



PREAMBULE

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

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

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

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

POLE Chimie et Biologie

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

**Estimation des incertitudes sur les mesurages de Plomb,
Cadmium, Arsenic et Nickel réalisés sur site dans la
fraction PM₁₀**

**Béatrice LALERE
Guillaume LABARRAQUE
Tatiana MACE**

Convention : 2100083488

Novembre 2010

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

DIRECTION DES RISQUES CHRONIQUES

Unités

**Chimie, métrologie, essais
et Sources et Emissions**

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

**Estimation des incertitudes sur les mesurages de Plomb,
Cadmium, Arsenic et Nickel réalisés sur site dans la
fraction PM₁₀**

**Eva LEOZ
Cécile RAVENTOS**

**Programme 2010
DRC-10-111565-11330A**

Novembre 2010

ECOLE DES MINES DE DOUAI

DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

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

**Estimation des incertitudes sur les mesurages de Plomb,
Cadmium, Arsenic et Nickel réalisés sur site dans la
fraction PM₁₀**

**Laurent ALLEMAN
François MATHE**

Convention : 2200105964

Novembre 2010

GUIDE PRATIQUE D'UTILISATION

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

**Partie 8 : Estimation des incertitudes sur les mesurages de
Plomb, Cadmium, Arsenic et Nickel réalisés sur site dans la
fraction PM₁₀**

Version finale

Ce document comporte 44 pages.

NOVEMBRE 2010

Table des matières

1	DEFINITIONS	3
2	REFERENCES NORMATIVES.....	4
3	DESCRIPTION DE LA METHODE DE MESURE	5
4	DEFINITION DU MESURANDE	6
5	ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ELARGIE SUR UNE CONCENTRATION MASSIQUE D'ANALYTE « A ».....	7
6	EXPRESSION FINALE DU RESULTAT.....	26
ANNEXE A EXEMPLE D'ESTIMATION D'INCERTITUDE SUR DES SOLUTIONS D'ETALONNAGE PREPAREES PAR VOLUMETRIE		27
ANNEXE B EXEMPLE D'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ELARGIE SUR UNE CONCENTRATION DE NICKEL DE 3,16 NG/M ³		35
ANNEXE C BIBLIOGRAPHIE.....		44

Avertissement

L'objectif du guide est de définir une méthodologie d'estimation de l'incertitude associée à un résultat de mesure des éléments suivants : Plomb (Pb), Cadmium (Cd), Arsenic (As) et Nickel (Ni) dans la fraction PM₁₀ de l'aérosol prélevée sur filtre et analysée en laboratoire. L'incertitude est évaluée en appliquant le Guide pour l'expression de l'Incertainitude de Mesure (GUM, NF EN 13005) et en se basant sur les principes énoncés dans la norme européenne NF EN 14902 (Qualité de l'air ambiant – Méthode normalisée de mesure du plomb, du cadmium, de l'arsenic et du nickel dans la fraction PM₁₀ de matière particulaire en suspension).

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

De plus, certains paramètres, notamment des paramètres analytiques (linéarité, efficacité de la minéralisation...), sont spécifiques aux procédures mises en œuvre par chacun des laboratoires qui doivent de ce fait les déterminer pour leurs propres conditions d'analyse. De même, les conditions de prélèvement sont spécifiques à chaque site de mesure, au mode opératoire suivi par l'opérateur, etc...

Pour la mise en œuvre de la méthode de mesure, il est recommandé de suivre les préconisations données dans le guide élaboré par le LCSQA (Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air) [1].

Introduction

La partie 8 du guide est relative à l'estimation des incertitudes sur les mesurages de Plomb (Pb), Cadmium (Cd), Arsenic (As) et Nickel (Ni) dans la fraction PM₁₀ de l'aérosol, réalisés sur site par la méthode par prélèvement sur filtre suivi d'une analyse en laboratoire.

Cette estimation a été réalisée en se basant sur les principes énoncés dans la norme NF EN 14902 et le GUM.

NOTE Le guide a été établi pour la surveillance de la qualité de l'air ambiant conformément à la norme NF EN 14902. Il pourrait être également appliqué à d'autres domaines si les conditions opératoires définies dans les normes NF EN 12341 pour le prélèvement et NF EN 14902 pour le prélèvement et l'analyse sont respectées.

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 Blanc de filtre vierge de laboratoire

Filtre inutilisé issu du même lot que les filtres échantillons, conservé au laboratoire et soumis à la même procédure d'analyse que l'échantillon.

1.2 Blanc de filtre vierge de terrain

Filtre soumis au même protocole expérimental qu'un échantillon, excepté qu'il n'est pas effectué d'échantillonnage d'air à travers le filtre.

Utilisation du filtre vierge de terrain à des fins d'assurance qualité pour rechercher et éliminer les sources de contamination.

1.3 Limite de détection de la méthode

Plus faible quantité d'analyte détectable au moyen de la méthode, déterminée par l'analyse de dix filtres vierges de laboratoire.

1.4 Matériau de référence certifié (MRC)

Matériau de référence, accompagné d'une documentation délivrée par un organisme faisant autorité et fournissant une ou plusieurs valeurs de propriétés spécifiées avec les incertitudes et les traçabilités associées, en utilisant des procédures valables ; la matrice doit être aussi représentative que possible de la fraction PM_{10} des particules atmosphériques.

NOTE Il est nécessaire de disposer de valeurs certifiées pour les 4 éléments visés par le présent guide.

1.5 PM_{10}

Spécification cible pour prélever les particules thoraciques (particules de diamètre aérodynamique inférieur à 10 μm).

NOTE 1 Dans la norme NF EN 14902, noté « MP_{10} ».

NOTE 2 Les proportions massiques cumulatives de la fraction PM_{10} par rapport à la fraction de matière particulaire en suspension telles que définies par convention sont données en annexe A de la norme NF EN 12341.

1.6 Solution de blanc d'étalonnage

Solution d'étalonnage préparée sans ajout d'une solution d'étalon mère ou d'une solution d'étalon de travail, et pour laquelle la concentration du ou des analyte(s) étudié(s) est considérée comme nulle.

1.7 Taux de récupération

Paramètre déterminé au moyen d'un matériau de référence certifié (MRC) en comparant la masse d'analyte certifiée avec celle mesurée en appliquant la méthode.

2 Références normatives

NF EN 14902 - Qualité de l'air ambiant – Méthode normalisée de mesure du plomb, du cadmium, de l'arsenic et du nickel dans la fraction MP_{10} de matière particulaire en suspension.

NF EN 12341 - Détermination de la fraction MP_{10} de matière particulaire en suspension - Méthode de référence et procédure d'essai in situ pour démontrer l'équivalence à la référence de méthodes de mesure.

NF EN 14907 - Qualité de l'air ambiant - Méthode normalisée de mesurage gravimétrique pour la détermination de la fraction massique $MP_{2,5}$ de matière particulaire en suspension.

3 Description de la méthode de mesure

3.1 Prélèvement des particules

Le prélèvement consiste à recueillir la fraction PM_{10} de matière particulaire atmosphérique sur un filtre placé dans un préleveur. Le volume d'air filtré est mesuré durant le prélèvement.

Les prélèvements doivent être réalisés suivant les prescriptions de la norme NF EN 12341. Selon cette dernière, des préleveurs HVS (systèmes à « gros volume ») ou LVS (systèmes à « faible volume ») équipés de dispositifs à filtres uniques ou de préleveurs séquentiels peuvent être utilisés : cependant, des recommandations nationales préconisent l'utilisation de LVS pour le prélèvement des éléments réglementés. Des têtes de prélèvement PM_{10} à $1m^3/h$ (format US) ou à $2,3 m^3/h$ (format Européen) sont requises. Le débitmètre doit permettre d'assurer un mesurage du débit volumétrique des préleveurs avec une incertitude de $\pm 5\%$: il est même recommandé d'atteindre une incertitude de $\pm 2\%$ ou mieux.

Dans le présent guide, le calcul d'incertitude est établi pour le cas de l'utilisation d'un préleveur LVS. Dans le cas de l'utilisation d'un préleveur HVS, l'incertitude associée au volume de prélèvement devra être réévaluée. L'utilisateur pourra également se référer à la partie 7 du guide « Estimation des incertitudes sur les mesurages de B[a]P réalisés sur site dans la fraction PM_{10} », dans lequel l'incertitude associée au volume prélevé est évaluée pour un préleveur HVS.

Les filtres doivent répondre à une efficacité de rétention d'au moins 99,5% pour un diamètre aérodynamique de $0,3 \mu m$ (information fournie par le fabricant ou le distributeur des filtres).

Les teneurs résiduelles en éléments des filtres vierges doivent être aussi faibles que possible afin de limiter les valeurs des blancs. Les écarts de teneurs entre filtres doivent aussi être les plus faibles possibles afin de satisfaire aux limites de quantification méthodologiques exigées [2].

Les filtres en fibre de quartz (préconisés pour un prélèvement hebdomadaire) et en téflon (préconisés pour un prélèvement journalier) répondent a priori à ces critères.

3.2 Minéralisation des éléments réglementés

Afin d'analyser les éléments (Pb, Cd, As et Ni) contenus dans les particules PM_{10} , le filtre échantillon est minéralisé par une digestion au four micro-ondes en récipient fermé, chimiquement inerte (polymère au fluorocarbène), au moyen de réactifs de qualité ultrapure, acide nitrique et peroxyde d'hydrogène ou éventuellement, acide nitrique et acide fluorhydrique. Toute autre méthode utilisée pour la mise en solution devra être démontrée comme équivalente à celle préconisée par la norme NF EN 14902 à l'aide d'un matériau de référence certifié (MRC).

3.3 Analyse des éléments réglementés

3.3.1 Techniques analytiques utilisées

Les éléments sont ensuite identifiés et quantifiés :

- Soit par spectrométrie d'absorption atomique à four graphite (GF-AAS),
- Soit par spectrométrie de masse à source d'ionisation par plasma induit (ICP-MS).

3.3.2 Détermination du taux de récupération

La norme européenne NF EN 14902 préconise d'analyser au moins tous les 6 mois un matériau de référence certifié (MRC) pour déterminer la valeur du taux de récupération des analytes considérés. Elle exige d'effectuer la digestion puis l'analyse d'au moins 10 prises d'essais de ce MRC.

Le taux de récupération est alors calculé de la façon suivante :

$$R_{ra} = \frac{X_a}{X_{ca}} \times 100 \quad (1)$$

Avec :

- R_{ra} le taux de récupération (%),
- X_a la masse d'analyte « **a** » mesurée pour le matériau de référence certifié (µg),
- X_{ca} la masse d'analyte « **a** » certifiée (µg).

**Tableau 1 : Taux de récupération toléré
pour des tests sur poussières NIST 1648 « Urban Particulate Matter »**

	As	Cd	Ni	Pb
Taux de récupération toléré (%)	85-115	90-110	85-115	90-110

3.3.3 Réalisation de l'étalonnage

Pour réaliser l'analyse des éléments, 2 méthodes d'étalonnage des systèmes d'analyse peuvent être mises en œuvre selon la norme européenne NF EN 14902 :

- La première appelée "Etalonnage sans étalon interne" consiste à préparer des solutions d'étalonnage d'analyte « **a** » à plusieurs niveaux de concentrations (une solution de blanc d'étalonnage et au moins 3 concentrations différentes couvrant une gamme d'étalonnage préalablement définie). Elles sont ensuite utilisées pour déterminer la fonction d'étalonnage du système analytique, à partir de laquelle sont déduites les masses d'analyte « **a** » dans les solutions de minéralisation des filtres échantillons. Cette méthode d'étalonnage est préconisée pour la technique GF-AAS par la norme européenne NF EN 14902.
- La deuxième appelée "Etalonnage avec étalon interne" consiste à préparer des solutions d'étalonnage d'analyte « **a** » à plusieurs niveaux de concentrations (une solution de blanc d'étalonnage et au moins 3 concentrations différentes couvrant une gamme d'étalonnage préalablement définie) dans lesquelles est ajouté un étalon interne de concentration connue et identique. Il s'agit d'un élément différent de l'analyte « **a** » et qui ne se trouve pas à une teneur significative dans l'échantillon à analyser. Ces solutions d'étalonnage sont ensuite utilisées pour déterminer la fonction d'étalonnage du système analytique, à partir de laquelle sont déduites les masses d'analyte « **a** » dans les solutions de minéralisation des filtres échantillons. La même quantité d'étalon interne est également ajoutée dans les solutions de minéralisation des filtres échantillons. La concentration est déterminée à partir du rapport entre l'analyte et l'étalon interne, ce qui permet de prendre en compte une éventuelle dérive du signal de l'appareil. Cette méthode d'étalonnage est préconisée pour la technique ICP-MS par la norme européenne NF EN 14902.

4 Définition du mesurande

Le mesurande est la **concentration massique journalière ou hebdomadaire d'analyte « a »** dans la fraction PM₁₀ de l'aérosol piégée sur un filtre (voir chapitre 3.1).

