

Traçabilité des mesurages effectués dans le cadre de la surveillance de la Qualité de l'Air

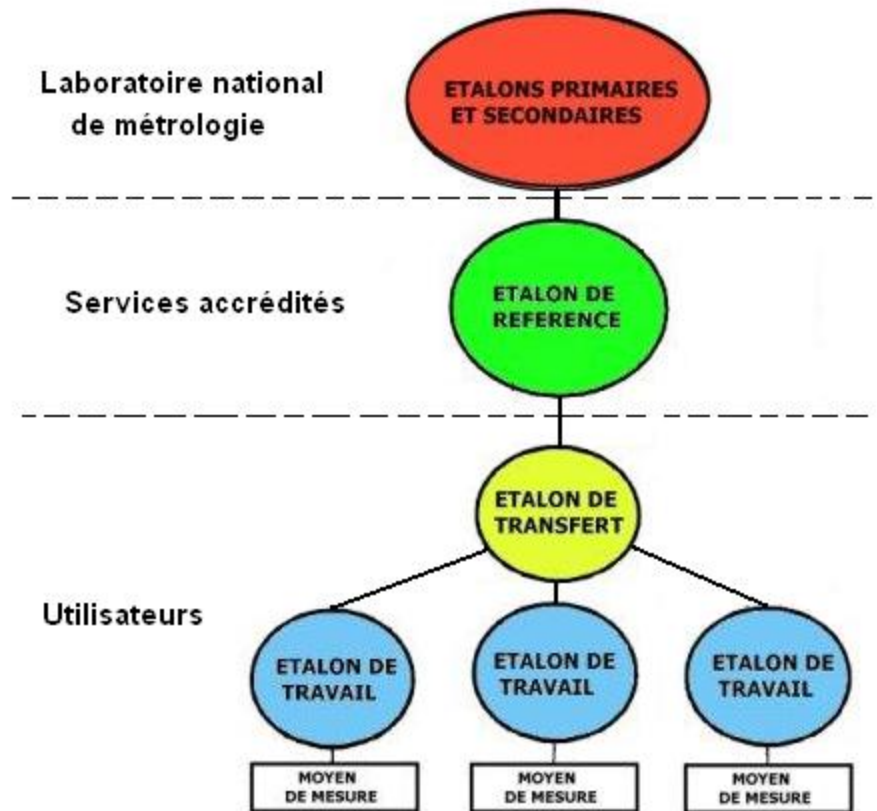
Plan de l'exposé

1. Introduction
2. Contextes réglementaire & normatif
3. Traçabilité appliquée à la qualité de l'air
4. Conclusion

Qu'est-ce que la traçabilité?

Sur le plan métrologique, la **Traçabilité** est la propriété d'un résultat de mesure selon laquelle ce résultat peut être relié à une référence par l'intermédiaire d'une chaîne ininterrompue et documentée d'étalonnages dont chacun contribue à l'incertitude de mesure (cf. Guide ISO/CEI 99 (2007) « Vocabulaire international de métrologie - Concepts fondamentaux et généraux et termes associés (VIM) »)

- Traçabilité « métrologique » !
- Structure « pyramidale » (de la référence nationale - donc internationale - vers l'utilisateur)
- La traçabilité d'un mesurage est assurée par l'étalonnage de l'équipement utilisé et l'ensemble des enregistrements relatifs à cet étalonnage
- Aide dans le cadre de la vérification et de la validation



Pourquoi de la traçabilité en qualité de l'air?

- Respect de la réglementation et de la normalisation;
- Maîtrise de la démarche qualité (fiabilité des données, amélioration des façons de travailler...);
- Clarification des rôles.

↪ Gage de confiance !

↪ dépassement du simple cadre « métrologique »

Quels référentiels?

- Directive européenne 2008/50/CE (21/05/08) concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe
- *Directive européenne 2004/107/CE (15/12/04) concernant l'arsenic, le cadmium, le mercure, le nickel et les HAP dans l'air ambiant*
- NF EN ISO/CEI 17025 (Septembre 2005) « Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais »
- Fascicules de documentation AFNOR FD X43-070 (Avril 2007) « Qualité de l'air - Guide pratique pour l'estimation de l'incertitude de mesure des concentrations en polluants dans l'air ambiant »

La Directive n°2008/50/CE: Ce qui est explicite (1)

→ un cahier des charges précis sur le plan technique:

Polluant	Norme EN correspondante	Valeur de référence ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Période de référence	Objectifs de qualité des données		
				Incertitude (%)		Saisie minimale de données (%)
SO ₂	EN 14212	350	1 h	15	25	90
		125	24 h			
		20	1 an			
NO/NO ₂ /NO _x	EN 14211	200 (en NO ₂)	1 h	15	30	90/75
		40 (en NO ₂)	1 an			
		30 (en NO _x)	1 an			
		Pas pour NO	1 h			
O ₃	EN 14625	120	8 h	15	30	90/75
CO	EN 14626	10 mg/m ³	8 h	15	25	90
C ₆ H ₆	EN 14662 (parties 1,2 & 3)	5	1 an	25	30	90
PM ₁₀	EN 12341	50	24 h	25	50	90
		40	1 an			
PM _{2.5}	EN 14907	25	1 an	25	50	90
Pb	EN 14902	0,5	1 an	25	90	14
As, Cd, Ni		6 / 5 / 20 (ng/m ³)	1 an	40		
B(a)P	EN 15549	1 ng/m ³	1 an	50		

Dispositif National de Surveillance de la Qualité de l'Air



La Directive n°2008/50/CE : Ce qui est explicite (2)

→ en ce qui concerne l'incertitude:

Annexe I (Objectifs de qualité des données) - point A (Objectifs de qualité des données pour l'évaluation de la qualité de l'air ambiant):

3 textes de référence pour l'évaluation de l'incertitude:

↳ Norme NF ENV 13005 (Août 1999) « Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure - GUM »

↳ Norme NF ISO 5725 (Décembre 1994) « Application de la statistique - Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure - Parties 1, 2, 3, 4 & 6 »

↳ Rapport européen CR 14377 (2002) « Qualité de l'air — approche de l'estimation de l'incertitude pour les méthodes de référence de mesure de l'air ambiant »

→ en ce qui concerne la traçabilité:

Annexe I (Objectifs de qualité des données) - point C (Assurance de la qualité pour l'évaluation de la qualité de l'air ambiant: validation des données):

« Pour garantir l'exactitude des mesures et le respect des objectifs de qualité des données..., les autorités et organismes compétents... veillent à ce que toutes les mesures effectuées aux fins de l'évaluation de la qualité de l'air ambiant... soient **traçables** conformément aux exigences énoncées dans le § 5.6.2.2 de la norme ISO/IEC 17025 (2005) »

+ système QA/QC pour les appareils et la collecte & communication des données

⇒ « Toutes les données communiquées... sont réputées **valables** »

