaluation fournis par le TÜV ou le MCERT, selon les rapports, on constate que le calcul de l'incertitude est dans certains cas effectué pour chaque analyseur évalué avec ses propres valeurs caractéristiques et qu'il est fourni dans d'autres cas un seul budget d'incertitudes, sans qu'il soit précisé quelles sont les valeurs de caractéristiques de performance prises en compte. Lorsque les évaluations ont été effectuées par le LCSQA, le budget d'incertitudes a été établi en appliquant pour chaque caractéristique de performance la valeur la plus élevée entre les deux appareils testés, ce qui est plus pénalisant.

Dans les tableaux, c'est la valeur de caractéristique de performance la plus élevée entre les deux analyseurs testés qui a été reportée. Ce qui signifie que le budget d'incertitudes qui sera recalculé peut conduire à une incertitude élargie supérieure à celle qui est donnée dans les rapports d'approbation de type ou dans les certificats.

- Ecart de linéarité : quand les données sont disponibles, l'écart de linéarité a été recalculé. Les valeurs données correspondent à l'écart le plus élevé entre concentration mesurée et concentration de référence.
- Interférents autres que la vapeur d'eau :
 - Dans le calcul d'incertitude lié à un interférent, interviennent à la fois la valeur du coefficient de sensibilité et la plage de variation de l'interférent. Donc un interférent qui a un coefficient de sensibilité inférieur à un autre peut quand même conduire à une incertitude associée plus élevée, si sa plage de variation est beaucoup plus grande.
 - Dans le budget d'incertitudes, il faut prendre en compte la plus grande des incertitudes liées aux effets positifs ou aux effets négatifs.
 - Or pour certains modèles, un des appareils testés a une sensibilité plus élevée pour certains interférents et plus faible pour d'autres, voire une sensibilité de signe opposé (impact positif pour un appareil et négatif pour l'autre).

Il n'est donc pas possible de savoir à priori, sans calcul, quel coefficient de sensibilité doit être pris en compte pour maximiser l'incertitude, notamment quand la sensibilité est contraire pour les deux appareils.

Toutefois, si la sensibilité a été testée à la concentration en mesurande correspondant à la valeur limite, et à la concentration en interférent correspondant à la valeur maximale de la plage de variation, le calcul de l'incertitude associé se simplifie et conduit à la valeur du coefficient de sensibilité divisé par racine de 3. La comparaison des coefficients de sensibilité permet donc de

savoir quels seront les coefficients conduisant à l'incertitude la plus élevée au niveau de la valeur limite si les mêmes plages de concentration en interférent sont appliquées.

Le choix des coefficients de sensibilité donnés dans les tableaux, a été effectué comme suit :

- Il a été calculé la somme des coefficients positifs et la somme des coefficients négatifs pour chaque analyseur, pour le test à la concentration correspondant à la valeur limite en interférent ;
- Il a été retenu les coefficients de sensibilité au zéro, et en concentration, de l'analyseur pour lequel la plus grande somme, positive ou négative, est obtenue, c'est-à-dire dont la somme des interférents conduit à l'incertitude liée aux interférents, la plus élevée.
- Vapeur d'eau : il est pris en compte les coefficients de sensibilité de l'analyseur pour lequel le coefficient au point d'échelle est le plus élevé.
- Temps de réponse : quand les données sont disponibles, le temps de réponse moyen à partir des quatre essais effectués a été recalculé ; en effet pour certains appareils, le temps de réponse donné dans les tableaux de synthèse des rapports d'évaluation, correspond au résultat d'un des essais alors que dans les normes, la procédure prévoit le calcul de la moyenne des quatre temps de réponse à la montée et la moyenne des quatre temps de réponse à la descente. Pour ce qui est des caractéristiques données dans les tableaux, il a été choisi de prendre la valeur la plus élevée entre les deux analyseurs testés.
- Sensibilité à la tension électrique : pour chaque analyseur, il est calculé la moyenne des réponses aux tensions extrêmes et le coefficient de sensibilité en divisant l'écart des concentrations moyennes par l'écart entre les tensions appliquées. C'est la plus grande des valeurs entre les coefficients calculés à zéro et au point d'échelle, et entre les deux analyseurs qui est reportée dans le tableau.
- Sensibilité à la température ambiante : pour chaque analyseur, il est calculé le coefficient de sensibilité à zéro et au point d'échelle. C'est la plus grande des valeurs entre les deux analyseurs et entre les valeurs à zéro et au point d'échelle qui est prise en compte.
- Dérive à long terme : elle a été recalculée à partir des données des rapports, comme indiqué dans les normes.

Dans les tableaux F.1, F.2, F.3 et F.4 :

- Lorsqu'une valeur de caractéristique de performance a été recalculée selon les modalités définies ci-dessus, à partir des données fournies dans le rapport d'évaluation, elle est signalée par : (R). Lorsque le calcul a simplement consisté en une conversion d'unité, il n'a pas été considéré que la valeur différerait de celle donnée dans le rapport.
- Pour les interférents et les paramètres d'influence physiques (pression, température du gaz, température environnante et tension électrique d'alimentation), il est noté la valeur de concentration en mesurande Ct appliquée lors du test au point d'échelle.

Pour plusieurs tests de sensibilité à la température du gaz, la valeur de la concentration en gaz n'est pas explicitement notée. Dans ce cas il est proposé de supposer qu'elle est identique à celle appliquée pour le test de sensibilité à la température ambiante. La valeur est alors notée en italique.

Pour l'analyseur de NOx de API, modèle M200E, et pour l'analyseur de SO₂ de Environnement SA, AF22M, la sensibilité à la pression a été déterminée sur la base de la variation de la pression atmosphérique pendant les essais sur site, entre deux jours d'essais pendant lesquels la pression atmosphérique avait varié de 4 - 5 kPa. Il est fait référence dans les rapports à la concentration mesurée lors de ces deux jours. Mais il n'est pas précisé comment est calculée l'incertitude-type associée à cette sensibilité dans les budgets d'incertitudes présentés en fin de rapports. Il est proposé de considérer par défaut que la concentration d'essai est égale à la valeur limite horaire à laquelle doit être évaluée l'incertitude.

Tableau F.1 : Valeurs des caractéristiques métrologiques des analyseurs de NO/NOx