NOTE Les gammes données à titre indicatif dans le tableau 2, ont été obtenues lors des essais de validation de terrain de la norme NF EN 14902 pour des prélèvements journaliers à un débit de 2,3 m³/h (soit 55 m³).

Tableau 2 : Gammes de mesure

Mesurande	Gamme de mesure
Pb	1 – 4000 ng/m ³
Cd	0,1 – 50 ng/m ³
As	0,5 – 350 ng/m ³
Ni	2 - 100 ng/m ³

Les valeurs extrêmes de la gamme de mesure sont liées à la capacité de piégeage des filtres et aux performances de la méthode d'analyse : niveau de bruit du détecteur, dispersion des quantités d'éléments sur les filtres vierges de laboratoire (masse détectée sur un filtre conditionné non exposé), saturation du détecteur pouvant nécessiter une dilution de l'extrait, etc.

Le mesurande est exprimé en ng/m³ aux conditions ambiantes de température et de pression du site.

5 Estimation de l'incertitude élargie sur une concentration massique d'analyte « a »

5.1 Analyse du processus de mesure : Méthode des « 5 M » - recherche des causes d'erreurs

La technique des « 5 M », décrite au chapitre 3.3.2 de la partie 1 du guide, permet à partir de la connaissance du processus de mesure, de répertorier les causes possibles d'incertitude.

5.1.1 Les moyens

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

- La préparation des solutions d'étalonnage qui sont utilisées pour déterminer la fonction d'étalonnage du dispositif d'analyse ou le facteur de réponse de l'analyte « a »
 - Pureté des solutions étalons mères et des réactifs utilisés
 - Préparation des solutions d'étalonnage (gravimétrie ou volumétrie)
 - Ajout d'un étalon interne (choisi en fonction des éléments contenus dans l'échantillon)

5.1.2 La méthode

L'influence de la « méthode » de mesure mise en œuvre est liée au type de préleveurs, au traitement des échantillons et à l'analyse.

- Avant prélèvement :
 - Filtres : nature et conditionnement
 - Stockage et transport : risque de contamination lors du stockage au laboratoire et lors du transport entre le laboratoire et le site de prélèvement [2]
 - Mise en place du filtre : risque de contamination lors de la manipulation et de l'installation du filtre dans la cassette de prélèvement

Le respect des préconisations du guide du LCSQA [1] permet de limiter l'influence de ces paramètres sur la mesure et de négliger leur incertitude associée.

- Lors du prélèvement :
 - Débit de prélèvement
 - Temps de prélèvement
- Après le prélèvement :
 - Transport : risque de perte et de contamination...
 - Stockage : risque de contamination...

Le respect des préconisations du guide du LCSQA [1] permet de limiter l'influence de ces paramètres sur la mesure et de négliger leur incertitude associée.

- Lors de la préparation de l'échantillon :
 - Minéralisation (blanc, réactif, pertes liées au transfert...)
 - Taux de récupération : risque de perte et de contamination
 - Facteur de dilution
- Lors de l'analyse :
 - Linéarité
 - Répétabilité analytique
 - Sélectivité (Présence d'interférents ...)
 - Justesse de l'analyse
 - Dérive entre deux étalonnages
 - Facteurs de réponse des éléments

5.1.3 Le milieu

Les conditions d'environnement du site sur lequel le prélèvement est effectué peuvent avoir une influence sur le prélèvement si elles varient de manière significative au cours de la période de mesure. Les principales grandeurs physiques d'influence sont la température et l'hygrométrie de l'air prélevé.

5.1.4 La matière

Les caractéristiques physico-chimiques des particules prélevées doivent être prises en compte, car elles peuvent avoir une influence sur l'analyse des éléments (effets de matrice en présence d'interférents en particulier).

5.1.5 La main d'œuvre

En fonction de ses compétences et de son expérience, les opérateurs ont une influence sur la réalisation du prélèvement (contamination des filtres lors de mauvaises manipulations, vérification des débits de prélèvement ...), sur la préparation des solutions d'étalonnage, sur la méthode d'acquisition

des mesurages (respect des procédures, maintenance...).

Mais ces sources d'incertitudes sont déjà prises en compte par certaines évaluations de performance telles que la dérive, la répétabilité, le blanc de filtre vierge de laboratoire ...

5.1.6 Synthèse

Un diagramme des 5M qui récapitule l'ensemble des facteurs d'influence est présenté sur la figure 1.

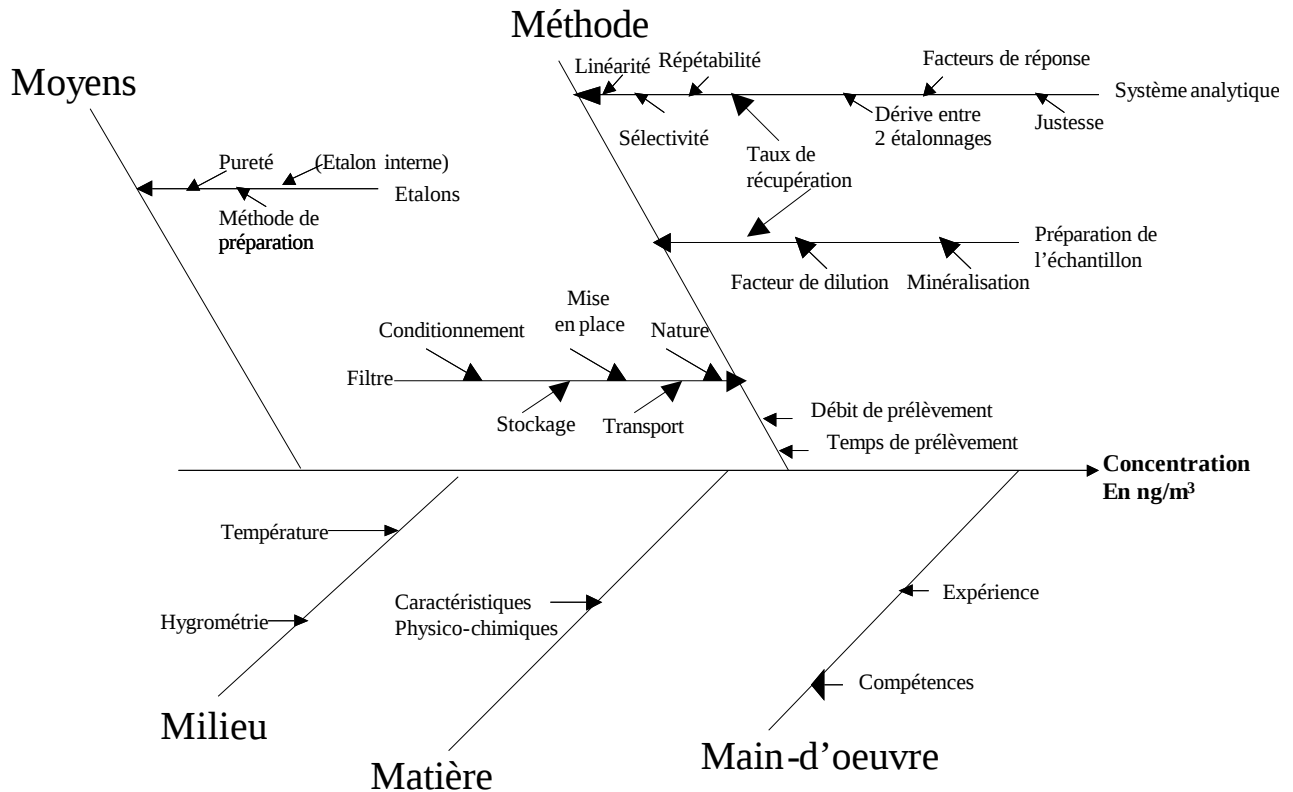


Figure 1 : Diagramme des 5M

Le diagramme des 5M répertorie les sources d'incertitude. Il est à noter que certaines d'entre elles ne pourront pas être évaluées et seront notées comme étant « non évaluées ».

5.2 Modèle mathématique pour la détermination des concentrations massiques d'analyte « a » dans l'air ambiant

Le modèle mathématique utilisé pour calculer la concentration massique d'analyte « a » dans un échantillon d'air est donné par la formule suivante :

$$C_a = \frac{m_a - \overline{m}_{La}}{V} \times \frac{1}{\frac{R_{ra}}{100}} \quad (2)$$

Avec :

- C_a la concentration massique d'analyte « a » dans un échantillon d'air aux conditions ambiantes de température et de pression du site (ng/m^3),
- m_a la masse d'analyte « a » dans la solution de minéralisation (ng),
- $\bar{m}_{La}$ la masse moyenne de tous les filtres vierges de laboratoire pour l'analyte « a » (au moins un filtre vierge tous les 20 échantillons et au moins 10 filtres vierges annuellement, selon la plus grande condition des deux et pour un même lot de filtres) (ng),
- V le volume d'air prélevé dans les conditions ambiantes de température et de pression du site (m^3),
- R_{ra} le taux de récupération (équation 1) (%).

Chaque composante de l'équation (2) (m_a et V) a une incertitude qui est liée à plusieurs paramètres d'influence regroupés comme indiqué dans le diagramme des 5 M, représenté en figure 2. Ce regroupement permet en outre de simplifier l'évaluation de l'incertitude.

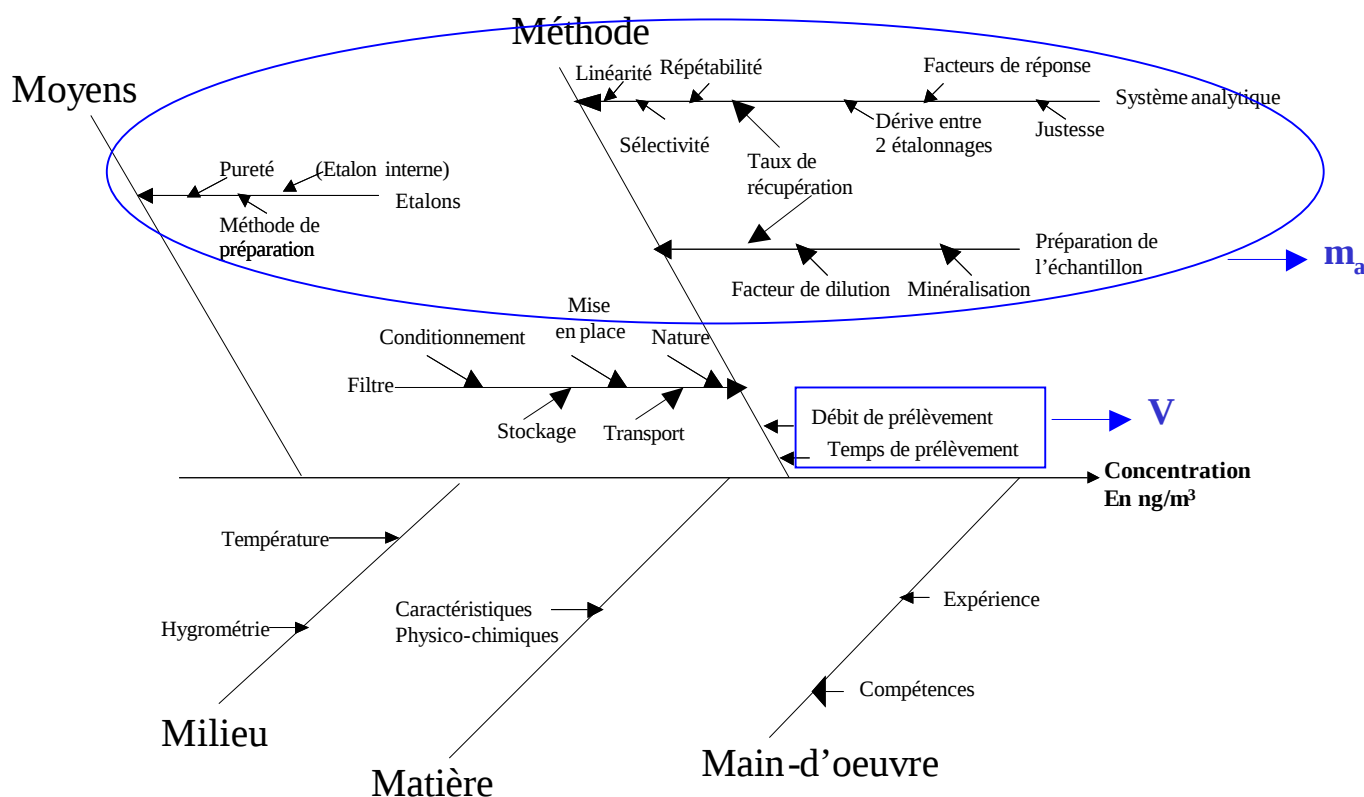


Figure 2 : Diagramme des 5M simplifié

Ce diagramme conduit à l'établissement de modèles mathématiques respectivement pour la masse d'analyte « a » dans la solution de minéralisation m_a et pour le volume de prélèvement V , décrits dans les chapitres ci-après.