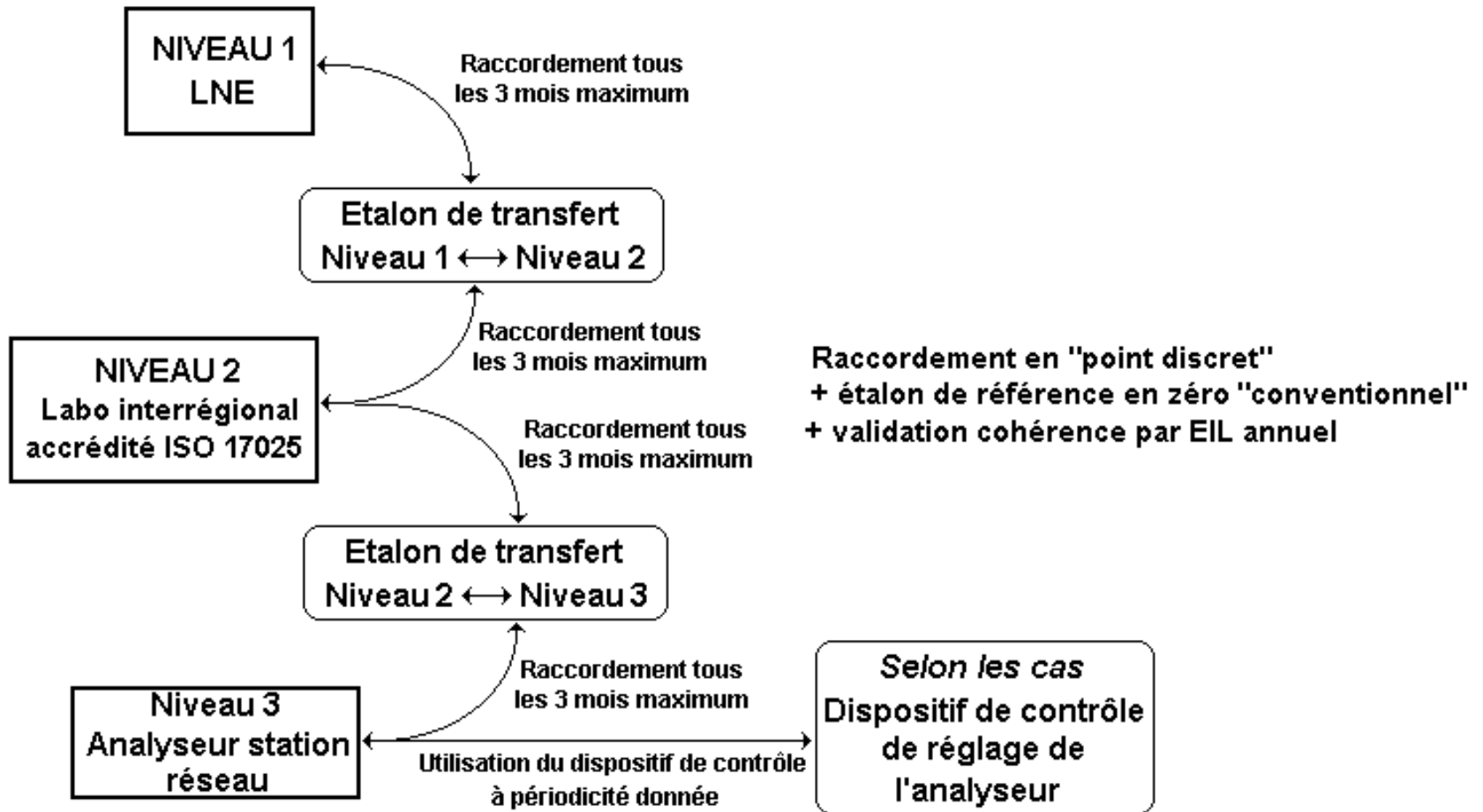
Exigences & recommandations de l'ISO 17025 (§ 5.6.2.2)?

- **Champ d'application: équipement de mesure utilisé**
- **Exigence d'évaluation de l'incertitude sur les essais (« mesurages »)**
 - ↳ Assurance de la traçabilité des mesurages par rapport au système SI (⇒ développement d'étalons de référence nationaux)
 - ↳ Recours à des organismes « capables de démontrer leur compétence et leur aptitude en matière de mesurage et de traçabilité » (sous entendu « accrédités ISO 17025 »)
 - ↳ Exigences sur les certificats d'étalonnage
 - ↳ Assurance de la traçabilité ne se limitant pas au contexte national
 - ↳ importance de la participation aux EIL internationaux / travaux du BIPM

➤ Traçabilités « métrologique » et documentaire!

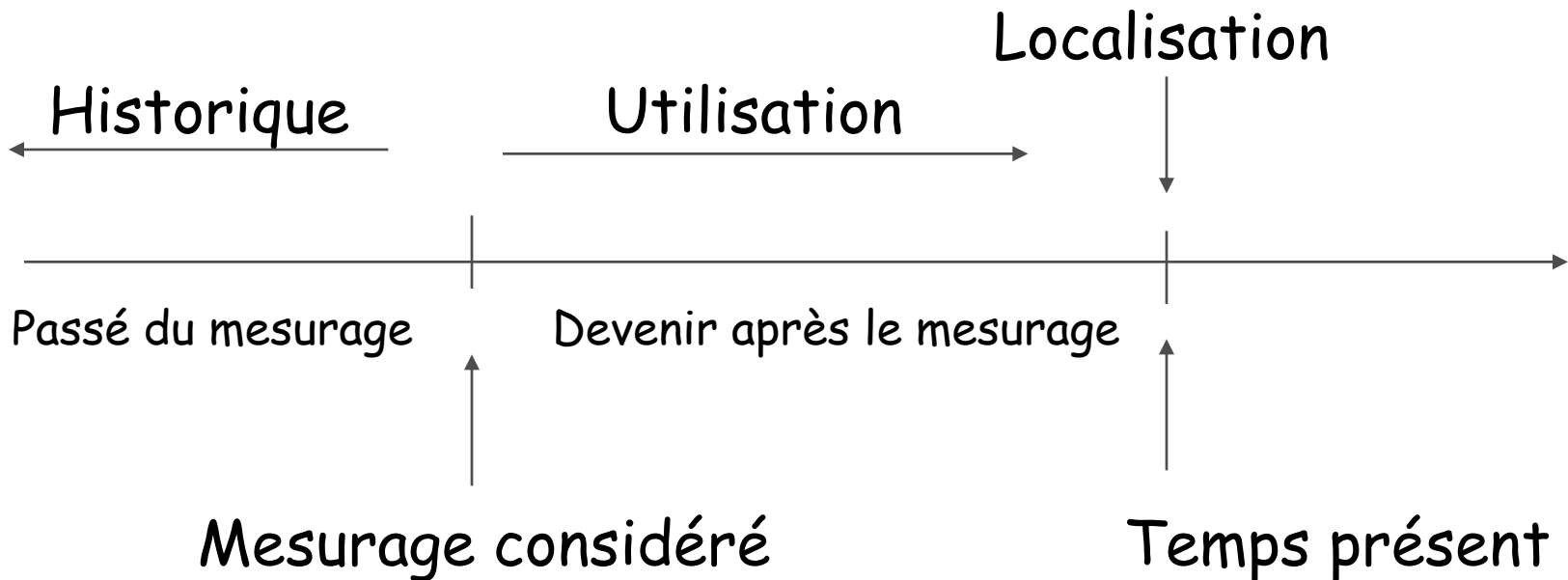
Application en mesure de la qualité de l'air

Illustration de la traçabilité métrologique avec la chaîne nationale d'étalonnage



Plus pragmatiquement...

Aptitude à retrouver l'historique, l'utilisation ou la localisation d'une information au moyen d'identifications enregistrées



Les objectifs de la traçabilité en QA

- Objectifs de maîtrise et d'amélioration des processus
- Objectifs économiques:
 - réduction des coûts en cas de TNC,
 - rationalisation des processus,
 - optimisation de la gestion des stocks,
 - vecteur de communication
- Objectif de sécurité / santé publique
 - déclenchement d'alerte justifié
- Objectif juridique:
 - preuve en cas de litige

Le minimum vital...

Où? (Caractéristiques du site: nom, coordonnées, critères de choix de site, environnement macro-micro local...)

Quand?
(Période de mesure)

de

Quoi et comment?
(Polluant(s), n° de série d'appareil...)



Comment?
(caractéristiques chaîne de transmission + traitement des données)

Par qui?
(Intervenants aux différents postes)

NB: un tel « besoin d'informations » est stipulé dans les Directives ...

Différentes formes de traçabilité

■ Traçabilité ascendante (fournisseur)

- ✓ Nature du produit entrant
- ✓ Nom & adresse fournisseur
- ✓ Date de réception/validation
- ✓ Quantité & référence

■ Traçabilité descendante (client)

- ✓ Caractéristiques client (nom, adresse, contact...)
- ✓ Cahier des charges (contrat, convention, bon de commande...)

■ Traçabilité interne (processus)

- ✓ Identification de série de mesurages sur une durée définie
- ✓ Caractéristiques de la série (QQQCP)
- ✓ Lien avec des relevés techniques annexes (météo par ex.)