Caractéristique métrologique	Critère de performance de la norme NF EN 14211	Horiba	Thermo Electron Corporation	Thermo Electron Corporation	Teledyne API	Environnement SA	Environnement SA	SERES
		APNA 370	42i	42C	M200E	AC31M LCD	AC32M	NO 2000G
		Rapport TUV n°936/21204643/C Juillet 2006	Rapport TUV 936/21203248/C Janvier 2006	Rapport LCSQA/INERIS DRC-03-39214-AIRE n°441c/YGo Octobre 2003	Rapport TUV n°936/21205926 Juin 2007	Rapport LCSQA/INERIS DRC/EQ2A-FM-Nbo-20882-cr Décembre 1999	Rapport TUV n°936/21205818/A Décembre 2006	Rapport LCSQA/INERIS DRC-03-39214-AIRE n°443c/YGo/DR 2003
		Gamme de certification NO ₂ : 260 nmol/mol NO : 960 nmol/mol	Gamme de certification NO ₂ : 260 nmol/mol NO : 960 nmol/mol	Gamme de c ertification NO ₂ : 1000 nmol/mol NO : 1000 nmol/mol	Gamme de certification NO ₂ : 260 nmol/mol NO : 960 nmol/mol	Gamme de certification 0-1000 nmol/mol	Gamme de certification NO ₂ : 260 nmol/mol NO : 960 nmol/mol	Gamme de certification NO ₂ : 1000 nmol/mol NO : 1000 nmol/mol
Écart-type de répétabilité au zéro	= 1,0 nmol/mol	0,2 nmol/mol	0,2 nmol/mol	0,01 nmol/mol	0,9 nmol/mol	0,2 nmol/mol à 7 nmol/mol de NO	0,6 nmol/mol	0,01 nmol/mol
Écart-type de répétabilité à la valeur limite horaire	= 3,0 nmol/mol	1,7 nmol/mol	1,2 nmol/mol	0,5 nmol/mol	1,2 nmol/mol	0,6 nmol/mol à 483 nmol/mol de NO	2,7 nmol/mol	1,9 nmol/mol
Écart de linéarité								
Résidu maximal aux concentrations différentes de zéro	= 4,0 % de C	1,5 % de C ^(R)	1,3% de C ^(R)	-1,6% de C ^(R)	0,6% de C ^(R)	-1,5% de C	0,8% de C ^(R)	-1,2 % de C ^(R)
Résidu au zéro	= 5,0 nmol/mol	1,2 nmol/mol	0,6 nmol/mol	0,1 nmol/mol	1,6 nmol/mol	-2,2 nmol/mol	0,5 nmol/mol	-0,2 nmol/mol

^(R) : valeur de caractéristique de performance recalculée selon les modalités définies en annexe F, à partir des données fournies dans le rapport d'évaluation.

Tableau F.1 (suite) : Valeurs des caractéristiques métrologiques des analyseurs de NO/NOx

Caractéristique métrologique	Critère de performance de la norme NF EN 14211	Horiba	Thermo Electron Corporation	Thermo Electron Corporation	Teledyne API	Environnement SA	Environnement SA	SERES
		APNA 370	42i	42C	M200E	AC31M LCD	AC32M	NO 2000G
Coefficient de sensibilité à la pression du gaz prélevé	= 8,0 nmol/mol/kPa	0,2 nmol/mol/kPa à Ct=788 nmol/mol NO	0,1 nmol/mol/kPa à Ct=200 nmol/mol NO	4,4 nmol/mol/kPa à Ct=875 nmol/mol NO	0,1 nmol/mol/kPa à Ct=VLH	5,3 nmol/mol/kPa à Ct=521 nmol/mol NO	<i>non évalué</i>	0,9 nmol/mol/kPa à Ct=875 nmol/mol NO
Coefficient de sensibilité à la température du gaz prélevé	= 3,0 nmol/mol/K	0,2 nmol/mol/K à Ct= 631 nmol/mol NO	0,1 nmol/mol/K à Ct=623 nmol/mol NO	<i>non évalué</i>	0,04 nmol/mol/K à Ct=704 nmol/mol NO	<i>non évalué</i>	-0,06 nmol/mol/K à Ct=760 ppb de NO	<i>non évalué</i>
Coefficient de sensibilité à la température environnante	= 3,0 nmol/mol/K	0,3 nmol/mol/K à Ct=631 nmol/mol NO	0,4 nmol/mol/K à Ct=623 nmol/mol NO	-3,6 nmol/mol/K à Ct=946 nmol/mol NO	0,5 nmol/mol/K à Ct=702 nmol/mol NO	-1,0 nmol/mol/K à Ct=320 nmol/mol NO	0,2 nmol/mol/K à Ct=709 nmol/mol NO	-9,2 nmol/mol/K à Ct=892 nmol/mol NO
Coefficient de sensibilité à la tension électrique	= 0,3 nmol/mol/V	0,03 nmol/mol/V ^(R) à Ct=635 nmol/mol NO	0,01 nmol/mol/V ^(R) à Ct=522 nmol/mol NO	0,24 nmol/mol/V à Ct=920 nmol/mol NO	0,03 nmol/mol/V ^(R) à Ct=682 nmol/mol NO ¹⁾	<i>non évalué</i>	0,09 nmol/mol/V à Ct=690 nmol/mol de NO	0,03 nmol/mol/V à Ct=920 nmol/mol NO

^(R) : valeur de caractéristique de performance recalculée selon les modalités définies en annexe F, à partir des données fournies dans le rapport d'évaluation.

Tableau F.1 (suite) : Valeurs des caractéristiques métrologiques des analyseurs de NO/NOx

Caractéristique métrologique	Critère de performance de la norme NF EN 14211	Horiba	Thermo Electron Corporation	Thermo Electron Corporation	Teledyne API	Environnement SA	Environnement SA	SERES
		APNA 370	42i	42C	M200E	AC31M LCD	AC32M	NO 2000G
Interférents au zéro et à la concentration Ct (la norme prévoit que Ct soit égale à la valeur limite horaire ; certains essais ont été effectués à une concentration sensiblement différente)								
H ₂ O, concentration 19 nmol/mol	= 5 nmol/mol	H ₂ O : 19 nmol/mol Résultats : - à 0 : -0,02 nmol/mol - à Ct=546 nmol/mol NO : 1,4 nmol/mol	H ₂ O : 19 nmol/mol Résultats : - à 0 : 0,8 nmol/mol - à Ct=510 nmol/mol NO : -1,3 nmol/mol	H ₂ O : 19 nmol/mol Résultats : - à 0 : 0 nmol/mol - à Ct=104 nmol/mol NO : -12,9 nmol/mol (R)	H ₂ O : 19 nmol/mol Résultats : - à 0 : 1,3 nmol/mol - à Ct=496 nmol/mol NO : -3,7 nmol/mol	H ₂ O : 19 nmol/mol Résultats : - à Ct=320 nmol/mol NO : -24 nmol/mol	H ₂ O : 19 nmol/mol Résultats : - à 0 : 2,3 nmol/mol - à Ct=497 nmol/mol NO : 1,7 nmol/mol	H ₂ O : 19 nmol/mol Résultats : - à 0 : <i>non évalué</i> - à Ct=104 nmol/mol NO : -11,7 nmol/mol (R)
NH ₃ , concentration 200 nmol/mol	= 5 nmol/mol	NH ₃ : 200 nmol/mol Résultats : - à 0 : -0,1nmol/mol - à Ct=554 nmol/mol NO : -3,6 nmol/mol	NH ₃ : 200 nmol/mol Résultats : - à 0 : -0,03 nmol/mol - à Ct=509 nmol/mol NO : -1,0 nmol/mol	NH ₃ : 200 nmol/mol Résultats : - à 0 : 0 nmol/mol - à Ct=104 nmol/mol NO : -0,1 nmol/mol	NH ₃ : 200 nmol/mol Résultats : - à 0 : 0 nmol/mol - à Ct=502 nmol/mol NO : 1,7 nmol/mol	<i>non évalué</i>	NH ₃ : 200 nmol/mol Résultats : - à 0 : 0,3 nmol/mol - à Ct=493 nmol/mol NO : 1,3 nmol/mol	NH ₃ : 200 nmol/mol Résultats : - à 0 : <i>non évalué</i> - à Ct=104 nmol/mol NO : -0,1 nmol/mol
CO ₂ , concentration 500 µmol/mol	= 5 nmol/mol	CO ₂ : 500 µmol/mol Résultats : - à 0 : -0,06 nmol/mol - à Ct=553 nmol/mol NO : -2,2 nmol/mol	CO ₂ : 500 µmol/mol Résultats : - à 0 : -0,1 nmol/mol - à Ct=509 nmol/mol NO : -2,3 nmol/mol	CO ₂ : 350 µmol/mol Résultats : - à 0 : -0,2 nmol/mol - à Ct=104 nmol/mol NO : 0,03 nmol/mol (R)	CO ₂ : 500 µmol/mol Résultats : - à 0 : 0,7 nmol/mol - à Ct=501 nmol/mol NO : 1,3 nmol/mol	<i>non évalué</i>	CO ₂ : 500 µmol/mol Résultats : - à 0 : 0,7 nmol/mol - à Ct=497 nmol/mol NO : 2,0 nmol/mol	CO ₂ : 350 µmol/mol Résultats : - à 0 : -0,49 nmol/mol - à Ct=104 nmol/mol NO : -0,1 nmol/mol (R)
O ₃ , concentration 200 nmol/mol	= 2 nmol/mol	O ₃ : 200 nmol/mol Résultats : - à 0 : -0,02 nmol/mol - à Ct=546 nmol/mol NO : -1,0 nmol/mol	O ₃ : 200 nmol/mol Résultats : - à 0 : -0,1 nmol/mol - à Ct=510 nmol/mol NO : -0,3 nmol/mol	O ₃ : 100 nmol/mol Résultats : - à 0 : -0,01 nmol/mol - à Ct=104 nmol/mol de NO : -25,7 nmol/mol (R)	O ₃ : 200 nmol/mol Résultats : - à 0 : 0,2 nmol/mol - à Ct=498 nmol/mol de NO : -1,7 nmol/mol	<i>non évalué</i>	O ₃ : 200 nmol/mol Résultats : - à 0 : 0,3 nmol/mol - à Ct=496 nmol/mol de NO : 1 nmol/mol	O ₃ : 100 nmol/mol Résultats : - à 0 : -0,01 nmol/mol - à Ct=104 nmol/mol de NO : -5,7 nmol/mol (R)