5.2.1 Modèle mathématique utilisé pour la masse d'analyte « a » mesurée dans la solution de minéralisation (m_a)

Le masse d'analyte « a » mesurée dans la solution de minéralisation (m_a) est calculée à partir de la formule suivante, soit :

$$m_a = \beta_a \times V_s \times F \times \frac{A_{tot}}{A_{part}} \quad (3)$$

Avec :

- m_a la masse d'analyte « a » mesurée dans la solution de minéralisation (ng),
- β_a la concentration en masse moyenne d'analyte « a » dans la solution de minéralisation (ng/ml),
- V_s le volume de la solution de minéralisation (ml),
- F le facteur de dilution ($F = 1$ lorsqu'il n'y a aucune dilution de la solution de minéralisation),
- A_{tot} la surface du filtre exposé (cm²),
- A_{part} la surface de la partie digérée du filtre (cm²).

Le rapport $\frac{A_{tot}}{A_{part}}$ est à considérer dans le cas d'un découpage du filtre ; sinon, l'équation (3) se simplifie de la façon suivante :

$$m_a = \beta_a \times V_s \times F \quad (4)$$

La masse d'analyte « a » sur les filtres vierges de laboratoire $\bar{m}_{La}$ est également déterminée en utilisant l'équation (3).

5.2.2 Modèle mathématique utilisé pour la concentration en masse moyenne d'analyte « a » dans la solution de minéralisation (β_a)

La détermination de la concentration en masse moyenne d'analyte « a » dans la solution de minéralisation (β_a) est fonction de l'étalonnage effectué.

5.2.2.1 Etalonnage sans étalon interne

Cette méthode d'étalonnage est préconisée pour l'analyse par GF-AAS.

Cet étalonnage consiste à préparer des solutions d'étalonnage d'analyte « a » à plusieurs niveaux de concentrations (une solution de blanc d'étalonnage et au moins 3 concentrations différentes), à les analyser, puis à déterminer la fonction d'étalonnage (surface ou hauteur du pic en fonction de la masse d'analyte « a » dans les solutions d'étalonnage).

Dans ces conditions, la **concentration en masse d'analyte « a » est déduite de la fonction d'étalonnage** en appliquant l'équation (5) :

$$\beta_{reg} = \frac{A_F - b_0}{b_1} \quad (5)$$

Avec :

- β_{reg} la concentration en masse d'analyte « **a** » déduite de la fonction d'étalonnage (ng/ml),
- A_E la surface ou hauteur du pic d'analyte « **a** » dans la solution de minéralisation,
- b_0 l'ordonnée à l'origine de la fonction d'étalonnage,
- b_1 la pente de la fonction d'étalonnage.

Le modèle mathématique pour calculer la **concentration en masse moyenne d'analyte « a » dans la solution de minéralisation (β_a)** prend la forme suivante, de façon à pouvoir tenir compte des différents facteurs de correction influents dans l'estimation des incertitudes :

$$\beta_a = \beta_{reg} \times X_{répétabilité} \times X_{étalons} \times X_{dérive} \times X_{sélectivité} \quad (6)$$

Avec :

- β_a la concentration en masse moyenne d'analyte « **a** » dans la solution de minéralisation (ng/ml),
- β_{reg} la concentration en masse d'analyte « **a** » déduite de la fonction d'étalonnage (ng/ml),
- $X_{répétabilité}$ le facteur de correction lié à la répétabilité analytique,
- $X_{étalons}$ le facteur de correction lié aux solutions d'étalonnage,
- $X_{dérive}$ le facteur de correction lié à la dérive du détecteur entre deux étalonnages,
- $X_{sélectivité}$ le facteur de correction lié à la sélectivité.

Dans la pratique, il est considéré que si les conditions expérimentales et les procédures de prélèvement et d'analyse sont mises en œuvre conformément aux prescriptions normatives, il n'est pas nécessaire d'appliquer des corrections, et par convention les facteurs de correction sont pris égaux à 1. Néanmoins, ces facteurs doivent être conservés dans l'expression du modèle mathématique de la masse mesurée, car ils présentent des incertitudes-types non négligeables qui vont être décrites dans les chapitres suivants.

5.2.2.2 Etalonnage avec étalon interne

Cette méthode d'étalonnage est préconisée pour l'analyse par ICP-MS.

Cet étalonnage consiste à préparer des solutions d'étalonnage d'analyte « **a** » à plusieurs niveaux de concentrations (solution de blanc d'étalonnage et au moins 3 concentrations différentes), à les analyser, puis à déterminer la fonction d'étalonnage (rapport de la surface ou hauteur du signal d'analyte « **a** » et respectivement de la surface ou hauteur du signal de l'étalon interne dans la solution de minéralisation).

Dans ces conditions, la **concentration en masse d'analyte « a » est déduite de la fonction d'étalonnage** en appliquant l'équation (7) :

$$\beta_{reg} = \frac{R - b_0}{b_1} \quad (7)$$

Avec :

- β_{reg} la concentration en masse d'analyte « **a** » déduite de la fonction d'étalonnage (ng/ml),
- R le rapport de la surface ou hauteur du signal d'analyte « **a** » et respectivement de la surface ou hauteur du signal de l'étalon interne dans la solution de minéralisation,
- b_0 l'ordonnée à l'origine de la fonction d'étalonnage,
- b_1 la pente de la fonction d'étalonnage.

Le modèle mathématique pour calculer **la concentration en masse moyenne d'analyte « a » dans la solution de minéralisation (β_a)** peut également prendre la forme suivante, de façon à pouvoir tenir compte des différents facteurs de correction influents dans l'estimation des incertitudes :

$$\beta_a = \beta_{reg} \times X_{répétabilité} \times X_{étalons} \times X_{dérive} \times X_{sélectivité}$$

Avec :

- β_a la concentration en masse moyenne d'analyte « **a** » dans la solution de minéralisation (ng/ml),
- β_{reg} la concentration en masse d'analyte « **a** » déduite de la fonction d'étalonnage (ng/ml),
- $X_{répétabilité}$ le facteur de correction lié à la répétabilité analytique,
- $X_{étalons}$ le facteur de correction lié aux solutions d'étalonnage,
- $X_{dérive}$ le facteur de correction lié à la dérive du détecteur entre deux étalonnages,
- $X_{sélectivité}$ le facteur de correction lié à la sélectivité.

Dans la pratique, il est considéré que si les conditions expérimentales et les procédures de prélèvement et d'analyse sont mises en œuvre conformément aux prescriptions normatives, il n'est pas nécessaire d'appliquer des corrections, et par convention les facteurs de correction sont pris égaux à 1. Néanmoins, ces facteurs doivent être conservés dans l'expression du modèle mathématique de la masse mesurée, car ils présentent des incertitudes-types non négligeables qui vont être décrites dans les chapitres suivants.

5.2.3 Modèle mathématique utilisé pour calculer le volume d'air prélevé dans les conditions ambiantes de température et de pression du site (**V**)

Le **volume d'air prélevé dans les conditions ambiantes de température et de pression du site (**V**)** est calculé en tenant compte du mesurage du débit de prélèvement avant le prélèvement, soit :

$$V = \varphi \times t \tag{8}$$

Avec :

- V le volume d'air prélevé dans les conditions ambiantes de température et de pression du site (m^3),

- φ le débit de prélèvement mesuré au début de la période de prélèvement dans les conditions ambiantes de température et de pression du site (m^3/h),
- t le temps de prélèvement (h).

5.3 Détermination des incertitudes-types relatives

5.3.1 Estimation des incertitudes-types relatives sur les différents paramètres intervenant dans le calcul de la masse mesurée dans la solution de minéralisation (m_a)

5.3.1.1 Incertitude-type relative sur la concentration en masse moyenne d'analyte « a » dans la solution de minéralisation (β_a)

Les différentes contributions d'incertitude sont explicitées au chapitre 5.3.2.

5.3.1.2 Incertitude-type relative sur le volume de la solution de minéralisation (V_s)

L'incertitude-type sur le volume de la solution de minéralisation est liée à la classe du matériel utilisé et peut être fournie par le fabricant de la verrerie ou définie par le laboratoire.

Voir l'exemple en annexe A sur la préparation de solutions d'étalonnage.

5.3.1.3 Incertitude-type relative sur le facteur de dilution (F)

L'incertitude-type relative sur le facteur de dilution peut être calculée en utilisant l'équation suivante :

$$\frac{u(F)}{F} = \sqrt{\frac{\sum u_i^2(C_{dil})}{C_{dil}^2}} \quad (9)$$

Avec :

- $u(F)$ l'incertitude-type sur le facteur de dilution,
- F le facteur de dilution,
- $u_i(C_{dil})$ l'incertitude-type sur la concentration obtenue pour la dilution i ,
- C_{dil} la concentration finale de dilution.

Un calcul d'incertitude analogue à celui donné en exemple en annexe A pour la préparation des solutions d'étalonnage peut être appliqué dans le cas du facteur de dilution.

5.3.1.4 Incertitude-type relative sur les surfaces de filtres (A_{tot} et A_{part})

Pour déterminer le rapport de surface A_{part}/A_{tot} , une méthode consiste à effectuer des pesées de la surface totale du filtre exposé et de la surface du filtre qui sera ensuite minéralisée.

Dans ce cas, les incertitudes sur la masse de la surface totale du filtre exposé et sur la masse de la surface du filtre qui sera ensuite minéralisée sont estimées à partir de la répétabilité des mesurages et des caractéristiques de performances de la balance (dérive, linéarité...pouvant être fournies par le fabricant de la balance).

La procédure de pesée des filtres est décrite dans les normes NF EN 12341 et NF EN 14907.

Dans le cas de l'utilisation d'un préleveur grand débit et l'analyse partielle du filtre, il convient de vérifier l'homogénéité du dépôt des particules sur le filtre : l'écart-type relatif de la teneur en plomb des sous-échantillons ne doit pas dépasser 5 % (cf. chapitres 5.3.3 et 9.6 de la norme NF EN 14902).

5.3.2 Estimation des incertitudes-types relatives sur les différents paramètres intervenant dans le calcul de la concentration en masse moyenne mesurée dans la solution de minéralisation (β_a)

L'incertitude-type relative sur la concentration en masse moyenne d'analyte « a » mesurée dans la solution de minéralisation comprend les incertitudes-types relatives à la linéarité, à la répétabilité analytique, à la préparation des solutions d'étalonnage, à la dérive de l'étalonnage et à la sélectivité de la méthode.

5.3.2.1 Incertitude-type relative de linéarité (β_{reg})

L'incertitude-type relative de β_{reg} est estimée à partir de la linéarité de la réponse de l'appareil.

Comme décrit au chapitre 5.2.2., l'étalonnage consiste à analyser des solutions d'étalonnage d'analyte « a » à plusieurs niveaux de concentrations afin de déterminer la fonction d'étalonnage.

L'incertitude-type relative u_L due à l'écart de linéarité de la fonction d'étalonnage est calculée à partir du résidu relatif maximal comme suit :

$$u_L = \frac{u(\beta_{reg})}{\beta_{reg}} = \frac{|\beta_{reg} - \beta_c|}{\beta_c} \times \frac{1}{\sqrt{3}} \quad (10)$$

Avec :

- u_L l'incertitude-type relative de linéarité,
- $u(\beta_{reg})$ l'incertitude-type de linéarité,
- β_{reg} la concentration en masse d'analyte « a » calculée à partir de la fonction d'étalonnage,
- β_c la concentration en masse théorique d'analyte « a » présent dans la solution d'étalonnage.

NOTE 1 Si plusieurs mesurages sont réalisés pour un même niveau de concentration, il convient de prendre la moyenne de ces mesurages pour calculer l'incertitude-type de linéarité.

NOTE 2 Le coefficient de corrélation R^2 de la fonction d'étalonnage doit être supérieur à 0,995 pour les mesurages par GF-AAS et 0,999 pour les mesurages par ICP-MS.

5.3.2.2 Incertitude-type relative de répétabilité analytique ($X_{répétabilité}$)

Au moins 3 mesurages doivent être effectués sur la solution de minéralisation (à minima 3 cycles d'analyse dans le cas de l'ICP-MS et 3 injections successives dans le cas de la GF-AAS).

Ces résultats peuvent donc être utilisés pour estimer l'incertitude-type relative de répétabilité analytique u_{anal} pour chaque analyte « a » qui est donnée par la formule suivante :

$$u_{anal} = \frac{u(X_{\text{Répétabilité}})}{X_{\text{Répétabilité}}} = \frac{1}{X_{\text{Répétabilité}}} \times \frac{s(\beta_a)}{\beta_a} = \frac{s(\beta_a)}{\beta_a} \quad (11)$$

Avec :

- u_{anal} l'incertitude-type relative de répétabilité analytique,
- $u(X_{\text{Répétabilité}})$ l'incertitude-type de répétabilité analytique,
- $X_{\text{Répétabilité}}$ le facteur de correction de répétabilité qui est égal à 1,
- $s(\beta_a)$ l'écart-type de répétabilité des mesurages obtenus sur la solution de minéralisation,
- β_a la concentration en masse moyenne d'analyte « a » mesurée dans la solution de minéralisation.