Les apports de la traçabilité

- **Fiabilité:** c'est la confiance (donnée en interne et en externe) que l'on peut avoir dans les résultats d'une recherche d'information; elle met en évidence une défaillance d'enregistrement
- **Rapidité:** c'est le temps de réponse à une recherche d'information (exemple: 2 à 4 h max)
- **Précision:** Ciblage facile des TNC + aide à l'analyse des causes
- **Cohérence:** preuve de l'adéquation du système par rapport aux objectifs, gage de compréhension, possibilité d'adaptation à de nouvelles activités

Conclusion

La traçabilité doit être

- utile (répondre à un besoin)
- utilisable (être adaptée au métier)
- utilisée (être appropriée par le personnel)

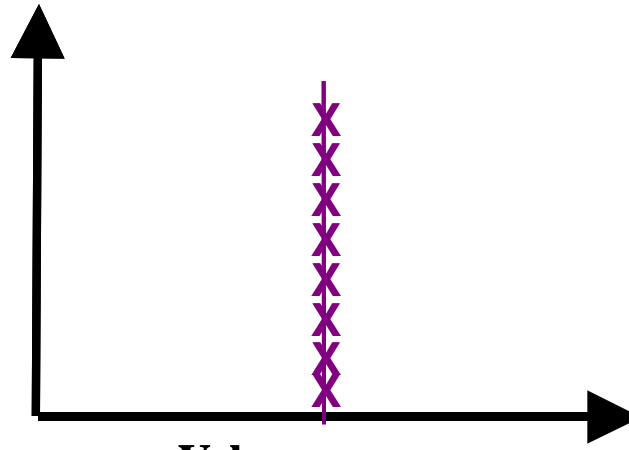
Présentation générale des guides d'estimation des incertitudes

Qu'est-ce qu'un résultat de mesure ?

Dans un monde idéal

...

Concentration en CO (mg/m³)

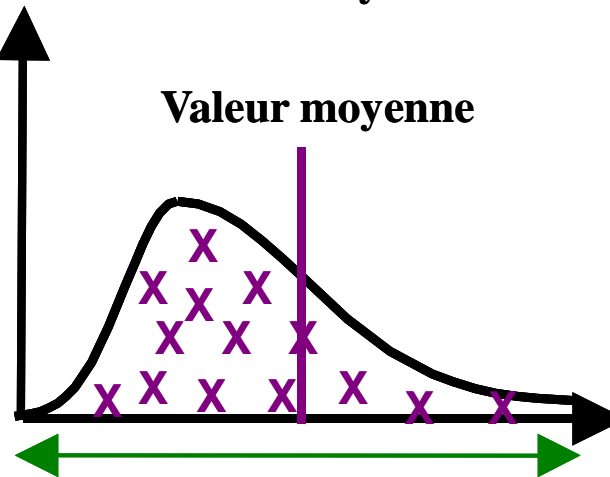


Valeur moyenne

Répétitions d'analyse

En réalité, nous obtenons...

Concentration en CO (mg/m³)



Valeur moyenne

Incertitudes

Répétitions d'analyse

Concept d'incertitude

- Les résultats de mesure ne sont jamais certains !
- Pour quantifier le doute que l'on a sur un résultat, on utilise un indicateur appelé "incertitude"
- La définition du terme incertitude fait l'objet d'un consensus international :
 - ✓ *Paramètre non négatif qui caractérise la dispersion des valeurs attribuées à un mesurande, à partir des informations utilisées*

Pourquoi estimer les incertitudes ?

- **Estimer les incertitudes, c'est :**
 - ✓ **Avoir une appréciation de la fiabilité et de la qualité de l'information que les AASQA utilisent et diffusent auprès du grand public**
 - ✓ **Pouvoir répondre aux exigences des directives européennes**
 - ✓ **Pouvoir répondre aux exigences des nouvelles normes européennes**

- Depuis 2005, rédaction de guides pour l'estimation des incertitudes sur les mesures effectuées dans l'air ambiant
 - ✓ Pour harmoniser les différentes pratiques d'estimation des incertitudes mises en œuvre par les AASQA
 - ✓ Pour répondre aux exigences des directives européennes
 - ✓ Pour expliciter certains points des normes européennes
- Publication de ces guides sous forme de fascicules de documentation à l'AFNOR (Caractère officiel)

Création d'un GT « Incertitudes »

- GT « Incertitudes » constitué dès janvier 2005
 - ✓ Animation : T. Macé (LCSQA)
 - ✓ Secrétariat : T. Macé / C. Raventos (LCSQA)
 - ✓ 11 AASQA : C. Marzolf/ A. Fromage-Mariette (AIR LR), D. Durant (ESPOL), D. Loré (ATMO Rhône-Alpes), C. Debert (AIRPARIF), S. Lucas (ATMO PC), A. Bouchain (ASQAB), M. Bobbia (AIR NORMAND), F. Marty (AIRFOBEP), M. Charuel (AIR PL), A. Tristram/Y. Sander (ASPA), M. Duval (AIR APS)
 - ✓ LCSQA (C. Raventos, L. Chiappini, E. Léoz, J. Poulleau, F. Mathé, H. Plaisance, L. Alleman, N. Locoge, B. Lalère, C. Sutour, G. Labarraque, M.C. Schbath)

- Avis et commentaires des participants du GT « Incertitudes »
- Expérience pratique des réseaux : adéquation de la théorie à la pratique
- Visites en AASQA
 - ✓ Exploitation des données métrologiques pour le calcul d'incertitudes
 - ✓ Fourniture de jeux de données : utilisation pour les exemples numériques des guides (NO/NO_x, O₃, tubes passifs « Benzène » et tubes passifs « NO₂ »)

Guide en 8 parties (1)

- 1^{ère} partie : Généralités sur les incertitudes ⇒ *Fascicule de documentation publié en avril 2007 par l'AFNOR (X43-070-1) et envoyé aux AASQA*
- 2^{ème} partie : Estimation des incertitudes sur les mesurages automatiques de SO_2 , NO , NO_x , NO_2 , O_3 et CO réalisés sur site ⇒ *Fascicule de documentation publié en avril 2007 par l'AFNOR (X43-070-2) et envoyé aux AASQA*

Guide en 8 parties (2)

- 3^{ème} partie : Estimation des incertitudes sur les mesurages de benzène réalisés sur site par tube à diffusion suivis d'une désorption thermique et d'une analyse chromatographique en phase gazeuse ⇒ *en cours de publication par l'AFNOR*
- 4^{ème} partie : Estimation des incertitudes sur les mesurages de dioxyde d'azote réalisés sur site par tube à diffusion suivis d'une analyse spectrophotométrique en laboratoire ⇒ *Fascicule de documentation publié en juillet 2008 par l'AFNOR (X43-070-4)*

Guide en 8 parties (3)

- 5^{ème} partie : Estimation des incertitudes sur les concentrations massiques de particules mesurées en automatique ⇒ *en cours de rédaction*
- 6^{ème} partie : Estimation des incertitudes sur les mesurages de benzène réalisés sur site par pompage suivis d'une désorption thermique et d'une analyse chromatographique en phase gazeuse ⇒ *en cours de publication par l'AFNOR*

Guide en 8 parties (4)

- 7^{ème} partie : Estimation des incertitudes sur les mesurages de B[a]P réalisés sur site dans l'air ambiant
⇒ *en cours de rédaction*
- 8^{ème} partie : Estimation des incertitudes sur les mesurages de plomb, de cadmium, d'arsenic et de nickel réalisés sur site dans l'air ambiant ⇒ *en cours de rédaction*

Elaboration d'un guide

- Rédaction initiale par le LCSQA
- Examen des projets lors de réunions internes (LCSQA)
- Envoi aux AASQA membres du GT « Incertitudes » pour avis et commentaires
- Examen et échanges lors de réunions du GT « Incertitudes »
- Modification sur la base des échanges
- Publication au niveau du LCSQA
- Fascicule de documentation AFNOR



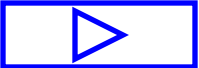

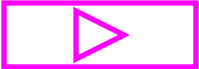

■ Partie 1 :

- ✓ Définitions
- ✓ Description de la méthode d'évaluation des incertitudes (GUM)

■ Partie 2 :

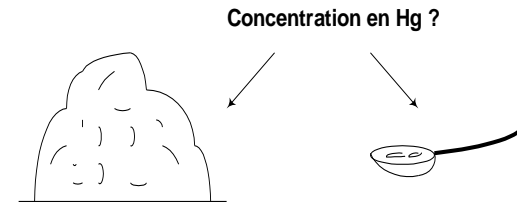
- ✓ Application aux mesurages automatiques de SO_2 , NO , NO_x , NO_2 , O_3 et CO dans l'air ambiant

Méthode d'estimation des incertitudes

- 1^{ère} étape : Calcul du résultat de mesure
 - ✓ Définition du mesurande 
 - ✓ Analyse du processus de mesure 
 - ✓ Ecriture du modèle mathématique décrivant le processus de mesure (Modélisation) 
- 2^{ème} étape : Calcul des incertitudes-types sur les grandeurs d'entrée du modèle 
- 3^{ème} étape : Propagation des incertitudes 
- 4^{ème} étape : Expression du résultat de mesure et de son incertitude élargie 

1^{ère} étape : Définition du mesurande

- Définition du mesurande : Etablir clairement et sans ambiguïté ce qui va être mesuré



- Exemple

Quel polluant ?
 CO , SO_2 ...