^(R) : valeur de caractéristique de performance recalculée selon les modalités définies en annexe F, à partir des données fournies dans le rapport d'évaluation.

Tableau F.1 (suite) : Valeurs des caractéristiques métrologiques des analyseurs de NO/NO_x

Caractéristique métrologique	Critère de performance de la norme NF EN 14211	Horiba	Thermo Electron Corporation	Thermo Electron Corporation	Teledyne API	Environnement SA	Environnement SA	SERES
		APNA 370	42i	42C	M200E	AC31M LCD	AC32M	NO 2000G
Erreur de moyennage	= 7,0 % de C	NO : 5,1 % de C NO ₂ : 4,4 % de C	2,7 % de C	0,9 % de C	1,0 % de C	<i>non évalué</i>	1,9 % de C	3,1 % de C
Écart-type de reproductibilité dans les conditions sur site	= 5,0 % de C _{moy} mesurée sur 3 mois	3,8 %	3,1 % de C	15,6 % de C (pour C>10 nmol/mol) ^{(1) (R)}	1,8 % de C	<i>non évalué</i>	4,9 % de C	16,9 % de C (pour C > 10 nmol/mol) (a) ^(R)
Dérive à long terme au zéro	= 5,0 nmol/mol	0,56 nmol/mol ^(R)	1,0 nmol/mol (b)	0,7 nmol/mol	-0,5 nmol/mol ^(R)	<i>non évalué</i>	-0,4 mol/mol ^(R)	0,1 nmol/mol
Dérive à long terme au point d'échelle	= 5,0 % PE	0,3 % PE ^(R)	0,2 % PE (b) (2,4 nmol/mol)	0,7 % PE ^(R)	-0,6 % PE ^(R)	<i>non évalué</i>	0,3 % PE ^(R)	-10,1 % PE ^(R)
Temps de réponse (montée)	= 180 s	NO: max 86 s ^(R) NO ₂ : max 82 s ^(R)	NO: 77 s ^(R) NO ₂ : 50 s ^(R)	NO: 55 s NO ₂ : 56 s	NO: 47 s ^(R) NO ₂ : 61 s ^(R)	NO: 10 s NO ₂ : 19 s	NO: 23 s ^(R) NO ₂ : 16 s ^(R)	NO: 8 s NO ₂ : 23 s
Temps de réponse (descente)	= 180 s	NO: max 86 s ^(R) NO ₂ : max 84 s ^(R)	NO: 90 s ^(R) NO ₂ : 54 s ^(R)	NO: 54 s NO ₂ : 54 s	NO: 47 s ^(R) NO ₂ : 60 s ^(R)	NO: 12 s NO ₂ : 10 s	NO: 24 s ^(R) NO ₂ : 17 s ^(R)	NO: 8 s NO ₂ : 20 s
Différence relative entre temps de montée et temps de descente	= 1 % ou 10 s selon la plus grande des 2 valeurs	NO : 3,5 % ^(R) NO ₂ : 2,8 % ^(R)	NO : 3,3 % ^(R) NO ₂ : 6,5 % ^(R)	NO : 2,0 % NO ₂ : 4,0 %	NO : 0 % ^(R) NO ₂ : 1,2 % ^(R)	NO : 2 s NO ₂ : 9 s	NO : 3,2 % ^(R) NO ₂ : 6,3 % ^(R)	NO : 0 % NO ₂ : 13 % et 3 s
Différence entre le port de prélèvement et le port étalonnage	= 1 %	-	-	-	-	<i>non évalué</i>	-	<i>non évalué</i>

^(R) : valeur de caractéristique de performance recalculée selon les modalités définies en début de §8, à partir des données fournies dans le rapport d'évaluation.

(a) : La valeur élevée d'écart-type de reproductibilité sur site s'explique par le fait que la concentration moyenne sur site était faible (de l'ordre de 25 nmol/mol)

(b) : Valeur donnée sur le certificat ; données non disponibles pour recalculer la dérive

Tableau F.1 (suite) : Valeurs des caractéristiques métrologiques des analyseurs de NO/NOx

Caractéristique métrologique	Critère de performance de la norme NF EN 14211	Horiba	Thermo Electron Corporation	Thermo Electron Corporation	Teledyne API	Environnement SA	Environnement SA	SERES
		APNA 370	42i	42C	M200E	AC31M LCD	AC32M	NO 2000G
Efficacité du convertisseur	= 98 %	98,2 %	98,0 %	99,0 %	98,0 %	<i>non évalué</i>	98,4 %	98, 5%
Période de fonctionnement sans intervention	3 mois ou moins selon instructions fabricant	79 jours	90 jours	34 jours	30 jours	<i>non évalué</i>	30 jours	10 jours
Disponibilité de l'analyseur	> 90 %	98 %	98 %	100 %	99 %	<i>non évalué</i>	98 %	>90 %
Incertitude élargie donnée dans le rapport d'évaluation	15 %	11,4 %	8,9 %	38,5 %	7,0 et 4,5 %	<i>non calculé</i>	5,0 et 4,1 %	37,5 %

^(R) : valeur de caractéristique de performance recalculée selon les modalités définies en annexe F, à partir des données fournies dans le rapport d'évaluation..