5.3.2.3 Incertitude-type relative sur les solutions d'étalonnage ($X_{\text{étalons}}$)

Les solutions d'étalonnage peuvent être préparées par gravimétrie ou par volumétrie. Il est nécessaire de connaître le modèle mathématique de calcul de la concentration des solutions d'étalonnage pour pouvoir évaluer leur incertitude-type absolue.

L'incertitude-type absolue sur les solutions d'étalonnage est une combinaison des incertitudes-types dues :

- aux masses pesées lorsque la méthode gravimétrique est utilisée ou aux volumes prélevés et mesurés lorsque la méthode volumétrique est utilisée,
- à la pureté des analytes et des réactifs.

Pour chaque solution d'étalonnage, l'incertitude-type relative est ensuite calculée à partir de l'incertitude-type absolue de la façon suivante :

$$\frac{u(X_{\text{étalons}})}{X_{\text{étalons}}} = \frac{u(C_E)}{n \times C_E} \quad (12)$$

Avec :

- $u(X_{\text{étalons}})$ l'incertitude-type sur le facteur de correction lié aux solutions d'étalonnage,
- $X_{\text{étalons}}$ le facteur de correction lié aux solutions d'étalonnage qui est égal à 1,
- $u(C_E)$ l'incertitude-type sur la concentration en masse d'analyte « a » présent dans la solution d'étalonnage,
- n le nombre de solutions d'étalonnage de sources différentes utilisées pour établir la fonction d'étalonnage (n est égal à 1 si la fonction d'étalonnage a été établie à partir d'une même solution mère),
- C_E la concentration en masse d'analyte « a » présent dans la solution d'étalonnage.

Il est recommandé de prendre $\frac{u(C_F)}{C_E}$ égal à l'incertitude relative la plus élevée des incertitudes relatives calculées.

Pour les solutions d'étalonnage, un exemple de calcul d'incertitude dans le cas d'une préparation par volumétrie est donné en annexe A.

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

L'incertitude-type relative u_d due à la dérive entre deux étalonnages peut être évaluée en utilisant les erreurs maximales tolérées déterminées par l'utilisateur (carte de contrôle, par exemple) :

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

Avec :

- u_d l'incertitude-type relative due à la dérive,
- $u(X_{dérive})$ l'incertitude-type due à la dérive,
- $X_{dérive}$ le facteur de correction due à la dérive qui est égal à 1,
- EMT l'erreur maximale tolérée fixée par l'utilisateur (en %).

NOTE La norme NF EN 14902 exige que la dérive ne dépasse pas 5 et 10% respectivement pour l'analyse par ICP-MS et par GF-AAS.

5.3.2.5 Incertitude-type relative due à la sélectivité ($X_{sélectivité}$)

L'optimisation des conditions expérimentales (choix des longueurs d'onde, des m/z, des réactifs...) et leur maîtrise au cours du temps permettent de réduire l'incertitude-type relative due à la sélectivité dans le but de la rendre négligeable.

La contribution de la sélectivité est en partie prise en compte dans l'incertitude sur le taux de récupération.

5.3.3 Incertitude-type relative sur le taux de récupération (R_{ra})

L'incertitude-type relative sur le taux de récupération est estimée à partir d'un matériau de référence certifié (MRC).

L'incertitude-type relative sur le taux de récupération est évaluée de la façon suivante :

$$\frac{u(R_{ra})}{R_{ra}} = \sqrt{\frac{u^2(m_{MRC}) + s^2(m_E) + \frac{(m_{MRC} - m_E)^2}{3}}{m_{MRC}^2}} \quad (14)$$

Avec :

- $u(R_{ra})$ l'incertitude-type relative du taux de récupération,
- R_{ra} le taux de récupération,

- $u(m_{MRC})$ l'incertitude-type sur la masse d'analyte « **a** » certifiée dans le matériau de référence,
- $s(m_E)$ l'écart-type des masses d'analyte « **a** » mesurées pour le matériau de référence certifié, calculé sur la base des résultats d'analyse d'au moins 10 prises d'essai indépendantes,
- m_{MRC} la masse d'analyte « **a** » certifiée dans le matériau de référence,
- m_E la masse d'analyte « **a** » mesurée pour le matériau de référence certifié.

5.3.4 Incertitude-type relative sur les filtres vierges de laboratoire ($\bar{m}_{La}$)

Il est rappelé qu'au moins un filtre vierge tous les 20 échantillons et au moins 10 filtres vierges annuellement (selon la plus grande condition des deux) doivent être analysés à chaque lot de filtres [1] pour l'analyte « **a** ».

Ces résultats peuvent donc être utilisés pour estimer l'incertitude-type relative sur les filtres vierges de laboratoire pour l'analyte « **a** » qui est donnée par la formule suivante :

$$u_{\bar{m}_{La}} = \frac{u(\bar{m}_{La})}{\bar{m}_{La}} = \frac{s(\bar{m}_{La})}{\bar{m}_{La}} \quad (15)$$

Avec :

- $u_{\bar{m}_{La}}$ l'incertitude-type relative sur la masse moyenne des filtres vierges de laboratoire pour l'analyte « **a** »,
- $s(\bar{m}_{La}) = u(\bar{m}_{La})$ l'écart-type de répétabilité des mesurages obtenus sur des filtres vierges de laboratoire pour l'analyte « **a** »,
- $\bar{m}_{La}$ la masse moyenne des filtres vierges de laboratoire pour l'analyte « **a** ».

5.3.5 Incertitude-type relative sur le débit de prélèvement mesuré aux conditions ambiantes de température et de pression du site (φ)

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

$$\frac{u^2(\varphi)}{\varphi^2} = \frac{u_{cal}^2 + \frac{s_{meas}^2}{n} + \Delta\varphi^2}{\varphi^2} \quad (16)$$

Avec :

- $u(\varphi)$ l'incertitude-type sur le débit de prélèvement mesuré au début de la période de prélèvement dans les conditions ambiantes de température et de pression du site,
- φ le débit de prélèvement mesuré au début de la période de prélèvement dans les conditions ambiantes de température et de pression du site,
- u_{cal} l'incertitude-type d'étalonnage du débitmètre donné dans le certificat d'étalonnage,

- s_{meas} l'écart-type de répétabilité sur le débit de prélèvement mesuré dans les conditions ambiantes de température et de pression du site (effectuer au moins 3 mesurages),
- n le nombre de mesurages du débit de prélèvement effectués dans les conditions ambiantes de température et de pression du site ($n=3$),
- $\Delta\phi$ l'incertitude-type de dérive du débit de prélèvement sur le temps de prélèvement.

Concernant l'évaluation de l'incertitude-type due à la dérive du débit de prélèvement dans le temps, la valeur peut être :

- Soit égale à une erreur maximale tolérée choisie par l'utilisateur ; elle doit être au maximum de 5% selon la norme NF EN 14902 ;
- Soit égale à une valeur fixée sur la base des résultats des essais effectués par l'utilisateur (valeur réelle de dérive constatée) ; l'incertitude-type pourra être alors prise égale, par exemple, à la moyenne des écarts ou à l'écart maximum entre deux résultats de mesure consécutifs.

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

L'incertitude-type relative sur le mesurage du temps de prélèvement est considérée comme négligeable pour des périodes de prélèvement supérieures ou égales à 24 heures, lorsque t est mesuré à $\pm 0,5$ min près.

5.4 Calcul de l'incertitude-type composée $u(C_a)$

Comme vu au chapitre 5.2, le modèle mathématique utilisé pour calculer la concentration massique d'analyte « a » dans un échantillon d'air est le suivant :

$$C_a = \frac{m_a - \bar{m}_{La}}{V} \times \frac{1}{\frac{R_{ra}}{100}}$$

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

$$u^2(C_a) = \left(\frac{100}{V \times R_{ra}} \right)^2 \times u^2(m_a) + \left(\frac{100}{V \times R_{ra}} \right)^2 \times u^2(\bar{m}_{La}) + \left(\frac{(m_a - \bar{m}_{La}) \times 100}{V^2 \times R_{ra}} \right)^2 \times u^2(V) + \left(\frac{(m_a - \bar{m}_{La}) \times 100}{V \times R_{ra}^2} \right)^2 \times u^2(R_{ra}) \quad (17)$$

Avec :

- $u(C_a)$ l'incertitude-type composée sur la concentration massique d'analyte « a » dans un échantillon d'air aux conditions ambiantes de température et de pression du site,
- V le volume d'air prélevé dans les conditions ambiantes de température et de pression du site,
- R_{ra} le taux de récupération,
- $u(m_a)$ l'incertitude-type sur la masse d'analyte « a » dans la solution de minéralisation,

- $u(\bar{m}_{La})$ l'incertitude-type sur la masse moyenne des filtres vierges de laboratoire pour l'analyte « a »,
- m_a la masse d'analyte « a » dans la solution de minéralisation,
- $\bar{m}_{La}$ la masse moyenne des filtres vierges de laboratoire pour l'analyte « a »,
- $u(V)$ l'incertitude-type sur le volume d'air prélevé dans les conditions ambiantes de température et de pression du site,
- $u(R_{ra})$ l'incertitude-type sur le taux de récupération.

Comme indiqué dans le chapitre 5.2, la masse d'analyte « a » mesurée dans la solution de minéralisation m_a et le volume d'air prélevé V font l'objet de modèles mathématiques auxquels est appliquée la loi de propagation des incertitudes (cf. chapitres ci-après).

5.4.1 Incertitude-type sur la masse d'analyte « a » mesurée dans la solution de minéralisation (m_a)

Comme vu au chapitre 5.2.1, le modèle mathématique utilisé pour déterminer la masse d'analyte « a » dans la solution de minéralisation est le suivant :

$$m_a = \beta_a \times V_s \times F \times \frac{A_{tot}}{A_{part}}$$

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

$$\frac{u^2(m_a)}{m_a^2} = \frac{u^2(\beta_a)}{\beta_a^2} + \frac{u^2(V_s)}{V_s^2} + \frac{u^2(F)}{F^2} + \frac{u^2(A_{tot})}{A_{tot}^2} + \frac{u^2(A_{part})}{A_{part}^2} \quad (18)$$

Avec :

- $u(m_a)$ l'incertitude-type sur la masse d'analyte « a » mesurée dans la solution de minéralisation,
- m_a la masse d'analyte « a » mesurée dans la solution de minéralisation,
- $u(\beta_a)$ l'incertitude-type sur la concentration en masse moyenne d'analyte « a » dans la solution de minéralisation,
- β_a la concentration en masse moyenne d'analyte « a » dans la solution de minéralisation,
- $u(V_s)$ l'incertitude-type sur le volume de la solution de minéralisation,
- V_s le volume de la solution de minéralisation,
- $u(F)$ l'incertitude-type sur le facteur de dilution,
- F le facteur de dilution,

- $u(A_{tot})$ l'incertitude-type sur la surface du filtre exposé,
- A_{tot} la surface du filtre exposé,
- $u(A_{part})$ l'incertitude-type sur la surface de la partie digérée du filtre,
- A_{part} la surface de la partie digérée du filtre.

5.4.2 Incertitude-type sur la concentration en masse moyenne d'analyte « a » dans la solution de minéralisation (β_a)

Le modèle mathématique utilisé pour calculer la concentration en masse moyenne d'analyte « a » dans la solution de minéralisation (β_a) est le suivant (cf. chapitre 5.2.2) :

$$\beta_a = \beta_{reg} \times X_{répétabilité} \times X_{étalons} \times X_{dérive} \times X_{sélectivité}$$

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

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

En utilisant les expressions des différentes incertitudes-types telles que définies dans le présent document et en négligeant la sélectivité (cf. chapitre 5.3.2.5.), l'équation (19) conduit à l'expression

finale de la variance relative $\frac{u^2(\beta_a)}{\beta_a^2}$ sur la masse mesurée, à savoir :

$$\frac{u^2(\beta_a)}{\beta_a^2} = u_L^2 + u_{anal}^2 + \frac{u^2(C_E)}{n \times C_E^2} + u_d^2 \quad (20)$$

Avec :

- $u(\beta_a)$ l'incertitude-type sur la concentration en masse moyenne d'analyte « a » dans la solution de minéralisation,
- β_a la concentration en masse moyenne d'analyte « a » dans la solution de minéralisation,
- u_L l'incertitude-type relative de linéarité,
- u_{anal} l'incertitude-type relative de répétabilité analytique,
- $u(C_E)$ l'incertitude-type sur la concentration en masse d'analyte « a » présent dans la solution d'étalonnage,
- n le nombre de solutions d'étalonnage de sources différentes utilisées pour établir la fonction d'étalonnage (n est égal à 1 si la fonction d'étalonnage a été établie à partir d'une même solution mère),
- C_E la concentration en masse d'analyte « a » présent dans la solution d'étalonnage,

— u_d l'incertitude-type relative due à la dérive.