Quelle concentration ?
 g/m^3 , mg/m^3 ...

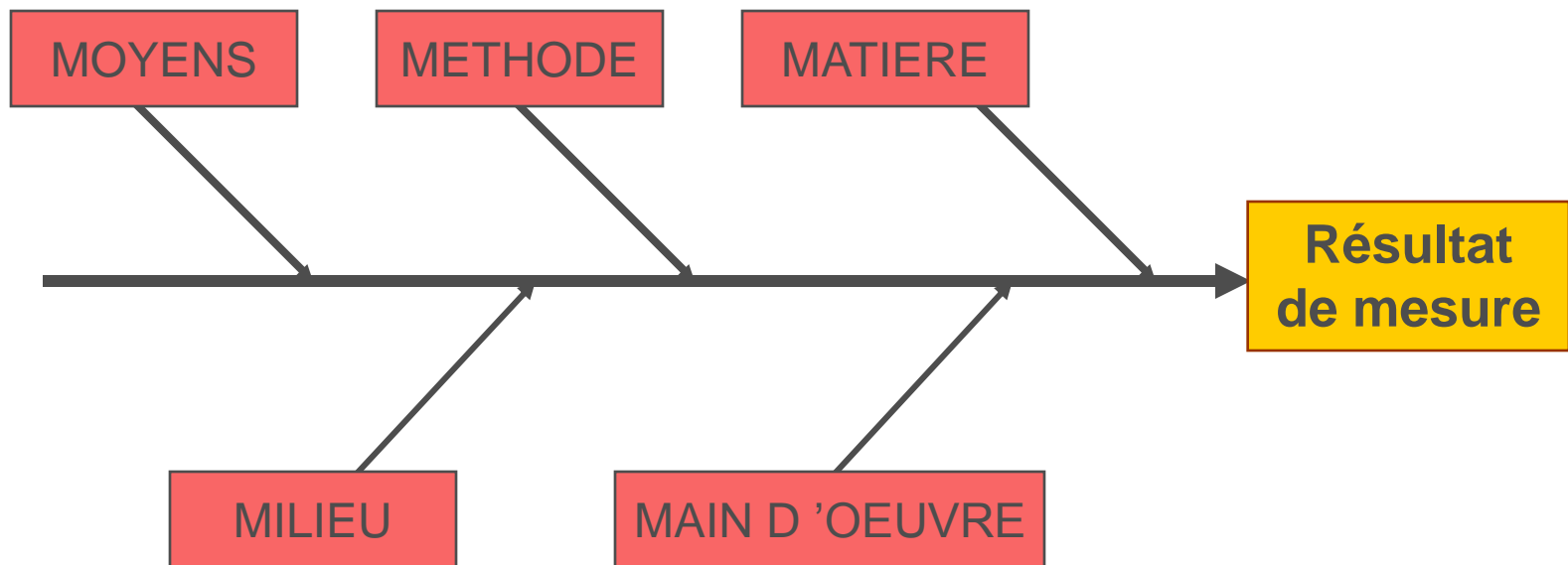
Valeurs instantanées ?
Moyennes horaires,
journalières... ?

■ Analyse du processus de mesure

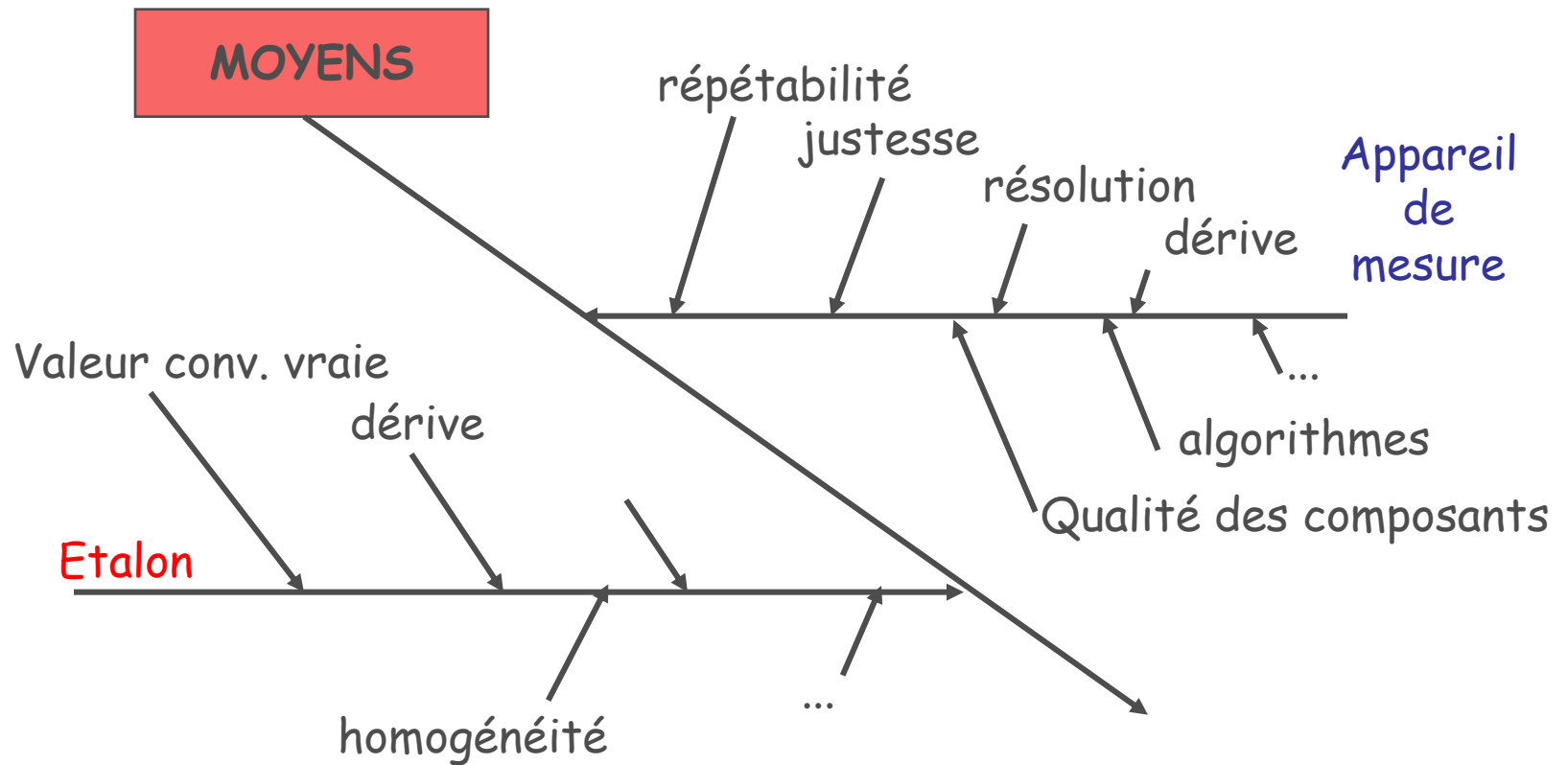
- ✓ Identifier les facteurs qui influencent le résultat de mesure (causes d'erreurs)
- ✓ En dresser une liste aussi exhaustive que possible :
 - pour les maîtriser
 - pour en diminuer les effets :
 - soit par application de correction
 - soit par répétition des mesures et calcul de moyennes arithmétiques de séries d'observations