Tableau F.2 : Valeurs des caractéristiques métrologiques des analyseurs de CO

Caractéristique métrologique	Critère de performance de la norme NF EN 14626	Horiba	Thermo Electron Corporation	Teledyne API	Environnement SA	Environnement SA	SERES
		APMA 370	48i	M300E	CO11M	CO 12M	CO 2000G
		Rapport TUV 936/21204643/B Janvier 2006	Rapport TUV 936/21203248/A Janvier 2006	Rapport TUV 936/21207124/B Août 2007	Rapport LCSQA/INERIS MAN-VTA-Ygo/CC-AR-n°257/96 1996	Rapport TUV 936/21206773/B Février 2008	Rapport LCSQA/INERIS MAN-VTA-Ygo/CC-AR-n°269/96 1996
		Gamme de certification 86 µmol/mol	Gamme de certification 86 µmol/mol	Gamme de certification 86 µmol/mol	Gamme de certification 0-100 µmol/mol	Gamme de certification 86 µmol/mol	Gamme de certification 0-100 µmol/mol
Écart-type de répétabilité au zéro	= 0,3 µmol/mol	0,04 µmol/mol	0,1 µmol/mol	0,1 µmol/mol	0,04 µmol/mol	0,2 µmol/mol	0,2 µmol/mol
Écart-type de répétabilité à la valeur limite 8h	= 0,4 µmol/mol	0,1 µmol/mol	0,1 µmol/mol	0,1 µmol/mol	0,2 µmol/mol	0,1 µmol/mol	0,1 µmol/mol
Écart de linéarité							
Résidu maximal aux concentrations différentes de zéro	= 4,0 % de C	1,1 % de C ^(R)	0,8 % de C ^(R)	2,3% de C ^(R)	2,6 % de C ^(R)	2,37 % de C ^(R)	3,8 % de C ^(R)
Résidu au zéro	= 0,5 µmol/mol	0,01 µmol/mol	-0,1 µmol/mol	0 µmol/mol	0,5 µmol/mol	0,1 µmol/mol	0,5 µmol/mol
Coefficient de sensibilité à la pression du gaz prélevé	= 0,7 µmol/mol/kPa	0,089 µmol/mol/kPa à Ct=69 µmol/mol	0,010 µmol/mol/kPa à Ct=61 µmol/mol	<i>non évalué</i>	0,1 µmol/mol/kPa à Ct=13 µmol/mol	0,02 µmol/mol/kPa à Ct=17 µmol/mol	0,1 µmol/mol/kPa à Ct=14 µmol/mol
Coefficient de sensibilité à la température du gaz prélevé	= 0,3 µmol/mol/K	0,004 µmol/mol/K à Ct=67 µmol/mol	0,040 µmol/mol/K à Ct=76 µmol/mol	0,01 µmol/mol/K à Ct=65 µmol/mol	<i>non évalué</i>	0,015 µmol/mol/K à Ct=70 µmol/mol	<i>non évalué</i>

^(R) : valeur de caractéristique de performance recalculée selon les modalités définies en annexe F, à partir des données fournies dans le rapport d'évaluation.

Tableau F.2 (suite) : Valeurs des caractéristiques métrologiques des analyseurs de CO

Caractéristique métrologique	Critère de performance de la norme NF EN 14626	Horiba	Thermo Electron Corporation	Teledyne API	Environnement SA	Environnement SA	SERES
		APMA 370	48i	M300E	CO11M	CO 12M	CO 2000G
Coefficient de sensibilité à la température environnante	= 0,3 µmol/mol/K	0,1 µmol/mol/K à Ct=67 µmol/mol	-0,1 µmol/mol/K à Ct=76 µmol/mol	0,03 µmol/mol/K à Ct=65 µmol/mol	0,1 µmol/mol/K à Ct= 49 µmol/mol	0,05 µmol/mol/K à Ct=70 µmol/mol	0,1 µmol/mol/K (à Ct=49 µmol/mol
Coefficient de sensibilité à la tension électrique	= 0,3 µmol/mol/V	0,01 µmol/mol/V à Ct=62 µmol/mol	0,01 µmol/mol/V ^(R) à Ct=53 µmol/mol	0,01 µmol/mol/V ^(R) à Ct=65 µmol/mol	<i>non évalué</i>	-0,01 µmol/mol/V ^(R) à Ct=70 µmol/mol	<i>non évalué</i>
Interférents au zéro et à la concentration Ct (la norme prévoit que Ct soit égale à la valeur limite sur 8h; certains essais ont été effectués à une concentration sensiblement différente)							
H ₂ O, concentration 19 mmol/mol	= 1 µmol/mol	H ₂ O: 19 mmol/mol Résultats : - à 0 : -0,009 µmol/mol - à Ct=79 µmol/mol : 0,232 µmol/mol	H ₂ O: 19 mmol/mol Résultats : - à 0 : 0,172 µmol/mol - à Ct=100 µmol/mol : -0,060 µmol/mol	H ₂ O: 19 mmol/mol Résultats : - à 0 : -0,14 µmol/mol - à Ct=9 µmol/mol : -0,11 µmol/mol	H ₂ O: 12 mmol/mol Résultats : - à Ct=33 µmol/mol : -0,25 µmol/mol	H ₂ O : 19 mmol/mol Résultats : - à 0 : -0,04 µmol/mol - à Ct=9 µmol/mol : 0,06 µmol/mol	H ₂ O: 12 mmol/mol Résultats : - à Ct=33 µmol/mol : -0,37 µmol/mol ^(R)
CO ₂ , concentration 500 µmol/mol	= 0,5 µmol/mol	CO ₂ : 380 µmol/mol Résultats : - à 0 : 0,017 µmol/mol - à Ct=38 µmol/mol : -0,163 µmol/mol	CO ₂ : 500 µmol/mol Résultats : - à 0 : 0,017 µmol/mol - à Ct=48 µmol/mol : -0,11 µmol/mol	CO ₂ : 500 µmol/mol Résultats : - à 0 : 0,10 µmol/mol - à Ct=9 µmol/mol : 0,07 µmol/mol	CO ₂ : 1990 µmol/mol Résultats : - à Ct=40 µmol/mol : 0,2 µmol/mol	CO ₂ : 500 µmol/mol Résultats : - à 0 : -0,09 µmol/mol - à Ct=9 µmol/mol : -0,104 µmol/mol	CO ₂ : 1990 µmol/mol Résultat : - à Ct=40 µmol/mol : -0,3 µmol/mol
NO, concentration 1 µmol/mol	= 0,5 µmol/mol	NO : 0,8 µmol/mol Résultats : - à 0 : -0,026 µmol/mol - à Ct=38 µmol/mol : -0,353 µmol/mol	NO : 1 µmol/mol Résultats : - à 0 : -0,009 µmol/mol - à Ct=48 µmol/mol : -0,009 µmol/mol	NO : 1 µmol/mol Résultats : - à 0 : 0,02 µmol/mol - à Ct=9 µmol/mol : 0,010 µmol/mol	NO : 0,5 µmol/mol Résultats : - à Ct=40 µmol/mol : 0 µmol/mol	NO : 1 µmol/mol Résultats : - à 0 : 0,02 µmol/mol - à Ct=9 µmol/mol : 0,13 µmol/mol	NO : 0,5 µmol/mol Résultat : - à Ct=40 µmol/mol : 0 µmol/mol
N ₂ O, concentration 50 nmol/mol	= 0,5 µmol/mol	N ₂ O: 275 nmol/mol Résultats : - à 0 : -0,009 µmol/mol - à Ct=38 µmol/mol : -0,163 µmol/mol	N ₂ O: 50 nmol/mol Résultats : - à 0 : 0,026 µmol/mol - à Ct=47 µmol/mol : 0,112 µmol/mol	N ₂ O: 50 nmol/mol Résultats : - à 0 : -0,02 µmol/mol - à Ct=9 µmol/mol : -0,02 µmol/mol	<i>non évalué</i>	N ₂ O: 50 nmol/mol Résultats : - à 0 : 0,06 µmol/mol - à Ct=9 µmol/mol : 0,14 µmol/mol	<i>non évalué</i>