5.4.3 Incertitude-type sur le volume d'air prélevé dans les conditions ambiantes de température et de pression du site (V)

Le modèle mathématique utilisé pour calculer le volume d'air prélevé dans les conditions ambiantes de température et de pression du site (V) est le suivant (cf. chapitre 5.2.3) :

$$V = \varphi \times t$$

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

$$\frac{u^2(V)}{V^2} = \frac{u^2(\varphi)}{\varphi^2} + \frac{u^2(t)}{t^2} \quad (21)$$

Avec :

- $u(V)$ l'incertitude-type sur le volume d'air prélevé dans les conditions ambiantes de température et de pression du site,
- V le volume d'air prélevé dans les conditions ambiantes de température et de pression du site,
- $u(\varphi)$ l'incertitude-type sur le débit de prélèvement mesuré avant prélèvement dans les conditions ambiantes de température et de pression du site,
- φ le débit de prélèvement mesuré avant prélèvement dans les conditions ambiantes de température et de pression du site,
- $u(t)$ l'incertitude-type sur le temps de prélèvement,
- t le temps de prélèvement.

5.4.4 Récapitulatif des paramètres pris en compte dans le budget d'incertitudes

La combinaison des équations (17), (18), (19) et (21) conduit à l'expression globale de l'incertitude-type composée $u(C_a)$ sur les concentrations massiques d'analyte « a » dans un échantillon d'air, soit :

Suite du rapport page suivante

$$\begin{aligned}
u^2(C_a) = & \left(\frac{100}{V \times R_{ra}} \right)^2 \times \left[\frac{u^2(V_s)}{V_s^2} + \frac{u^2(F)}{F^2} + \frac{u^2(A_{tot})}{A_{tot}^2} + \frac{u^2(A_{part})}{A_{part}^2} + \frac{u^2(\beta_{reg})}{\beta_{reg}^2} \right. \\
& + \frac{u^2(X_{répétabilité})}{X_{répétabilité}^2} + \frac{u^2(X_{étalons})}{X_{étalons}^2} + \frac{u^2(X_{dérive})}{X_{dérive}^2} \\
& \left. + \frac{u^2(X_{sélectivité})}{X_{sélectivité}^2} \right] \times m_a^2 \\
& + \left(\frac{100}{V \times R_{ra}} \right)^2 \times u^2(\bar{m}_{La}) \\
& + \left(\frac{(m_a - \bar{m}_{La}) \times 100}{V^2 \times R_{ra}} \right)^2 \times \left(\frac{u^2(f)}{f^2} + \frac{u^2(t)}{t^2} \right) \times V^2 \\
& + \left(\frac{(m_a - \bar{m}_{La}) \times 100}{V \times R_{ra}^2} \right)^2 \times u^2(R_{ra})
\end{aligned} \tag{22}$$

En utilisant les notations du chapitre 5.4.2, l'équation (22) prend la forme suivante :

$$\begin{aligned}
u^2(C_a) = & \left(\frac{100}{V \times R_{ra}} \right)^2 \times \left(\frac{u^2(V_s)}{V_s^2} + \frac{u^2(F)}{F^2} + \frac{u^2(A_{tot})}{A_{tot}^2} + \frac{u^2(A_{part})}{A_{part}^2} + u_L^2 + u_{anal}^2 + \frac{u^2(C_E)}{n \times C_E^2} + u_d^2 \right) \times m_a^2 \\
& + \left(\frac{100}{V \times R_{ra}} \right)^2 \times u^2(\bar{m}_{La}) \\
& + \left(\frac{(m_a - \bar{m}_{La}) \times 100}{V^2 \times R_{ra}} \right)^2 \times \left(\frac{u^2(f)}{f^2} + \frac{u^2(t)}{t^2} \right) \times V^2 \\
& + \left(\frac{(m_a - \bar{m}_{La}) \times 100}{V \times R_{ra}^2} \right)^2 \times u^2(R_{ra})
\end{aligned} \tag{23}$$

Avec :

- $u(C_a)$ l'incertitude-type composée sur la concentration massique d'analyte « a » dans un échantillon d'air aux conditions ambiantes de température et de pression du site,
- V le volume d'air prélevé dans les conditions ambiantes de température et de pression du site,
- R_{ra} le taux de récupération,
- $u(V_s)$ l'incertitude-type sur le volume de la solution de minéralisation,
- V_s le volume de la solution de minéralisation,
- $u(F)$ l'incertitude-type sur le facteur de dilution,
- F le facteur de dilution,

- $u(A_{tot})$ l'incertitude-type sur la surface du filtre exposé,
- A_{tot} la surface du filtre exposé,
- $u(A_{part})$ l'incertitude-type sur la surface de la partie digérée du filtre,
- A_{part} la surface de la partie digérée du filtre,
- u_L l'incertitude-type relative de linéarité,
- u_{anal} l'incertitude-type relative de répétabilité analytique,
- $u(C_E)$ l'incertitude-type sur la concentration en masse d'analyte « **a** » présent dans la solution d'étalonnage,
- n le nombre de solutions d'étalonnage de sources différentes utilisées pour établir la fonction d'étalonnage (n est égal à 1 si la fonction d'étalonnage a été établie à partir d'une même solution mère),
- C_E la concentration en masse d'analyte « **a** » présent dans la solution d'étalonnage.
- u_d l'incertitude-type relative due à la dérive du détecteur entre deux étalonnages,
- m_a la masse d'analyte « **a** » dans la solution de minéralisation,
- $u(\overline{m}_{La})$ l'incertitude-type sur la masse moyenne des filtres vierges de laboratoire pour l'analyte « **a** »,
- $\overline{m}_{La}$ la masse moyenne des filtres vierges de laboratoire pour l'analyte « **a** »,
- $u(\varphi)$ l'incertitude-type sur le débit de prélèvement mesuré avant prélèvement dans les conditions ambiantes de température et de pression du site,
- φ le débit de prélèvement mesuré avant prélèvement dans les conditions ambiantes de température et de pression du site,
- $u(t)$ l'incertitude-type sur le temps de prélèvement,
- t le temps de prélèvement,
- $u(R_{ra})$ l'incertitude-type sur le taux de récupération.

Le tableau suivant résume les données nécessaires à la détermination des incertitudes-types utilisées dans l'équation (23) pour l'estimation de l'incertitude sur les concentrations massiques d'analyte « **a** » dans un échantillon d'air.

Tableau 3 : Paramètres pris en compte dans le budget d'incertitude de la méthode de mesure des concentrations massiques d'analyte « a » dans un échantillon d'air

Caractéristique métrologique ou paramètre d'influence	Notation	Source de l'estimation des éléments	Fréquence de détermination	Organisme responsable
Incertitude-type relative sur le volume de la solution de minéralisation	$\frac{u(V_s)}{V_s}$	Liée à la classe du matériel utilisé (chapitre 5.3.1.2)	Sans objet	Laboratoire d'analyse
Incertitude-type relative sur le facteur de dilution	$\frac{u(F)}{F}$	Equation (9)	A chaque fois qu'une dilution est effectuée	Laboratoire d'analyse
Incertitude-type relative sur la surface du filtre exposé	$\frac{u(A_{tot})}{A_{tot}}$	Peut être déterminée à partir de résultats de pesée (chapitre 5.3.1.4)	A chaque fois que les filtres découpés sont pesés	Laboratoire d'analyse
Incertitude-type relative sur la surface de la partie digérée du filtre	$\frac{u(A_{part})}{A_{part}}$	Peut être déterminée à partir de résultats de pesée (chapitre 5.3.1.4)	A chaque fois que les filtres découpés sont pesés	Laboratoire d'analyse
Incertitude-type relative de linéarité	u_L	Equation (10)	A chaque étalonnage	Laboratoire d'analyse
Incertitude-type relative de répétabilité analytique	u_{anal}	Equation (11)	Pour chaque solution de minéralisation	Laboratoire d'analyse
Incertitude-type relative sur les solutions d'étalonnage	$\frac{u(C_F)}{n \times C_E}$	Equation (12)	A chaque étalonnage	Laboratoire d'analyse
Incertitude-type relative due à la dérive du détecteur entre deux étalonnages	u_d	Equation (13)	Exploitation réactualisée des écarts obtenus entre 2 étalonnages (EMT)	Laboratoire d'analyse
Incertitude-type sur le taux de récupération	$u(R_{ra})$	Equation (14)	Au moins tous les 6 mois avec un MRC	Laboratoire d'analyse
Incertitude-type relative sur les filtres vierges de laboratoire	$u_{m_{La}}$	Equation (15)	Réactualisation tout au long de l'année à chaque analyse de filtres vierges de laboratoire*	Organisme de prélèvement
Incertitude-type relative sur le débit de prélèvement	$\frac{u(\varphi)}{\varphi}$	Equation (16)	A chaque prélèvement	Organisme de prélèvement
Incertitude-type relative sur le temps de prélèvement	$\frac{u(t)}{t}$	Négligeable (Chapitre 5.3.6)	Sans objet, à condition que soit mesuré à $\pm 0,5$ min près pour des périodes de prélèvement supérieures ou égales à 24 heures	Organisme de prélèvement

(*) Le changement de lot de filtres vierges peut conduire à des valeurs de blanc donc des incertitudes associées différentes.

6 Expression finale du résultat

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

Les incertitudes élargies absolue et relative associées à la concentration massique journalière ou hebdomadaire (C_a) de l'analyte « **a** » dans un échantillon d'air aux conditions ambiantes de température et de pression du site sont calculées comme suit :

$$U(C_a) = k \times \sqrt{u^2(C_a)} = 2 \times \sqrt{u^2(C_a)} \quad (24)$$

$$U_{rel}(C_a) = \frac{U(C_a)}{C_a} \times 100 \quad (25)$$

Avec :

- $U(C_a)$ l'incertitude élargie absolue sur la concentration massique journalière ou hebdomadaire de l'analyte « **a** » dans un échantillon d'air aux conditions ambiantes de température et de pression du site (exprimée en ng/m^3),
- k le facteur d'élargissement,
- $u(C_a)$ l'incertitude-type composée de la concentration massique journalière ou hebdomadaire de l'analyte « **a** » dans un échantillon d'air aux conditions ambiantes de température et de pression du site (exprimée en ng/m^3),
- $U_{rel}(C_a)$ l'incertitude élargie relative associée à la concentration massique journalière ou hebdomadaire de l'analyte « **a** » dans un échantillon d'air aux conditions ambiantes de température et de pression du site (exprimée en %).

En annexe B est donné un exemple d'estimation de l'incertitude élargie pour une concentration massique de Ni de $3,16 \text{ ng/m}^3$.

Suite du rapport page suivante

Annexe A

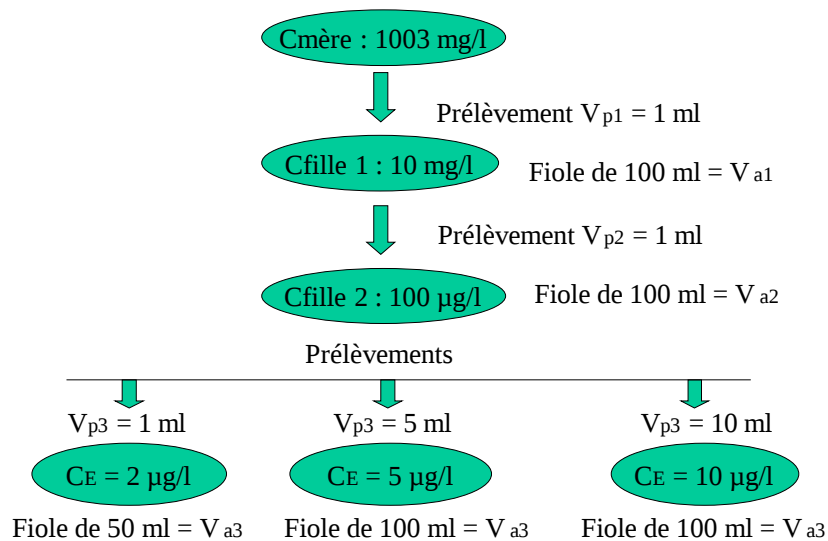
Exemple d'estimation d'incertitude sur des solutions d'étalonnage préparées par volumétrie

A.1 Calcul de l'incertitude-type relative sur les concentrations des solutions d'étalonnage sans étalon interne

L'exemple développé ci-après porte sur l'analyse du nickel.

Des solutions d'étalonnage ayant des concentrations finales de 2, 5 et 10 µg/l sont préparées en diluant une solution mère Merck Certipur à une concentration de l'ordre de 1 g/l (cf. schéma ci-après).