⇒ *Technique des "5 M"*

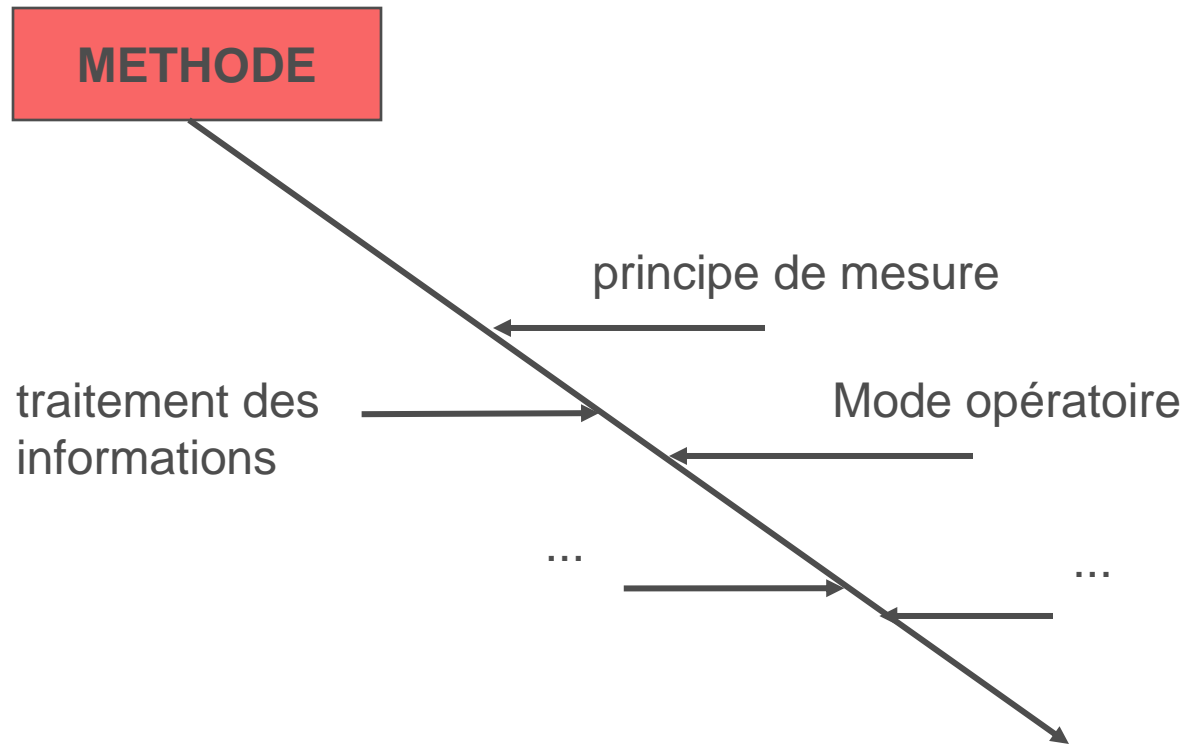
1^{ère} étape : Méthode des 5M



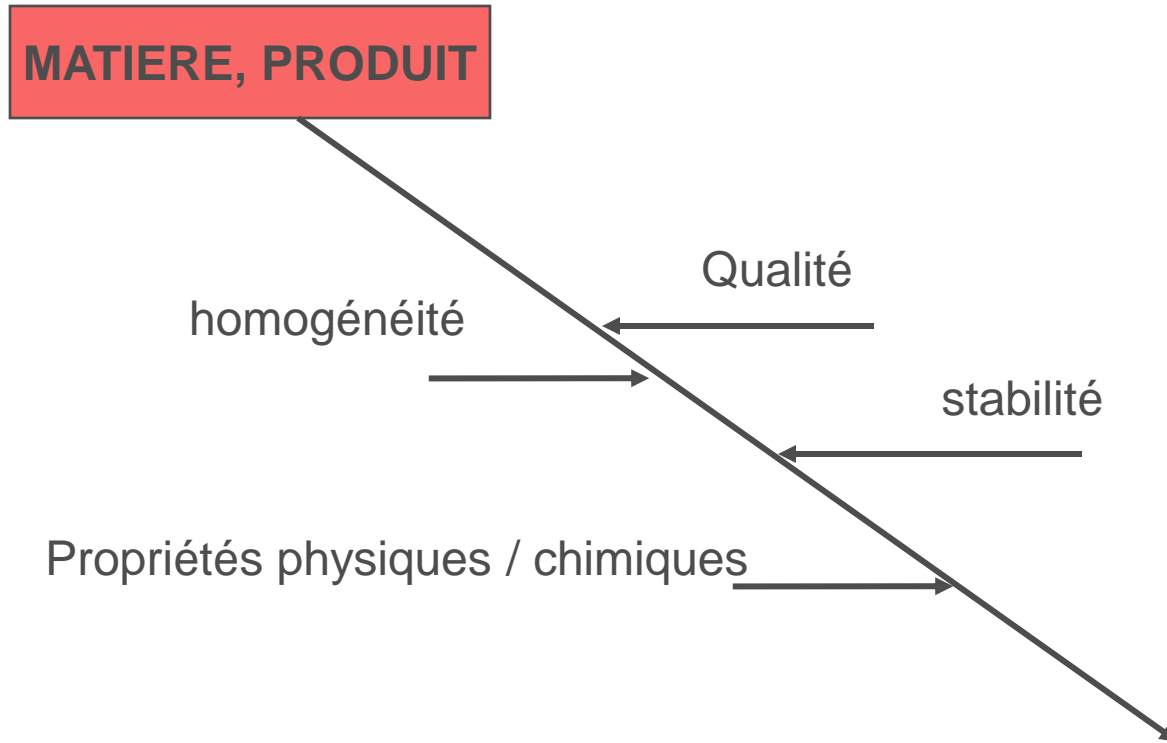
1^{ère} étape : Méthode des 5M - Les moyens