^(R) : valeur de caractéristique de performance recalculée selon les modalités définies en annexe F, à partir des données fournies dans le rapport d'évaluation.

Tableau F.2 (suite) : Valeurs des caractéristiques métrologiques des analyseurs de CO

Caractéristique métrologique	Critère de performance de la norme NF EN 14626	Horiba	Thermo Electron Corporation	Teledyne API	Environnement SA	Environnement SA	SERES
		APMA 370	48i	M300E	CO11M	CO 12M	CO 2000G
Erreur de moyennage	= 7,0 %	1,3 %	2,2 %	0,8 %	<i>non évalué</i>	-3,9 %	<i>non évalué</i>
Écart-type de reproductibilité dans les conditions sur site	= 5,0 % de C _{moy} mesurée sur 3 mois	4,0 %	5,0 %	2,7 %	<i>non évalué</i>	3,4 %	<i>non évalué</i>
Dérive à long terme au zéro	= 0,5 µmol/mol	-0,02 µmol/mol ^(R)	1,6 µmol/mol (estimé à partir des graphes)	-0,8 µmol/mol ^(R)	<i>non évalué</i>	0,3 µmol/mol ^(R)	<i>non évalué</i>
Dérive à long terme au point d'échelle	= 5,0 % PE	-0,1 % PE ^(R)	0,5 % PE (estimé à partir des graphes)	-0,2 % PE ^(R)	<i>non évalué</i>	1,1 % PE ^(R)	<i>non évalué</i>
Temps de réponse (montée)	= 180 s	56 s ^(R)	47 s ^(R)	55 s ^(R)	70 s	31 s ^(R)	71 s
Temps de réponse (descente)	= 180 s	54 s ^(R)	53 s ^(R)	53 s ^(R)	76 s	30 s ^(R)	72 s
Différence relative entre temps de montée et temps de descente	= 10 s	2 s ^(R)	6 s ^(R)	2 s ^(R)	6 s ^(R)	1 s ^(R)	1 s
Différence entre le port de prélèvement et le port étalonnage	= 1,0 %	-	-	-0,1 %	-	-0,1 %	-

^(R) : valeur de caractéristique de performance recalculée selon les modalités définies en annexe F, à partir des données fournies dans le rapport d'évaluation.

Tableau F.2 (suite) : Valeurs des caractéristiques métrologiques des analyseurs de CO

Caractéristique métrologique	Critère de performance de la norme NF EN 14626	Horiba	Thermo Electron Corporation	Teledyne API	Environnement SA	Environnement SA	SERES
		APMA 370	48i	M300E	CO11M	CO 12M	CO 2000G
Période de fonctionnement sans intervention	3 mois ou moins selon instructions fabricant	1 mois	34 jours	4 semaines	<i>non évalué</i>	4 semaines	<i>non évalué</i>
Disponibilité de l'analyseur	> 90%	98%	98%	95,9%	<i>non évalué</i>	98,7%	<i>non évalué</i>
Incertitude élargie calculée par l'organisme de certification	15%	13,3 %	14,4 %	11,6 % et 13,2 %	<i>non calculé</i>	10,3 et 9,3 %	<i>non calculé</i>

^(R) : valeur de caractéristique de performance recalculée selon les modalités définies en début de §8, à partir des données fournies dans le rapport d'évaluation.

Tableau F.3 : Valeurs des caractéristiques métrologiques des analyseurs d'O₃

Caractéristique métrologique	Critère de performance de la norme NF EN 14625	Horiba	Thermo Electron Corporation	Thermo Electron Corporation	Teledyne API	Environnement SA	Environnement SA	SERES
		APOA 370	49i	49C	M400E	O3 41M	O3 42M	OZ 2000G
		Rapport TUV 936/21204643/A Janvier 2006	Rapport TUV 936/21203248/B Janvier 2006	Rapport LCSQA/INERIS DRC-04-55263-AIRE n°1035-V2-CRa Novembre 2004	Rapport TUV 936/21207124/A Août 2007	Rapport LCSQA/INERIS DRC-EQ2A-IZd-20882-99-cr156 1999	Rapport TUV 936/21205818/B Décembre 2006	Rapport LCSQA/INERIS DRC-04-55263-AIRE n°1037-V1/Cra Novembre 2004
		Gamme de certification 0-250 nmol/mol	Gamme de certification 0-250 nmol/mol	Gamme de certification 0-250 nmol/mol	Gamme de certification 0-250 nmol/mol	Gamme de certification 0-400 nmol/mol	Gamme de certification 0-250 nmol/mol	Gamme de certification 0-250 nmol/mol
Écart-type de répétabilité au zéro	= 1,0 nmol/mol	0,3 nmol/mol	0,1 nmol/mol	0,1 nmol/mol	0,7 nmol/mol	0,1 nmol/mol	0,4 nmol/mol	0,1 nmol/mol
Écart-type de répétabilité au niveau de la valeur limite horaire	= 3,0 nmol/mol	0,2 nmol/mol	0,2 nmol/mol	0,1 nmol/mol	1,1 nmol/mol	0,2 nmol/mol	1,0 nmol/mol	0,2 nmol/mol
Écart de linéarité								
Résidu maximal aux concentrations différentes de zéro	= 4,0 % de C	0,8% de C ^(R)	1,2 % de C ^(R)	-3,4 % de C ^(R)	-1,4% de C ^(R)	3,5% de C ^(R)	-1,8% de C ^(R)	-2,9% de C ^(R)
Résidu au zéro	= 5,0 nmol/mol	0, 5 nmol/mol	0,3 nmol/mol	-0,5 nmol/mol	0,5 nmol/mol	0,3 nmol/mol	0,1 nmol/mol	0,6 nmol/mol
Coefficient de sensibilité à la pression du gaz prélevé	= 2,0 nmol/mol/kPa	0,02 nmol/mol/kPa à Ct=159 nmol/mol	0,1 nmol/mol/kPa à Ct=203 nmol/mol	<i>non évalué</i>	-	0,02 nmol/mol/kPa à Ct=212 nmol/mol ^(R)	-	<i>non évalué</i>
Coefficient de sensibilité à la température du gaz prélevé	= 1,0 nmol/mol/K	0,1 nmol/mol/K à Ct=157 nmol/mol	0,2 nmol/mol/K à Ct=162 nmol/mol	-0,1 nmol/mol/K à Ct=206 nmol/mol	0,03 nmol/mol/K à Ct=190 nmol/mol	<i>non évalué</i>	0,04 nmol/mol/K à Ct=181 nmol/mol	<0,1 nmol/mol/K à Ct=206 nmol/mol

^(R) : valeur de caractéristique de performance recalculée selon les modalités définies en annexe F, à partir des données fournies dans le rapport d'évaluation.