Exemple gamme d'étalonnage du nickel



Dans cet exemple, la solution d'étalonnage initiale ($C_{mère}$) subit trois dilutions successives, ce qui conduit à une concentration finale des solutions d'étalonnage de :

$$C_E = \frac{C_{mère} * V_{p1} * V_{p2} * V_{p3}}{V_{a1} * V_{a2} * V_{a3}} \quad (26)$$

L'application de la loi de propagation des incertitudes relatives à l'équation précédente conduit à l'incertitude-type relative sur la concentration d'une solution d'étalonnage, soit :

$$\frac{u(C_E)}{C_E} = \sqrt{\frac{u^2(C_{mère})}{C_{mère}^2} + \sum \frac{u^2(V_{pi})}{(V_{pi})^2} + \sum \frac{u^2(V_{ai})}{(V_{ai})^2}} \quad (27)$$

Les incertitudes-types des variables sont regroupées dans le tableau suivant.

Variables	Valeurs (unités)	Sources d'incertitude	Demi-étendue de variation	Type (loi)	Incertitudes-types	Incertitudes-types combinées
$C_{mère}$	1003 mg/l	Tolérance ± 5 mg/l (certificat)	5	B : uniforme	$\frac{5}{\sqrt{3}}$	2,89 mg/l
V_{pi}	1 ml	Pipette de 1 ml - Tolérance : $\pm 0,008$ ml (verrerie classe A) - Répétabilité : 0,0068 ml (estimée à partir de 10 pesées converties en volumes) - Effet température (opération à $\pm 20^\circ\text{C}$)	0,008 0,0068 Négligeable	B : uniforme A	$\frac{0,008}{\sqrt{3}}$ 0,0068	$\sqrt{\left(\frac{0,008}{\sqrt{3}}\right)^2 + 0,0068^2} = 0,00822 \text{ ml}$
	5 ml	Pipette de 5 ml - Tolérance : $\pm 0,015$ ml (verrerie classe A) - Répétabilité : 0,006 ml (estimée à partir de 10 pesées converties en volumes) - Effet température (opération à $\pm 20^\circ\text{C}$)	0,015 0,006 Négligeable	B : uniforme A	$\frac{0,015}{\sqrt{3}}$ 0,006	$\sqrt{\left(\frac{0,015}{\sqrt{3}}\right)^2 + 0,006^2} = 0,01054 \text{ ml}$
	10 ml	Pipette de 10 ml - Tolérance : $\pm 0,025$ ml (verrerie classe A) - Répétabilité : 0,012 ml (estimée à partir de 10 pesées converties en volumes) - Effet température (opération à $\pm 20^\circ\text{C}$)	0,025 0,012 Négligeable	B : uniforme A	$\frac{0,025}{\sqrt{3}}$ 0,012	$\sqrt{\left(\frac{0,025}{\sqrt{3}}\right)^2 + 0,012^2} = 0,01877 \text{ ml}$

Variables	Valeurs (unités)	Sources d'incertitude	Demi étendue de variation	Type (loi)	Incertitudes-types	Incertitudes-types combinées
V_{ai}	50 ml	Fiole de 50 ml - Tolérance : $\pm 0,06$ ml (verrerie classe A) - Répétabilité : 0,022 ml (estimée à partir de 10 pesées converties en volumes) - Effet température (opération à $\pm 20^\circ\text{C}$)	0,06 0,022 Négligeable	B : uniforme A	$\frac{0,06}{\sqrt{3}}$ 0,022	$\sqrt{\left(\frac{0,06}{\sqrt{3}}\right)^2 + 0,022^2} = 0,04104 \text{ ml}$
	100 ml	Fiole de 100 ml - Tolérance : $\pm 0,1$ ml (verrerie classe A) - Répétabilité : 0,030 ml (estimée à partir de 10 pesées converties en volumes) - Effet température (opération à $\pm 20^\circ\text{C}$)	0,1 0,030 Négligeable	B : uniforme A	$\frac{0,1}{\sqrt{3}}$ 0,030	$\sqrt{\left(\frac{0,1}{\sqrt{3}}\right)^2 + 0,030^2} = 0,06506 \text{ ml}$

Si on considère la solution d'étalonnage à $2 \mu\text{g/l}$, l'incertitude-type relative s'obtient par la formule suivante, soit :

$$\frac{u(C_E)}{C_E} = \sqrt{\frac{(2,89)^2}{(1003)^2} + \frac{(0,00822)^2}{(1)^2} + \frac{(0,00822)^2}{(1)^2} + \frac{(0,00822)^2}{(1)^2} + \frac{(0,06506)^2}{(100)^2} + \frac{(0,06506)^2}{(100)^2} + \frac{(0,04104)^2}{(50)^2}} \quad (28)$$

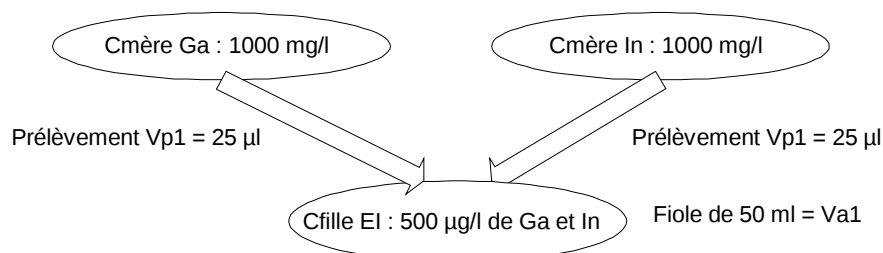
Les incertitudes-types relatives ont été calculées pour les autres solutions d'étalonnage et sont regroupées dans le tableau ci-après.

Solution d'étalonnage	$2 \mu\text{g/l}$	$5 \mu\text{g/l}$	$10 \mu\text{g/l}$
$\frac{u(C_E)}{C_E}$	1,45 %	1,22 %	1,21 %
$\frac{U(C_E)}{C_E} \text{ (k=2)}$	2,90 %	2,44 %	2,42 %

A.2 Calcul de l'incertitude-type relative sur les concentrations de solutions d'étalonnage avec étalon interne

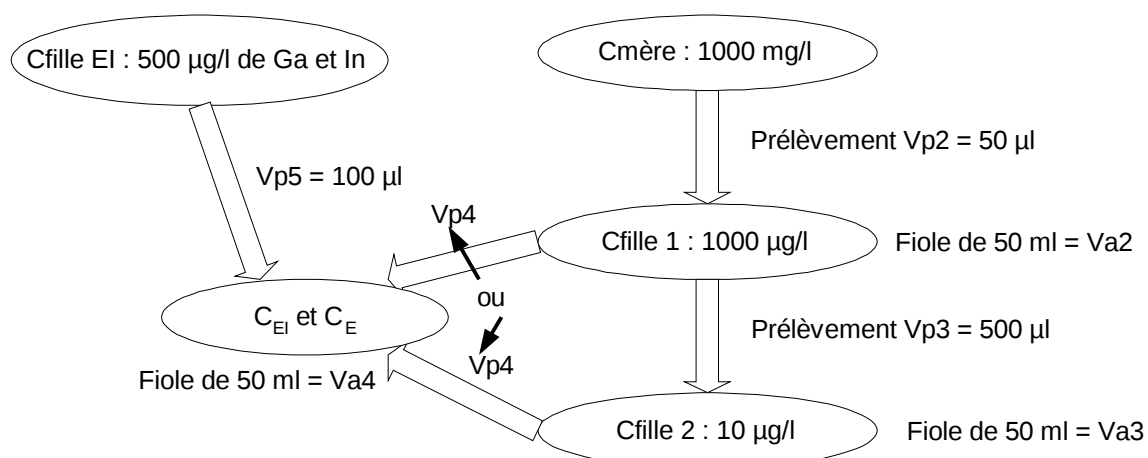
L'exemple développé ci-après porte sur l'analyse du nickel.

Une solution mixte d'étalons internes (In et Ga) est préparée à partir de deux solutions mère de Ga et In à 1 g/l.



Préparation de la solution mixte d'étalons internes, In et Ga

Des solutions d'étalonnage ayant des concentrations finales de nickel C_E de 50, 100, 500, 1000 et 2000 $\mu\text{g/l}$ sont préparées en diluant une solution mère Merck Certipur à environ 1 g/l et en ajoutant un volume de 100 μl de la solution mixte d'étalons internes (In et Ga) (cf. schémas ci-après).



Préparation des solutions d'étalonnage de nickel

Les concentrations des solutions d'étalonnage ainsi que les différents volumes utilisés pour les préparer sont reportés dans le tableau ci-après.

C_E	C_{EI}	Volume de solution $C_{fille\ 1}$ (V_{p4})	Volume de solution $C_{fille\ 2}$ (V_{p4})	Volume de solution $C_{fille\ EI}$ (V_{p5})	Volume de la fiole jaugée (V_{a4})	Volume de la fiole jaugée (V_{a4})	Volume de la fiole jaugée (V_{a4})
50 ng/l	1 $\mu\text{g/l}$	-	250 μl	100 μl	50 ml	50 ml	50 ml
100 ng/l	1 $\mu\text{g/l}$	-	500 μl	100 μl	50 ml	50 ml	50 ml
500 ng/l	1 $\mu\text{g/l}$	25 μl	-	100 μl	50 ml	50 ml	50 ml
1000 ng/l	1 $\mu\text{g/l}$	50 μl	-	100 μl	50 ml	50 ml	50 ml

Les incertitudes-types des variables sont regroupées dans le tableau ci-après.

Variables	Valeurs (unités)	Sources d'incertitude	Demi-étendue de variation	Type (loi)	Incertitudes-types	Incertitudes-types combinées
$C_{m\grave{e}re}$ (Ni, Ga et In)	1000 mg/l	Tolérance : 0,5 % (certificat)	5	B : uniforme	$\frac{5}{\sqrt{3}}$	2,89 mg/l
V_{pi}	25 μ l	μ-Pipette de 25 μl - Tolérance : 1 % - Répétabilité (données constructeur) - Effet température (opération à # 20°C)	0,25 0,5 % Négligeable	B : uniforme A	$\frac{0,25}{\sqrt{3}}$ $\frac{0,5 \times 25}{100}$	$\sqrt{\left(\frac{0,25}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0,5 \times 25}{100}\right)^2} = 0,191 \mu\text{l}$
	50 μ l	μ-Pipette de 50 μl - Tolérance : 1 % - Répétabilité (données constructeur) - Effet température (opération à # 20°C)	0,50 0,3 % Négligeable	B : uniforme A	$\frac{0,50}{\sqrt{3}}$ $\frac{0,3 \times 50}{100}$	$\sqrt{\left(\frac{0,50}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0,3 \times 50}{100}\right)^2} = 0,325 \mu\text{l}$
	100 μ l	μ-Pipette de 100 μl - Tolérance : 1 % - Répétabilité (données constructeur) - Effet température (opération à # 20 °C)	1 0,5 % Négligeable	B : uniforme A	$\frac{1}{\sqrt{3}}$ $\frac{0,5 \times 100}{100}$	$\sqrt{\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0,5 \times 100}{100}\right)^2} = 0,764 \mu\text{l}$
	250 μ l	μ-Pipette de 250 μl - Tolérance : 1 % - Répétabilité (données constructeur) - Effet température (opération à # 20°C)	2,5 0,2 % Négligeable	B : uniforme A	$\frac{2,5}{\sqrt{3}}$ $\frac{0,2 \times 250}{100}$	$\sqrt{\left(\frac{2,5}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0,2 \times 250}{100}\right)^2} = 1,528 \mu\text{l}$

Variables	Valeurs (unités)	Sources d'incertitude	Demi-étendue de variation	Type (loi)	Incertitudes-types	Incertitudes-types combinées
V_{pi}	500 μ l	μ-Pipette de 500 μl - Tolérance : 1 % - Répétabilité (données constructeur) - Effet température (opération à # 20°C)	5 0,3 % Négligeable	B : uniforme A	$\frac{5}{\sqrt{3}}$ $\frac{0,3 \times 500}{100}$	$\sqrt{\left(\frac{5}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0,3 \times 500}{100}\right)^2} = 3,253 \mu\text{l}$
V_{ai}	50 ml	Fiole de 50 ml - Tolérance : $\pm 0,06$ ml (norme verrerie classe A) - Répétabilité : 0,022 ml (estimée à partir de 10 pesées converties en volumes) - Effet température (opération à # 20°C)	0,06 0,022 Négligeable	B : uniforme A	$\frac{0,06}{\sqrt{3}}$ 0,022	$\sqrt{\left(\frac{0,06}{\sqrt{3}}\right)^2 + 0,022^2} = 0,0410 \text{ ml}$

A.2.1 Estimation de l'incertitude-type relative sur la solution mixte d'étalons internes

Le calcul de la concentration de In et Ga dans la solution mixte d'étalons internes s'exprime par l'équation suivante :

$$C_{filleEI} = \frac{C_{mère\ Ga\ ou\ In} * V_{p1}}{V_{a1}} \quad (29)$$

L'application de la loi de propagation des incertitudes relatives à l'équation précédente conduit à l'incertitude-type relative sur la concentration de la solution mixte d'étalons internes, soit :

$$\frac{u(C_{filleEI})}{C_{filleEI}} = \sqrt{\frac{u^2(C_{mère\ Ga\ ou\ In})}{C_{mère\ Ga\ ou\ In}^2} + \frac{u^2(V_{p1})}{(V_{p1})^2} + \frac{u^2(V_{a1})}{(V_{a1})^2}} \quad (30)$$