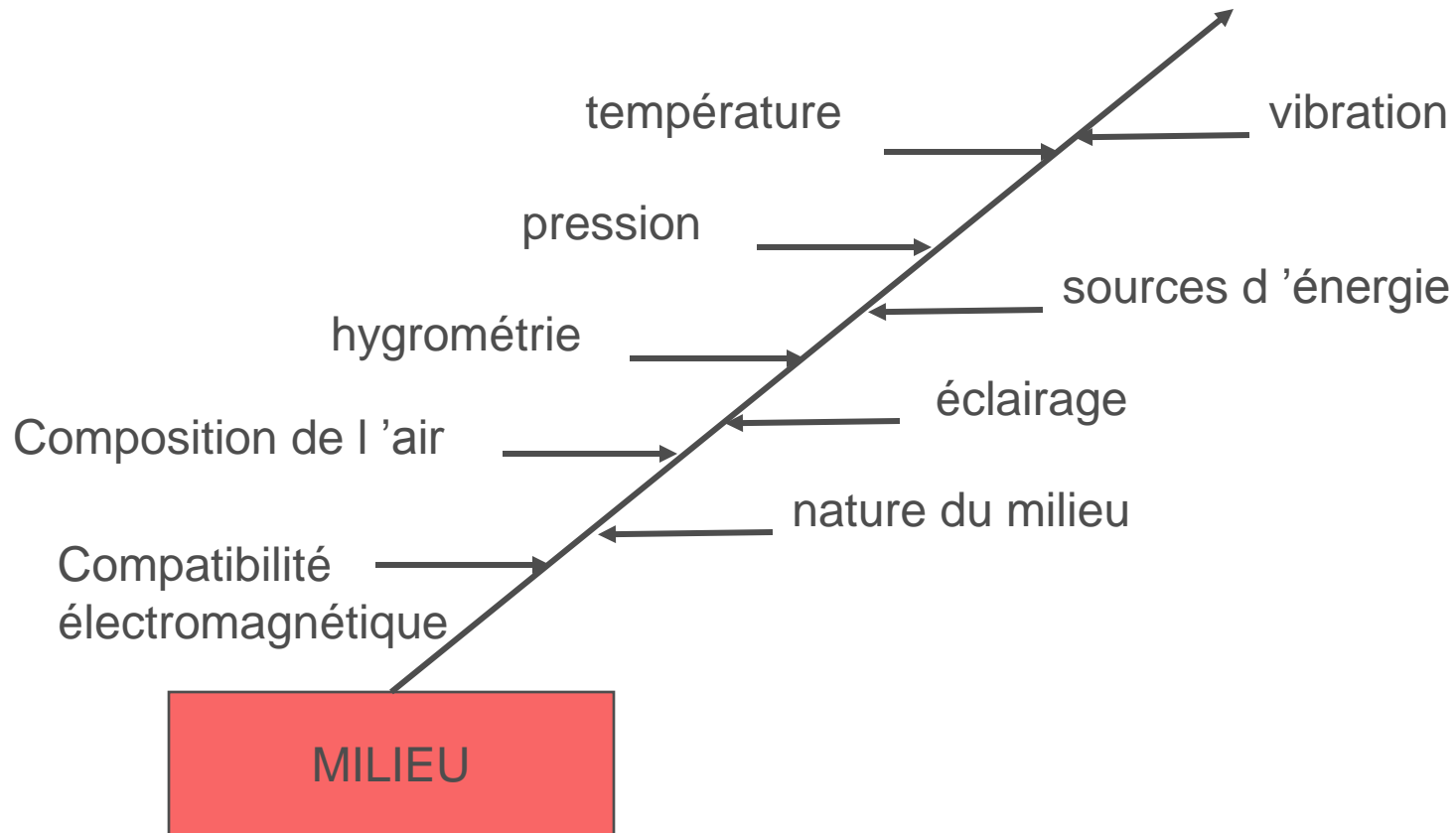
1^{ère} étape : Méthode des 5M - La méthode



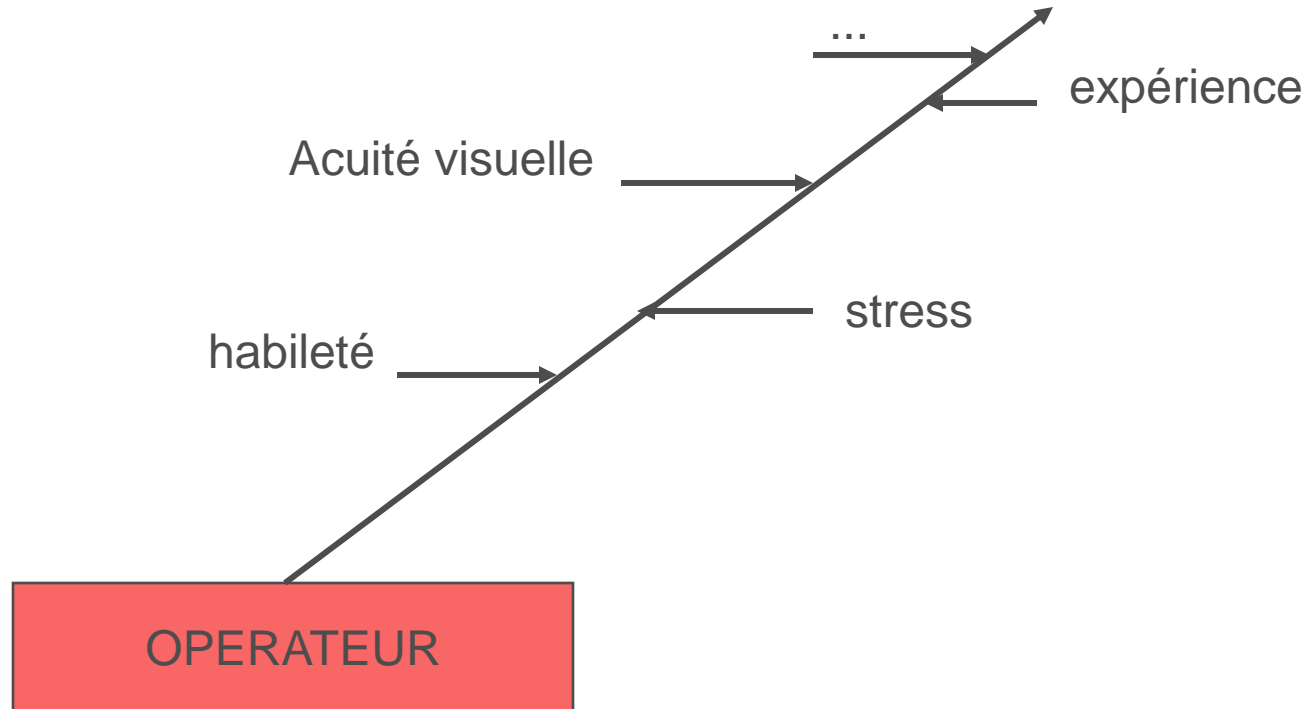
1^{ère} étape : Méthode des 5M - La matière



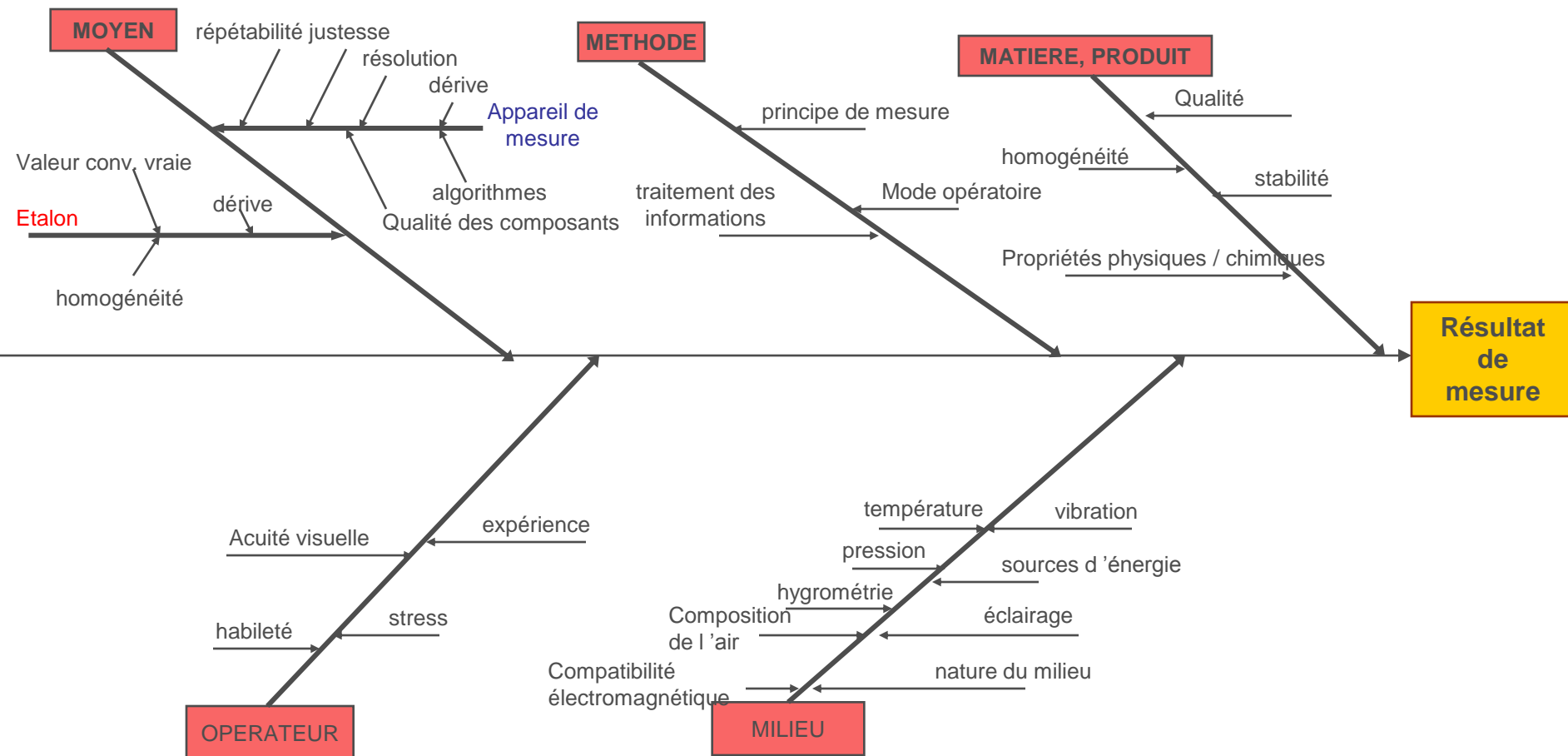
1^{ère} étape : Méthode des 5M - Le milieu