Tableau F.3 (suite) : Valeurs des caractéristiques métrologiques des analyseurs d'O₃

Caractéristique métrologique	Critère de performance de la norme NF EN 14625	Horiba	Thermo Electron Corporation	Thermo Electron Corporation	Teledyne API	Environnement SA	Environnement SA	SERES
		APOA 370	49i	49C	M400E	O3 41M	O3 42M	OZ 2000G
Coefficient de sensibilité à la température environnante	= 1,0 nmol/mol/K	0,4 nmol/mol/K à Ct=157 nmol/mol	-0,2 nmol/mol/K à Ct=162 nmol/mol	0,1 nmol/mol/K à Ct=205 nmol/mol	0,1 nmol/mol/K à Ct=190 nmol/mol	-0,3 nmol/mol/K à Ct=198 nmol/mol ^(R)	0,1 nmol/mol/K à Ct=174 nmol/mol	0, 5 nmol/mol/K à Ct=206 nmol/mol
Coefficient de sensibilité à la tension électrique	= 0,3 nmol/mol/V	0,01 nmol/mol/V à Ct=160 nmol/mol	0,02 nmol/mol/V à Ct=162 nmol/mol ^(R)	<0,05 nmol/mol/V à Ct=202 nmol/mol	0,02 nmol/mol à Ct=192 nmol/mol	<i>non évalué</i>	-0,05 nmol/mol à Ct=179 nmol/mol	<0,05 nmol/mol à Ct=206 nmol/mol
Interférents au zéro et à la concentration Ct (la norme prévoit que Ct soit égale au seuil d'alerte horaire ; certains essais ont été effectués à une concentration sensiblement différente)								
H ₂ O, concentration 19 mmol/mol	= 10 nmol/mol	H ₂ O : 19 mmol/mol Résultats : - à 0 : -0,10 nmol/mol - à Ct=180 nmol/mol : 0,26 nmol/mol	H ₂ O : 19 mmol/mol Résultats : - à 0 : -1,0 nmol/mol - à Ct=178 nmol/mol : -1,64 nmol/mol	H ₂ O : 19 mmol/mol Résultats : - à 0 : -4,0 nmol/mol - à Ct=120 nmol/mol : 6,1 nmol/mol	H ₂ O : 19 mmol/mol Résultats : - à 0 : -0,8 nmol/mol - à Ct=118 nmol/mol : -2,0 nmol/mol	H ₂ O : 19 mmol/mol Résultats : - à Ct=195 nmol/mol d'O ₃ : 0,6 nmol/mol	H ₂ O : 19 mmol/mol Résultats : - à 0 : 1,0 nmol/mol - à Ct=180 nmol/mol : 1,1 nmol/mol	H ₂ O : 19 mmol/mol Résultats : - à 0 : 3,8 nmol/mol - à Ct=120 nmol/mol : -5,5 nmol/mol
Toluène, concentration 0,5 µmol/mol	= 5 nmol/mol	Toluène : 0,5 µmol/mol Résultats : - à 0 : 0,1 nmol/mol - à Ct=179 nmol/mol : 0,74 nmol/mol	Toluène : 0,5 µmol/mol Résultats : - à 0 : 0,1 nmol/mol - à Ct=179 nmol/mol : 1,0 nmol/mol	<i>non évalué</i>	Toluène : 0 5 µmol/mol Résultats : - à 0 : 0,4 nmol/mol - à Ct=123 nmol/mol : 1,5 nmol/mol	<i>non évalué</i>	Toluène : 0,5 µmol/mol Résultats : - à 0 : 0,1 nmol/mol - à Ct=180 nmol/mol : 2,6 nmol/mol	<i>non évalué</i>
Xylène, concentration 0,5 µmol/mol	= 5 nmol/mol	Xylène : 0,5 µmol/mol Résultats : - à 0 : 0,1 nmol/mol - à Ct=179 nmol/mol : 0,84 nmol/mol	Xylène : 0,54 µmol/mol Résultats : - à 0 : 0,10 nmol/mol - à Ct=179 nmol/mol : 0,94 nmol/mol	<i>non évalué</i>	Xylène : 0,5 µmol/mol Résultats : - à 0 : 0,2 nmol/mol - à Ct=122 nmol/mol : 1,7 nmol/mol	<i>non évalué</i>	Xylène : 0,5 µmol/mol Résultats : - à 0 : 0,4 nmol/mol - à Ct=180 nmol/mol : 2,5 nmol/mol	<i>non évalué</i>

^(R) : valeur de caractéristique de performance recalculée selon les modalités définies en annexe F, à partir des données fournies dans le rapport d'évaluation.

Tableau F.3 (suite) : Valeurs des caractéristiques métrologiques des analyseurs d'O₃

Caractéristique métrologique	Critère de performance de la norme NF EN 14625	Horiba	Thermo Electron Corporation	Thermo Electron Corporation	Teledyne API	Environnement SA	Environnement SA	SERES
		APOA 370	49i	49C	M400E	O3 41M	O3 42M	OZ 2000G
Erreur de moyennage	= 7,0 %	1,4 %	4,1 %	-1,3 %	3,5 %	<i>non évalué</i>	3,0 %	-5,6 %
Écart-type de reproductibilité dans les conditions sur site	= 5,0 % de C _{moy} mesurée sur 3 mois	2,1 %	2,1 %	3,7 %	2,7 %	<i>non évalué</i>	3,2 %	8,2 %
Dérive à long terme au zéro	= 5,0 nmol/mol	-0,6 nmol/mol ^(R)	1,1 nmol/mol (a)	-1,0 nmol/mol	-0,5 nmol/mol ^(R)	<i>non évalué</i>	0,6 nmol/mol ^(R)	0,4 nmol/mol
Dérive à long terme au point d'échelle	= 5,0 % PE	-0,7 % PE ^(R)	1 % PE (2,5 nmol/mol) (a)	4,0 % PE	-0, 6% PE ^(R)	<i>non évalué</i>	3,1 % PE ^(R)	-1,1 % PE
Temps de réponse (montée)	= 180 s	57 s ^(R)	58 s ^(R)	28 s	66,3 s ^(R)	48 s	12,8 s ^(R)	19 s
Temps de réponse (descente)	= 180 s	64 s ^(R)	64 s ^(R)	24 s	61,5 s ^(R)	52 s	13,8 s ^(R)	24 s
Différence relative entre temps de montée et temps de descente	= 10 s	7 s ^(R)	6 s ^(R)	4 s	7,2% ^(R)	7,7% ^(R)	7,8% ^(R)	5 s

^(R) : valeur de caractéristique de performance recalculée selon les modalités définies en annexe F, à partir des données fournies dans le rapport d'évaluation.