Dans le cas présent, l'application numérique conduit à :

$$\frac{u(C_{filleEI})}{C_{filleEI}} = \sqrt{\frac{2,89^2}{1000^2} + \frac{0,191^2}{25^2} + \frac{0,0410^2}{50^2}} = 0,821 \% \quad (31)$$

A.2.2 Estimation de l'incertitude-type relative sur la concentration de nickel dans la solution d'étalonnage $C_{\text{fille 1}}$

Le calcul de la concentration de nickel dans la solution d'étalonnage « fille 1 » s'exprime par l'équation suivante :

$$C_{\text{fille 1}} = \frac{C_{\text{mère}} * V_{p2}}{V_{a2}} \quad (32)$$

L'application de la loi de propagation des incertitudes relatives à l'équation précédente conduit à l'incertitude-type relative sur les concentrations de nickel dans la solution d'étalonnage « fille 1 », soit :

$$\frac{u(C_{\text{fille 1}})}{C_{\text{fille 1}}} = \sqrt{\frac{u^2(C_{\text{mère}})}{C_{\text{mère}}^2} + \frac{u^2(V_{p2})}{(V_{p2})^2} + \frac{u^2(V_{a2})}{(V_{a2})^2}} \quad (33)$$

Dans le cas présent, l'application numérique conduit à :

$$\frac{u(C_{\text{fille 1}})}{C_{\text{fille 1}}} = \sqrt{\frac{2,89^2}{1000^2} + \frac{0,325^2}{50^2} + \frac{0,0410^2}{50^2}} = 0,716 \% \quad (34)$$

A.2.3 Estimation de l'incertitude-type relative sur la concentration de nickel dans la solution d'étalonnage $C_{\text{fille 2}}$

Le calcul de la concentration de nickel dans la solution d'étalonnage « fille 2 » s'exprime par l'équation suivante :

$$C_{\text{fille 2}} = \frac{C_{\text{fille 1}} * V_{p3}}{V_{a3}} \quad (35)$$

L'application de la loi de propagation des incertitudes relatives à l'équation précédente conduit à l'incertitude-type relative sur les concentrations de nickel dans la solution d'étalonnage « fille 2 », soit :

$$\frac{u(C_{\text{fille 2}})}{C_{\text{fille 2}}} = \sqrt{\frac{u^2(C_{\text{fille 1}})}{C_{\text{fille 1}}^2} + \frac{u^2(V_{p3})}{(V_{p3})^2} + \frac{u^2(V_{a3})}{(V_{a3})^2}} \quad (36)$$

Dans le cas présent, l'application numérique conduit à :

$$\frac{u(C_{\text{fille 2}})}{C_{\text{fille 2}}} = \sqrt{0,00716^2 + \frac{3,253^2}{500^2} + \frac{0,0410^2}{50^2}} = 0,971 \% \quad (37)$$

A.2.4 Estimation de l'incertitude-type relative sur les concentrations de nickel dans les solutions d'étalonnage diluées

De même qu'au chapitre A.1 (cf. équation 27), les incertitudes-types relatives sur les concentrations de nickel dans les solutions d'étalonnage diluées sont données par :

$$\frac{u(C_E)}{C_E} = \sqrt{\frac{u^2(C_{f\text{ illeI ou 2}})}{C_{f\text{ illeI ou 2}}^2} + \sum \frac{u^2(V_{pi})}{(V_{pi})^2} + \sum \frac{u^2(V_{ai})}{(V_{ai})^2}} \quad (38)$$

Les incertitudes-types relatives ont été calculées pour les solutions d'étalonnage diluées et sont regroupées dans le tableau ci-après.

Solution d'étalonnage	50 ng/l	100 ng/l	500 ng/l	1000 ng/l	2000 ng/l
$\frac{u(C_E)}{C_E}$	1,15 %	1,17 %	1,05 %	0,97 %	1,05 %
$\frac{U(C_E)}{C_E}$ (k=2)	2,30 %	2,34 %	2,10 %	1,94 %	2,10 %

A.2.5 Estimation de l'incertitude-type relative sur les concentrations de In et Ga dans les solutions d'étalonnage diluées

Le calcul des concentrations de In et Ga dans les solutions d'étalonnage diluées s'exprime par l'équation suivante :

$$C_{In\text{ et Ga}} = \frac{C_{f\text{ illeI}} * V_{p5}}{V_{a4}} \quad (39)$$

Les concentrations de In et Ga sont identiques dans toutes les solutions d'étalonnage diluées.

L'application de la loi de propagation des incertitudes relatives à l'équation précédente conduit à l'incertitude-type relative sur les concentrations de In et Ga dans les solutions d'étalonnage diluées, soit :

$$\frac{u(C_{In\text{ et Ga}})}{C_{In\text{ et Ga}}} = \sqrt{\frac{u^2(C_{f\text{ illeI}})}{C_{f\text{ illeI}}^2} + \frac{u^2(V_{p5})}{(V_{p5})^2} + \frac{u^2(V_{a4})}{(V_{a4})^2}} \quad (40)$$

Dans le cas présent, l'application numérique conduit à :

$$\frac{u(C_{In\text{ et Ga}})}{C_{In\text{ et Ga}}} = \sqrt{0,00821^2 + \frac{0,764^2}{100^2} + \frac{0,0410^2}{50^2}} = 1,12 \% \quad (41)$$

Annexe B

Exemple d'estimation de l'incertitude élargie sur une concentration de nickel de 3,16 ng/m³

Les calculs sont basés sur des données issues d'essais réalisés par l'EMD.

Il est rappelé conformément à l'avertissement que l'objectif de cet exemple numérique est de montrer de façon concrète comment mener le calcul et appliquer les équations données dans le corps du texte et que les résultats des calculs ne doivent par conséquent pas être considérés comme une évaluation de la méthode de mesure.

B.1 Conditions expérimentales

L'exemple ci-dessous est basé sur le prélèvement et l'analyse du nickel (Ni) dans un échantillon de particules PM₁₀ collectés pendant une semaine en milieu urbain de fond (à Douai) sur un filtre en fibre de quartz Pall de diamètre 47 mm à l'aide d'un Partisol. Lors de la période d'essai, le débit moyen de prélèvement était de 16,21 l/mn, soit un volume prélevé de 170,89 m³.

L'analyse du filtre en laboratoire conduit à une masse de Ni égale à 556,88 ng (cf. chapitre B.2.4). De plus, 10 filtres vierges ont été analysés, ce qui a permis de déterminer une masse moyenne de Ni de 18,32 ng sur les filtres vierges (cf. chapitre B.2.8). Enfin, 10 échantillons de matériaux de référence (MRC - NIST 1648) ont été analysés, ce qui a conduit à un taux de récupération de 99,6 % (cf. chapitre B.3.1).

Par conséquent, dans ces conditions, le prélèvement en air ambiant conduit à une concentration de Ni de 3,16 ng/m³ (cf. chapitre B.2.4).

L'attaque des filtres étant totale, l'incertitude-type correspondant à un éventuel découpage des filtres et à leurs pesées n'est pas prise en compte. De plus, les conditions expérimentales (analyse par ICP-MS) sont optimisées et maîtrisées dans le temps de telle sorte que l'incertitude-type sur la sélectivité soit négligeable.

B.2 Détermination des incertitudes-types relatives

B.2.1 Incertitude-type relative sur le facteur de dilution (F)

Les filtres et les matériaux de référence certifiés sont minéralisés au four micro-ondes dans un mélange de 10 ml acide nitrique/eau oxygénée (8/2) selon la norme NF EN 14902 : la solution de minéralisation est ensuite transférée dans un tube de 50 ml et complétée avec de l'eau ultrapure.

Cette solution est ensuite diluée 20 fois en prélevant 2,5 ml de la solution de minéralisation avec une pipette qui sont versés ensuite dans un tube et complétés à 50 ml avec de l'eau ultrapure.

L'incertitude-type relative sur le facteur de dilution peut être calculée en utilisant l'équation (9) :

$$\frac{u(F)}{F} = \sqrt{\frac{\sum u_i^2(C_{dil})}{C_{dil}^2}}$$

Un calcul d'incertitude analogue à celui donné en exemple en annexe A pour la préparation des solutions d'étalonnage peut être appliqué dans le cas du facteur de dilution, ce qui conduit à l'équation suivante :

$$\frac{u(F)}{F} = \sqrt{\frac{u^2(V_p)}{(V_p)^2} + \frac{u^2(V_a)}{(V_a)^2}}$$

Avec :

- $u(F)$ l'incertitude-type sur le facteur de dilution,
- F le facteur de dilution,
- $u(V_p)$ l'incertitude-type sur le volume prélevé avec la pipette,
- V_p le volume prélevé avec la pipette,
- $u(V_a)$ l'incertitude-type sur le volume du tube,
- V_a le volume du tube.

Les calculs des incertitudes-types sont détaillés dans le tableau ci-après.

Variables	Valeurs (unités)	Sources d'incertitude	Demi étendue de variation	Type (loi)	Incertitudes - types	Incertitudes-types combinées
V_{pi}	2,5 ml	Pipette de 2,5 ml - Tolérance : 0,8 % pour 2,5 ml (données fabricant) - Répétabilité : 0,2 % pour 2,5 ml (données fabricant) - Effet température (opération à # 20°C)	0,020 0,005 Négligeable	B : uniforme B : uniforme	$\frac{0,020}{\sqrt{3}}$ $\frac{0,005}{\sqrt{3}}$	$\sqrt{\left(\frac{0,020}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0,005}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0,01190 \text{ ml}$
V_{ai}	50 ml	Tube de 50 ml - Tolérance : $\pm 0,06$ ml (verrerie classe A) - Répétabilité : 0,022 ml (estimée à partir de 10 pesées converties en volumes) - Effet température (opération à # 20°C)	0,06 0,022 Négligeable	B : uniforme A	$\frac{0,06}{\sqrt{3}}$ 0,022	$\sqrt{\left(\frac{0,06}{\sqrt{3}}\right)^2 + 0,022^2} = 0,04104 \text{ ml}$

L'incertitude-type relative sur le facteur de dilution est calculée en reprenant les valeurs des incertitudes-types données dans le tableau ci-dessus ce qui conduit à :

$$\frac{u(F)}{F} = \sqrt{\frac{(0,01190)^2}{(2,5)^2} + \frac{(0,04104)^2}{(50)^2}} = 0,00483$$

B.2.2 Incertitude-type relative sur le volume de la solution de minéralisation (V_s)

L'incertitude-type relative sur le volume de la solution de minéralisation est donné par :

$$\frac{u(V_s)}{V_s} = \frac{0,04104}{50} = 8,208.10^{-4}$$

B.2.3 Incertitude-type relative de linéarité (β_{reg})

Des solutions d'étalonnage de Ni sont préparées et analysées par ICP-MS.

Les valeurs théoriques et analysées des solutions d'étalonnage sont utilisées pour estimer l'incertitude-type relative u_L due à l'écart de linéarité de la fonction d'étalonnage à partir de l'équation (10) :

$$u_L = \frac{u(\beta_{reg})}{\beta_{reg}} = \frac{|\beta_{reg} - \beta_c|}{\beta_c} \times \frac{1}{\sqrt{3}}$$

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau ci-après.

	Solutions d'étalonnage				
	Ni 1	Ni 2	Ni 3	Ni 4	Ni 5
Valeur théorique β_c (ng/L)	100	500	1000	2000	5000
Valeur calculée β_{reg} (ng/L)	99,99	500,51	1001,04	1995,77	5007,25
$\frac{ \beta_{reg} - \beta_c }{\beta_c}$	0,0001	0,00102	0,00104	0,002115	0,00145
$u_L = \frac{u(\beta_{reg})}{\beta_{reg}}$				0,00122	

B.2.4 Incertitude-type relative de répétabilité analytique ($X_{répétabilité}$)

Au moins 3 mesurages doivent être effectués sur la solution de minéralisation (à minima 3 cycles d'analyse, couramment le cas pour des analyses par ICP-MS).

Ces résultats peuvent donc être utilisés pour estimer l'incertitude-type relative de répétabilité analytique u_{anal} pour le nickel à partir de l'équation (11) :

$$u_{anal} = \frac{u(X_{\text{Répétabilité}})}{X_{\text{Répétabilité}}} = \frac{1}{X_{\text{Répétabilité}}} \times \frac{s(\beta_a)}{\beta_a} = \frac{s(\beta_a)}{\beta_a}$$

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau ci-après.