1^{ère} étape : Méthode des 5M - L'opérateur

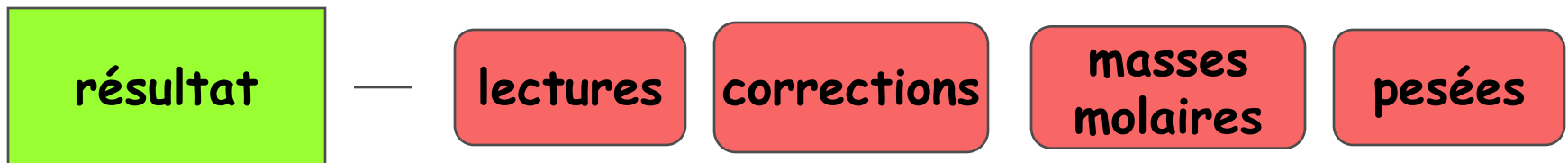


1ère étape : Méthode des 5M - Diagramme global



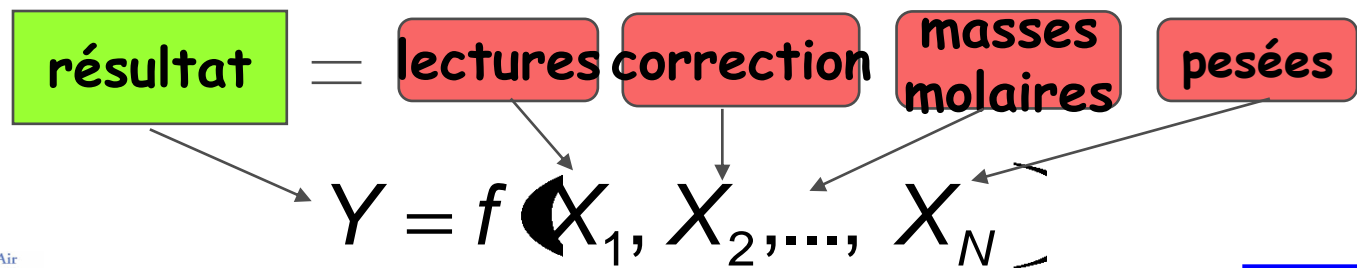
■ Modélisation du processus de mesure

- ✓ On écrit sous forme mathématique la façon dont on combine toutes les informations pour calculer le résultat



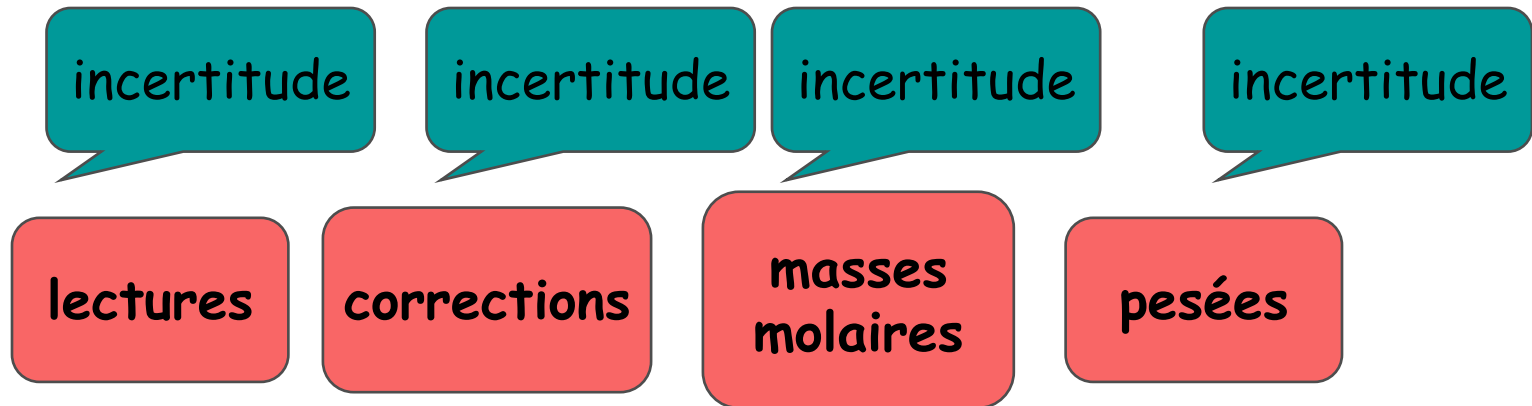
1^{ère} étape : Modélisation (2)

- Le modèle mathématique traduit la manière d'utiliser toutes les informations à notre disposition pour calculer le résultat de mesure
- Il doit refléter :
 - ✓ la définition du mesurande
 - ✓ la méthode d'analyse
 - ✓ le mode opératoire
- Le mesurande est déterminé à partir de grandeurs à travers une relation fonctionnelle



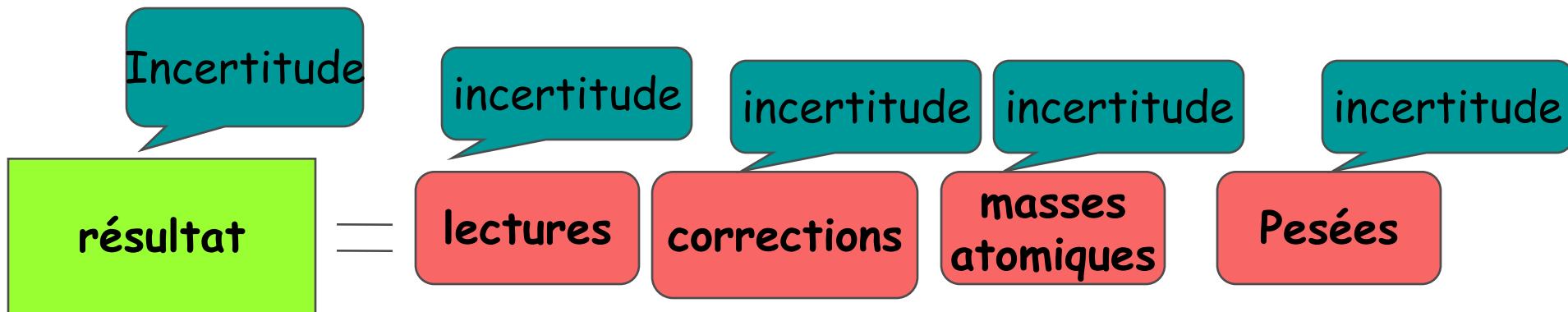
2^{ème} étape : Calcul des incertitudes-types

- Estimation des incertitudes-types sur les grandeurs d'entrée du modèle
 - Au moyen de techniques statistiques
 - Au moyen de connaissances acquises, de l'expérience