(a) : Valeur donnée sur le certificat ; données non disponibles pour recalculer la dérive

Tableau F.3 (suite) : Valeurs des caractéristiques métrologiques des analyseurs d'O₃

Caractéristique métrologique	Critère de performance de la norme NF EN 14625	Horiba	Thermo Electron Corporation	Thermo Electron Corporation	Teledyne API	Environnement SA	Environnement SA	SERES
		APOA 370	49i	49C	M400E	O3 41M	O3 42M	OZ 2000G
Différence entre le port de prélèvement et le port étalonnage	= 1,0 %	-	-	-	-	<i>non évalué</i>	-	-
Période de fonctionnement sans intervention	3 mois ou moins selon instructions fabricant	1 mois	3 mois	3 mois	4 semaines	<i>non évalué</i>	4 semaines	3 mois
Disponibilité de l'analyseur	> 90 %	98 %	98 %	100 %	96 %	<i>non évalué</i>	99%	100 %
Incertitude élargie calculée par l'organisme de certification	15 %	8,6 %	9,8 %	12,6 %	8,9 et 8,9 %	<i>non calculé</i>	9,6 et 9,0 %	20,8 %

^(R) : valeur de caractéristique de performance recalculée selon les modalités définies en annexe F, à partir des données fournies dans le rapport d'évaluation.

Tableau F.4 : Valeurs des caractéristiques métrologiques des analyseurs de SO₂

Caractéristique métrologique	Critère de performance de la norme NF EN 14212	Horiba	Thermo Electron Corporation	Teledyne API	Environnement SA	Environnement SA	SERES
		APSA 370	43i	M100E	AF21M	AF22M	SF 2000G
		Rapport TUV 936/21204643/D Juillet 2006	Rapport TUV 936/21203248/D Juillet 2006	Rapport TUV 936/21205926/B Juin 2007	Rapport LCSQA/INERIS 471104/91-01 1991	Rapport TUV 936/21206773/C Avril 2008	Rapport LCSQA/INERIS MAN-Vta-Ygo/AR-n°228-2/93 1993
		Gamme de certification 0-380 nmol/mol	Gamme de certification 0-380 nmol/mol	Gamme de certification 0-380 nmol/mol	Gamme de certification 0-1000 nmol/mol	Gamme de certification 0-380 nmol/mol	Gamme de certification 0-380 nmol/mol
Écart-type de répétabilité au zéro	= 1,0 nmol/mol	0,08 nmol/mol	0,02 nmol/mol	0,3 nmol/mol	0,4 nmol/mol	0	0,6 nmol/mol
Écart-type de répétabilité à la concentration ct (au niveau de la VLH)	= 3,0 nmol/mol	0,1 nmol/mol	0,03 nmol/mol	0,9 nmol/mol	0,5 nmol/mol	0,2 nmol/mol	0,6 nmol/mol (test, à 109 nmol/mol)
Écart de linéarité							
Résidu maximal aux concentrations différentes de zéro	= 4,0 % de C	-1,1 % de C ^(R)	4,3 % de C ^(R)	0,8 % de C ^(R)	-2,3 % de C ^(R)	-1,6 % de C ^(R)	-1,2 % (test entre 0 et 507 nmol/mol ; résultat pour les concentrations > 20 % PE norme) ^(R)
Résidu au zéro	= 5,0 nmol/mol	0,4 nmol/mol	0,6 nmol/mol	0,3 nmol/mol	1,1 nmol/mol (test à 5 nmol/mol)	0,3 nmol/mol	2,3 nmol/mol
Coefficient de sensibilité à la pression du gaz prélevé	= 2,0 nmol/mol/kPa	0,02 nmol/mol/kPa à Ct=267 nmol/mol	0,05 nmol/mol/kPa à Ct=303 nmol/mol	0,06 nmol/mol/kPa à Ct=180 nmol/mol	0,03 nmol/mol/kPa à Ct=299 nmol/mol	0,08 nmol/mol/kPa à Ct=VLH	<i>non évalué</i>
Coefficient de sensibilité à la température du gaz prélevé	= 1,0 nmol/mol/K	-0,1 nmol/mol/K à Ct=258 nmol/mol	0,4 nmol/mol/K à Ct=257 nmol/mol	0,02 nmol/mol/K à Ct=290 nmol/mol	<i>non évalué</i>	-0,02 nmol/mol/K à Ct=300 nmol/mol	<i>non évalué</i>

^(R) : valeur de caractéristique de performance recalculée selon les modalités définies en annexe F, à partir des données fournies dans le rapport d'évaluation.

Tableau F.4 (suite) : Valeurs des caractéristiques métrologiques des analyseurs de SO₂

Caractéristique métrologique	Critère de performance de la norme NF EN 14212	Horiba	Thermo Electron Corporation	Teledyne API	Environnement SA	Environnement SA	SERES
		APSA 370	43i	M100E	AF21M	AF22M	SF 2000G
Coefficient de sensibilité à la température environnante	= 1 nmol/mol/K	0,25 nmol/mol/K à Ct=257 nmol/mol	-0,26 nmol/mol/K à Ct=259 nmol/mol	0,05 nmol/mol/K à Ct=290 nmol/mol	0,66 nmol/mol/K à Ct=322 nmol/mol ^(R)	0,34 nmol/mol/K à Ct=300 nmol/mol	-0,669 nmol/mol/K à Ct=246 nmol/mol ^(R)
Coefficient de sensibilité à la tension électrique	= 0,3 nmol/mol/V	0,02 nmol/mol/V à Ct=265 nmol/mol	0,01 nmol/mol/V à Ct=265 nmol/mol	0,02 nmol/mol/V à Ct=275 nmol/mol	-0,04 nmol/mol/V à Ct=590 nmol/mol	0,009 nmol/mol/V à Ct=274 nmol/mol	<i>non évalué</i>
Interférents au zéro et à la concentration Ct (la norme prévoit que Ct soit égale au seuil d'alerte horaire ; certains essais ont été effectués à une concentration sensiblement différente)							
H ₂ O, concentration 19 mmol/mol	= 10 nmol/mol	H ₂ O : 19 mmol/mol Résultats : - à 0 : 0,07 nmol/mol - à Ct=251 nmol/mol : -1,53 nmol/mol	H ₂ O : 19 mmol/mol Résultats : - à 0 : 0,10 nmol/mol - à Ct=254 nmol/mol : -2,33 nmol/mol	H ₂ O : 19 mmol/mol Résultats : - à 0 : -0,4 nmol/mol - à Ct=128 nmol/mol : -1,7 nmol/mol	<i>non évalué</i>	H ₂ O : 19 mmol/mol Résultats : - à 0 : -0,1 nmol/mol - à Ct=128 nmol/mol : -2,3 nmol/mol	<i>non évalué</i>
H ₂ S, concentration 200 nmol/mol	= 5 nmol/mol	H ₂ S : 200 nmol/mol Résultats : - à 0 : -0,10 nmol/mol - à Ct=250 nmol/mol : 0,03nmol/mol	H ₂ S : 200 nmol/mol Résultats : - à 0 : -0,07 nmol/mol - à Ct=255 nmol/mol : -0,67 nmol/mol	H ₂ S : 200 nmol/mol Résultats : - à zéro : 0,4 nmol/mol - à Ct=130 nmol/mol : 0,4 nmol/mol	H ₂ S : 570 mmol/mol Résultats : - à 0 : 5 nmol/mol - à Ct=294 nmol/mol : 9 nmol/mol ^(R)	H ₂ S : 200 nmol/mol Résultats : - à 0 : 0,0 nmol/mol - à Ct=131 nmol/mol : 1,2 nmol/mol	<i>non évalué</i>
NH ₃ , concentration 200 nmol/mol	= 5 nmol/mol	NH ₃ : 200 nmol/mol Résultats : - à 0 : 0 nmol/mol - à Ct=249 nmol/mol : -0,40 nmol/mol	NH ₃ : 200 nmol/mol Résultats : - à 0 : 0,1 nmol/mol - à Ct=255 nmol/mol : -0,33 nmol/mol	NH ₃ : 200 nmol/mol Résultats : - à zéro : 0,3 nmol/mol - à A Ct=131 nmol/mol : 1,1 nmol/mol	<i>non évalué</i>	NH ₃ : 200 nmol/mol Résultats : - à 0 : 0 nmol/mol - à Ct=131 nmol/mol : 0,5 nmol/mol	<i>non évalué</i>

^(R) : valeur de caractéristique de performance recalculée selon les modalités définies en annexe F, à partir des données fournies dans le rapport d'évaluation.