Valeur mesurée (ng/filtre)			Valeur moyenne m_a (ng/filtre)	Ecart-type (ng/filtre)	$u_{anal} = \frac{s(\beta_a)}{\beta_a}$
Ni 1	Ni 2	Ni 3			
567,8422	560,9520	541,8441	556,88	13,4690	0,02419

B.2.5 Incertitude-type relative sur les solutions d'étalonnage ($X_{\text{étalons}}$)

Les incertitudes-types relatives $\frac{u(C_F)}{C_E}$ sur les solutions d'étalonnage sont calculées en annexe A.

Comme il est recommandé de prendre $\frac{u(C_F)}{C_E}$ égal à l'incertitude relative la plus élevée des incertitudes relatives calculées, l'incertitude-type relative sur les solutions d'étalonnage est égale à :

$$\frac{u(C_F)}{C_E} = 0,0117$$

B.2.6 Incertitude-type relative due à la dérive ($X_{\text{dérive}}$)

L'incertitude-type relative u_d due à la dérive du détecteur entre deux étalonnages peut être évaluée en utilisant les erreurs maximales tolérées déterminées par l'utilisateur à partir de l'équation (13) :

$$u_d = \frac{u(X_{\text{dérive}})}{X_{\text{dérive}}} = \frac{1}{X_{\text{dérive}}} \times \left[\frac{EMT}{\sqrt{3} \times 100} \right] = \frac{EMT}{\sqrt{3} \times 100}$$

Dans cet exemple, il a été effectué des contrôles Qualité avec une solution d'étalonnage à 400 ng/l tous les 10 échantillons : comme la norme NF EN 14902 exige que la dérive ne dépasse pas 5 et 10% respectivement pour l'analyse par ICP-MS et par GF-AAS, il a été considéré une dérive maximale de 5%, puisque les analyses sont faites en ICP-MS, d'où une incertitude-type relative due à la dérive de :

$$u_d = \frac{5}{\sqrt{3} \times 100} = 0,02886$$

A titre d'information, la valeur moyenne du contrôle Qualité lors de cette session analytique a été de 402,63 ± 8,68 ng/l : la dérive maximale de 5% soit 20 ng/l était donc bien respectée.

B.2.7 Incertitude-type relative sur le taux de récupération (R_{ra})

L'incertitude-type relative sur le taux de récupération est estimée à partir d'un matériau de référence certifié (MRC – NIST 1648) dont 10 échantillons (masses de 2,3 à 7,2 mg prélevées) ont été minéralisés puis analysés.

Elle est évaluée à partir de l'équation (14) :

$$\frac{u(R_{ra})}{R_{ra}} = \sqrt{\frac{u^2(m_{MRC}) + s^2(m_E) + \frac{(m_{MRC} - m_E)^2}{3}}{m_{MRC}^2}}$$

L'estimation de cette incertitude-type est détaillée dans le tableau ci-après.

MRC 1648	$u(m_{MRC})$ (µg/g)	$s(m_E)$ (µg/g)	m_{MRC} (µg/g)	m_E (µg/g)	R_{ra} (%)	$\frac{u(R_{ra})}{R_{ra}}$
Valeur	3	4,7	82	81,7	99,6	0,068

B.2.8 Incertitude-type relative sur la masse moyenne des filtres vierges de laboratoire ($\bar{m}_{La}$)

10 filtres vierges en quartz Pall ont été analysés pour déterminer les masses résiduelles de Ni.

La masse moyenne de Ni sur les 10 filtres vierges est calculée à partir des 10 mesurages et de l'équation suivante :

$$\bar{m}_{La} = \frac{\sum_{i=1}^{10} m_{La}}{10}$$

L'incertitude-type relative sur les filtres vierges de laboratoire pour Ni est ensuite estimée à partir de l'écart-type de répétabilité des mesurages et de la masse moyenne avec l'équation (15) :

$$u_{\bar{m}_{La}} = \frac{u(\bar{m}_{La})}{\bar{m}_{La}} = \frac{s(\bar{m}_{La})}{\bar{m}_{La}}$$

L'estimation de cette incertitude-type est détaillée dans le tableau ci-après.

Filtres vierges	$s(\bar{m}_{La}) = u(\bar{m}_{La})$	$\bar{m}_{La}$	$u_{\bar{m}_{La}}$
Valeur mesurée (ng/filtre)	5,36	18,32	0,2925

B.2.9 Incertitude-type relative sur le débit de prélèvement mesuré aux conditions ambiantes de température et de pression du site (φ)

L'incertitude-type relative sur le débit de prélèvement mesuré aux conditions ambiantes de température et de pression du site est calculée en appliquant la formule (16) :

$$\frac{u^2(f)}{f^2} = \frac{u_{cal}^2 + \frac{s_{meas}^2}{n} + ?f^2}{f^2}$$

$$\text{Soit } \frac{u(f)}{f} = \sqrt{\frac{u_{cal}^2 + \frac{S_{meas}^2}{n} + ?f^2}{f^2}} = \sqrt{u_{cal}^2(\%) + \frac{S_{meas}^2(\%)}{n} + ?f^2(\%)}$$

L'estimation de cette incertitude-type est détaillée dans le tableau ci-après.

Filtres vierges	$u_{cal}(\%)$	$S_{meas}(\%)$	$?f(\%)$	n	f (l/mn)	$\frac{u(f)}{f}(\%)$	$\frac{u(f)}{f}$
Valeurs	2	0,6	5	3	16,21	5,4	0,0540

Note Le Partisol+ (ou Partisol 2025) et Partisol 2300 possèdent un logiciel permettant de compenser l'écart de débit observé lors de l'étalonnage avec un débitmètre massique de référence externe. Cet étalonnage peut se faire en 3 points ou 1 seul point de débit avec différents débitmètres massiques de référence (par exemple : BIOS (tolérance de 1%) ou TSI (tolérance de 2%)). De plus, le Partisol peut compenser dans une certaine mesure la dérive liée à des variations de température et de pression (étalonnage des sondes à vérifier régulièrement) ainsi que le colmatage des filtres.

B.3 Détermination de l'incertitude élargie sur la concentration massique de Nickel

B.3.1 Détermination de la concentration massique de Ni dans l'échantillon d'air

Le modèle mathématique utilisé pour calculer la concentration massique de Ni dans l'échantillon d'air est donné par la formule (2) :

$$C_a = \frac{m_a - \overline{m}_{La}}{V} \times \frac{1}{\frac{R_{ra}}{100}}$$

Ce qui conduit en remplaçant les différents termes par les valeurs numériques à :

$$C_a = \frac{556,88 - 18,32}{170,89} \times \frac{1}{\frac{99,6}{100}}$$

Soit : $C_a = 3,16 \text{ ng} / \text{m}^3$

B.3.2 Détermination de l'incertitude élargie sur la concentration massique de Ni dans l'échantillon d'air

L'incertitude-type composée $u(C_a)$ sur la concentration massique de Ni dans l'échantillon d'air prélevé est estimée à partir de l'équation (23), sachant que comme indiqué au chapitre B.1, les incertitudes-types $u(A_{tot})$ et $u(A_{part})$ sont nulles et que comme spécifié dans le tableau 3, $u(t)$ est considérée comme négligeable.

$$\begin{aligned}
u^2(C_a) = & \left(\frac{100}{V \times R_{ra}} \right)^2 \times \left(\frac{u^2(V_s)}{V_s^2} + \frac{u^2(F)}{F^2} + \frac{u^2(A_{tot})}{A_{tot}^2} + \frac{u^2(A_{part})}{A_{part}^2} + u_L^2 + u_{anal}^2 + \frac{u^2(C_E)}{n \times C_E^2} + u_d^2 \right) \times m_a^2 \\
& + \left(\frac{100}{V \times R_{ra}} \right)^2 \times u^2(\bar{m}_{La}) \\
& + \left(\frac{(m_a - \bar{m}_{La}) \times 100}{V^2 \times R_{ra}} \right)^2 \times \left(\frac{u^2(f)}{f^2} + \frac{u^2(t)}{t^2} \right) \times V^2 \\
& + \left(\frac{(m_a - \bar{m}_{La}) \times 100}{V \times R_{ra}^2} \right)^2 \times u^2(R_{ra})
\end{aligned}$$

En remplaçant les différents termes par leurs valeurs numériques, on obtient l'expression suivante :

$$\begin{aligned}
u^2(C_a) = & \left(\frac{100}{170,89 \times 99,6} \right)^2 \times (8,208 \cdot 10^{-4})^2 + 0,00252^2 + 0,00122^2 + 0,02419^2 + 0,0117^2 + 0,02886^2 \times (556,88)^2 \\
& + \left(\frac{100}{170,89 \times 99,6} \right)^2 \times (18,32 \times 0,2925)^2 + \left(\frac{(556,88 - 18,32) \times 100}{170,89^2 \times 99,6} \right)^2 \times 0,0540^2 \times 170,89^2 \\
& + \left(\frac{(556,88 - 18,32) \times 100}{170,89 \times 99,6^2} \right)^2 \times (6,77)^2
\end{aligned}$$

Soit : $u^2(C_a) = 0,0932$

L'incertitude élargie sur la concentration massique de Ni de $3,16 \text{ ng/m}^3$ est obtenue en multipliant l'incertitude-type composée par un coefficient d'élargissement k conventionnellement égal à 2 soit :

$$U(C_a) = 2 \times \sqrt{u^2(C_a)} = 0,62 \text{ ng/m}^3 \text{ et } U_{rel}(C_a) = 19,3\%$$

D'où : $C_a = 3,16 \pm 0,62 (k = 2) \text{ ng/m}^3$

Cet exemple d'estimation de l'incertitude est résumé dans les tableaux ci-après

Suite du rapport page suivante

Calcul d'incertitude sur la masse mesurée de Ni

$$m_a = \beta_a \times V_s \times F \times \frac{A_{tot}}{A_{part}}$$

Avec : $\beta_a = \beta_{reg} \times X_{répétabilité} \times X_{étalons} \times X_{dérive} \times X_{sélectivité}$

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Valeur de X_i	Unité de X_i	Contributions à $u(X_i)$	Source	$u(X_i)/X_i$	$(u(X_i)/X_i)^2$	Contribution à l'incertitude-type (en %)
V_s	50	ml	Volume de la solution de minéralisation	Données EMD	8.208E-04	6.737E-07	0.04
F	20	-	Facteur de dilution	Données EMD	4.83E-03	2.333E-05	1.5
$X_{répétabilité}$	1	-	Répétabilité analytique	Données EMD	2.419E-02	5.852E-04	37.0
$X_{étalons}$	1		Solutions d'étalonnage	Données EMD	1.170E-02	1.369E-04	8.7
$X_{dérive}$	1	-	Dérive entre deux étalonnages	Données EMD	2.886E-02	8.329E-04	52.7
β_{reg}	556.88	ng/l	Linéarité	Données EMD	1.220E-03	1.488E-06	0.1
A_{tot}	-	-	Surface du filtre exposé	-	-	-	-
A_{part}	-	-	Surface de la partie digérée du filtre	-	-	-	-
$X_{sélectivité}$	1	-	Influence de la sélectivité de la méthode (interférents)	Données EMD	Négligeable	-	-

m_a (ng)	556.88
------------	--------

Somme	1.580E-03
Incrtitude-type (%)	4.0
Incrtitude-type (ng)	22.1
U (k=2) (ng)	44.3

Calcul d'incertitude sur la concentration de Ni

$$C_a = \frac{m_a - \bar{m}_{La}}{V} \times \frac{1}{\frac{R_{ra}}{100}}$$

Avec : $V = \varphi \times t$

Grandeur d'entrée X_i du modèle mathématique	Valeur de X_i	Unité de X_i	Contributions à $u(X_i)$	Source	$u(X_i)$	Coefficient de sensibilité $ C_i $	$ u(X_i) \cdot C_i $	$ u(X_i) \cdot C_i ^2$	Contribution à l'incertitude-type (en %)
m_a	556.88	ng	Masse	Tableau masse	22.139 ng	5.875E-03	1.301E-01	1.692E-02	18.1
$\bar{m}_{La}$	18.32	ng	Filtres vierges	Données EMD	5.36 ng	5.875E-03	3.148E-02	9.910E-04	1.1
R_{ra}	99.6	%	Taux de récupération	Données EMD	6.77 %	3.177E-02	2.151E-01	4.625E-02	49.5
φ	0.01621	m ³ /min	Débit de prélèvement	Données EMD	8.7534E-04 m ³ /min	3.16	1.709E-01	2.919E-02	31.3
t	10543	min	Temps de prélèvement	Données EMD	Négligeable		-	-	-

$C_a(\text{ng/m}^3)$ 3.16

Somme	0.0933
$U(k=2) (\text{ng/m}^3)$	0.611
$U(k=2) (\%)$	19.3

Annexe C

Bibliographie

- [1] Projet de recommandations concernant la stratégie de mesure (évaluation préliminaire et surveillance) des métaux lourds (As, Cd, Ni, Pb) et HAP (B[a]P principalement) dans l'air ambiant – LCSQA – 2008
- [2] Prélèvement et analyse des métaux dans les particules en suspension dans l'air ambiant – Partie 2 - LCSQA - 2008