Tableau F.4 (suite) : Valeurs des caractéristiques métrologiques des analyseurs de SO₂

Caractéristique métrologique	Critère de performance de la norme NF EN 14212	Horiba	Thermo Electron Corporation	Teledyne API	Environnement SA	Environnement SA	SERES
		APSA 370	43i	M100E	AF21M	AF22M	SF 2000G
NO, concentration 500 nmol/mol à ct	= 5,0 nmol/mol	NO : 500 nmol/mol Résultats : - à 0 : 3,1 nmol/mol - à Ct=252 nmol/mol : 4,2 nmol/mol	NO : 500 nmol/mol Résultats : - à 0 : 2,8 nmol/mol - à Ct=248 nmol/mol : 4,0 nmol/mol	NO : 500 nmol/mol Résultats : - à 0 : 0,4 nmol/mol - à Ct=133 nmol/mol : 2,9 nmol/mol	NO : 865 nmol/mol Résultats : - à 0 : 15 nmol/mol - à Ct=294 nmol/mol : 17 nmol/mol	NO : 500 nmol/mol Résultats : - à 0 : 2,8 nmol/mol - à Ct=248 nmol/mol : 4,0 nmol/mol	<i>non évalué</i>
NO ₂ , concentration 200 nmol/mol à ct	= 5,0 nmol/mol	NO ₂ : 200 nmol/mol Résultats : - à 0 : 0,07 nmol/mol - à Ct=255 nmol/mol : -0,50 nmol/mol	NO ₂ : 200 nmol/mol Résultats : - à 0 : 0,23 nmol/mol - à Ct=258 nmol/mol : 0,67 nmol/mol	NO ₂ : 200 nmol/mol Résultats : - à 0 : 0,1 nmol/mol - à Ct=131 nmol/mol : 0,8 nmol/mol	<i>non évalué</i>	NO ₂ : 200 nmol/mol Résultats : - à 0 : 0 nmol/mol - à Ct=130 nmol/mol : 0,0 nmol/mol	<i>non évalué</i>
m-xylène, concentration 1 µmol/mol à ct	= 10,0 nmol/mol	m-xylène : 1 µmol/mol Résultats : - à 0 : 0,03 nmol/mol - à Ct=245 nmol/mol : 0,47 nmol/mol	m-xylène : 1 µmol/mol Résultats : - à 0 : 0,07 nmol/mol - à Ct=243 nmol/mol : 1,0 nmol/mol	m-xylène : 1 µmol/mol Résultats : - à 0 : 0,3 nmol/mol - à Ct=131 nmol/mol : 0,9 nmol/mol	m-xylène : 4 µmol/mol Résultats : - à 0 : 41 nmol/mol - à Ct=272 nmol/mol : 38 nmol/mol ^(R)	m-xylène : 1 µmol/mol Résultats : - à 0 : -0,1 nmol/mol - à Ct=130 nmol/mol : 0,5 nmol/mol	<i>non évalué</i>
Erreur de moyennage	= 7,0 %	-4,3 %	-3,6 %	2,4 %	<i>non évalué</i>	2,9 %	<i>non évalué</i>
Écart-type de reproductibilité dans les conditions sur site	= 5,0% de C _{moy} mesurée sur 3 mois	4,2 %	3,9 %	4,8 %	<i>non évalué</i>	2,2 %	<i>non évalué</i>
Dérive à long terme au zéro	= 4,0 nmol/mol	0,5 nmol/mol (estimation à partir des graphes)	-0,4 nmol/mol (estimation à partir des graphes)	0,4 nmol/mol	<i>non évalué</i>	-0,7 nmol/mol ^(R)	<i>non évalué</i>
Dérive à long terme au point d'échelle	= 5,0 % PE	0,1 % PE (estimation à partir des graphes)	0,2 % PE (estimation à partir des graphes)	1,1 % PE ^(R)	<i>non évalué</i>	2,0 % PE ^(R)	<i>non évalué</i>

^(R) : valeur de caractéristique de performance recalculée selon les modalités définies en annexe F, à partir des données fournies dans le rapport d'évaluation.

Tableau F.4 (suite) : Valeurs des caractéristiques métrologiques des analyseurs de SO₂

Caractéristique métrologique	Critère de performance de la norme NF EN 14212	Horiba	Thermo Electron Corporation	Teledyne API	Environnement SA	Environnement SA	SERES
		APSA 370	43i	M100E	AF21M	AF22M	SF 2000G
Temps de réponse (montée)	= 180 s	82 s ^(R)	68 s ^(R)	76 s ^(R)	101 s	50 s ^(R)	135 s
Temps de réponse (descente)	= 180 s	85 s ^(R)	72 s ^(R)	78 s ^(R)	96 s	52 s ^(R)	112 s
Différence relative entre temps de montée et temps de montée	10 s	3 s ^(R)	4 s ^(R)	2 s ^(R)	5 s ^(R)	2 s ^(R)	23 s ^(R)
Différence entre le port de prélèvement et le port étalonnage	= 1,0 %	-	-	-	<i>non évalué</i>	0,2 %	<i>non évalué</i>
Période de fonctionnement sans intervention	3 mois ou moins selon instructions fabricant	3 mois	3 mois	4 semaines	<i>non évalué</i>	4 semaines	<i>non évalué</i>
Disponibilité de l'analyseur	> 90 %	98 %	98 %	99 %	<i>non évalué</i>	99 %	<i>non évalué</i>
Incertitude élargie calculée par l'organisme de certification	15 %	11,5 %	12,2 %	11,7 % et 11,8 %	<i>non calculé</i>	7,6 et 9,0 %	<i>non calculé</i>

^(R) : valeur de caractéristique de performance recalculée selon les modalités définies en annexe F, à partir des données fournies dans le rapport d'évaluation.

Bibliographie

- [1] Guide « Surveillance de la qualité de l'air – Règles et recommandations en matière de validation des données, critères d'agrégation, paramètres statistiques », version du 10/03/2002 élaboré par le GT Validation (Ministère chargé de l'Environnement, ADEME, AASQA et Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air).

- [2] Rapport LCSQA « Intercomparaison de moyens de mesures mobiles (Exercice 2005) » - Référence : INERIS - DRC - 05 - 64988 - AIRE - n° 651 YGo/FMr