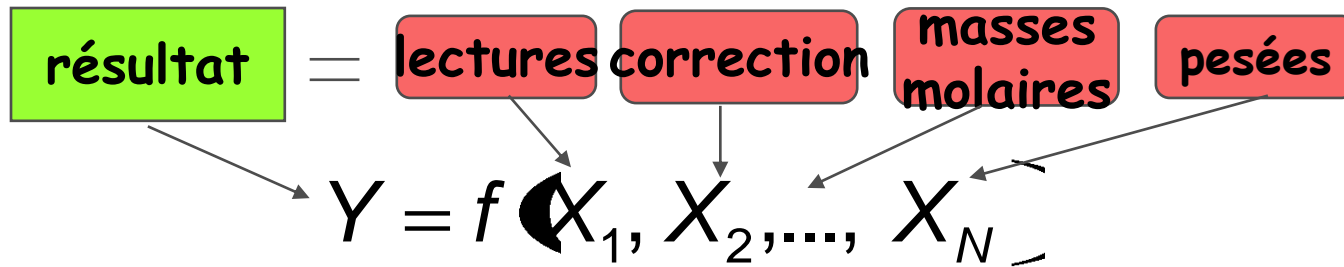


3^{ème} étape : Propagation des incertitudes (1)

- On "propage" les incertitudes sur les grandeurs d'entrées pour estimer l'incertitude sur le résultat de mesure



3^{ème} étape : Propagation des incertitudes (2)



■ Application de la loi de propagation des incertitudes

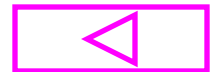
$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 \times u^2(x_i) + 2 \times \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} \times \frac{\partial f}{\partial x_j} \times u(x_i, x_j)$$

Incertitude-type composée

Coefficients de sensibilité

Incertitudes-types

Covariances



4^{ème} étape : Expression du résultat de mesure

- Expression de l'incertitude sous forme d'une incertitude élargie

$$U = k \times u_c \psi$$

Diagram illustrating the components of the expanded uncertainty expression $U = k \times u_c \psi$:

- U : Incertitude élargie
- k : Facteur d'élargissement
- u_c : Incertitude-type composée
- ψ : Coefficient de couverture

Objectifs recherchés et difficultés rencontrées

- Harmonisation des méthodes de mesure mises en œuvre et des calculs d'incertitude (estimation des incertitudes-types)
 - ✓ Application numérique : donner un ordre d'idée des valeurs d'incertitude
 - ✓ Déterminer les sources d'incertitude prépondérantes (trouver des pistes afin de les diminuer)

- Difficultés
 - ✓ Par exemple se procurer l'ensemble des données des différents sources d'incertitudes
 - Solutions : s'appuyer sur les pratiques des AASQA, sur des expérimentations d'autres organismes, sur la littérature...

Le guide est un outil :

- ✓ Pratique,
- ✓ Complémentaire aux normes,
- ✓ Evolutif : la démarche doit être revue et alimentée régulièrement avec l'expérience acquise pour être pertinente.

**Evaluation de l'ensemble des sources
d'incertitude
dans le cas des mesures automatiques
Cas de l'ozone**

Définition du mesurande

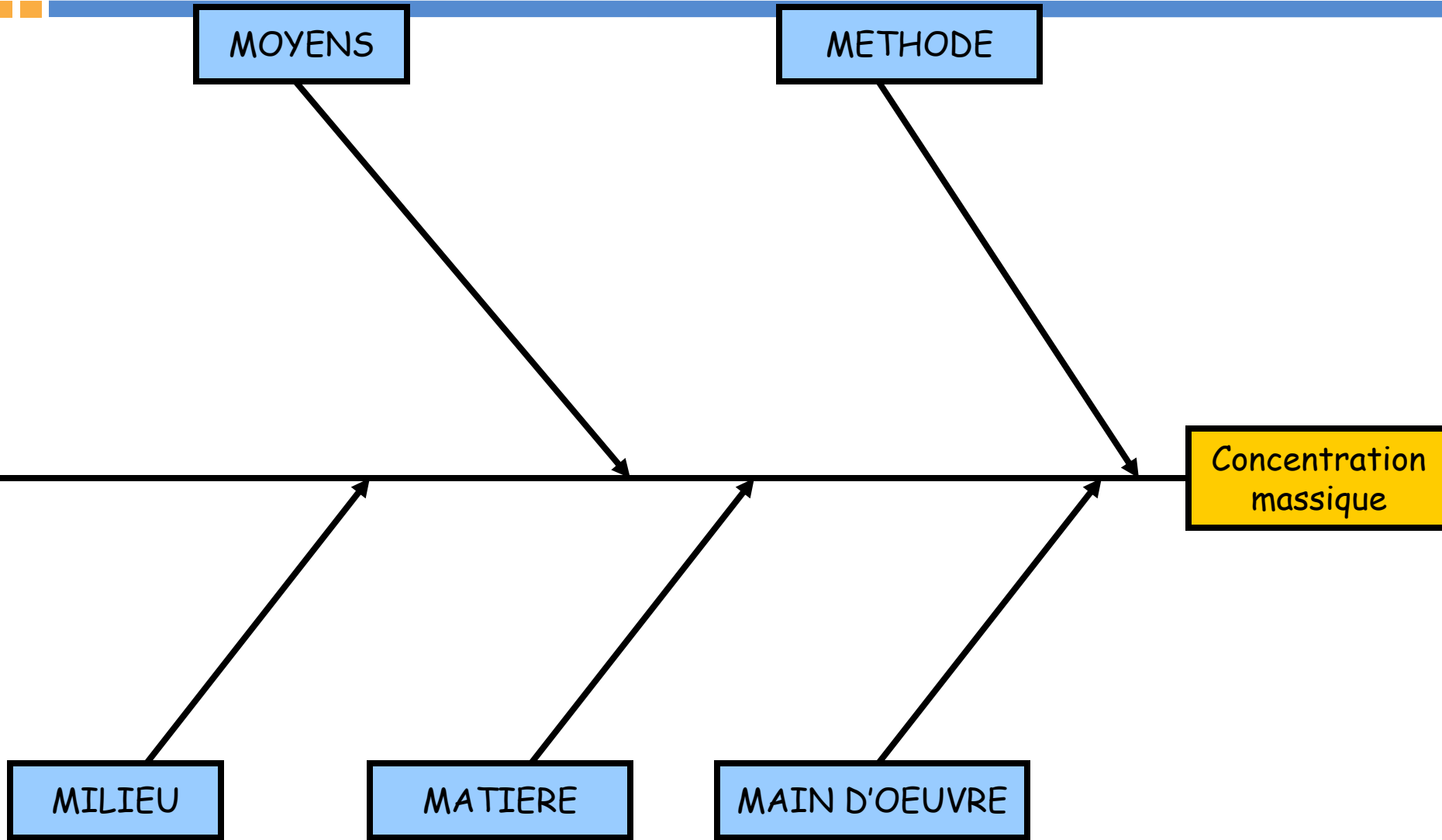
- Concentration massique d'ozone déterminée sur tout site de l'AASQA avec les analyseurs de son parc, en tête de ligne de prélèvement, intégrée sur un pas de temps quart-horaire en tenant compte de :
 - ✓ la conversion des valeurs analogiques en valeurs numériques
 - ✓ l'application du facteur de conversion (nmol/mol en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) et de l'arrondi
 - ✓ la transmission des données au poste central
 - ✓ la gamme de mesure couramment utilisée (0-500 nmol/mol)

Description de la méthode de mesure

- Principe de mesure : absorption UV
- Réglage périodique des analyseurs automatiques au zéro et au point d'échelle
- Après réglage, connection des analyseurs automatiques sur l'air ambiant en utilisant une ligne de prélèvement
- Mesure en continu des concentrations en ozone présent dans l'air ambiant = lectures instantanées fournies par les analyseurs automatiques
- Calcul de la moyenne, conversion en concentration massique et arrondissement au niveau de la centrale d'acquisition

⇒ **Obtention du mesurande**

Recherche des causes d'erreurs (1)



■ Moyens

- ✓ Ligne de prélèvement et filtre
 - Pertes dans la ligne de prélèvement
 - Absorption, adsorption ou transformations/réactions
 - Pas de correction de la concentration, mais pris en compte en termes d'incertitudes

- ✓ Analyseur
 - Caractéristiques métrologiques (linéarité, dérive, répétabilité...)
 - Ecart éventuel entre l'indication de l'analyseur selon que le gaz est injecté à l'entrée "mesure" (port d'échantillonnage, voie d'échantillonnage) ou à l'entrée "gaz pour étalonnage" (entrée "zéro", entrée "étalon" ou "span"), si utilisées pour le réglage de l'analyseur

■ Moyens (suite)

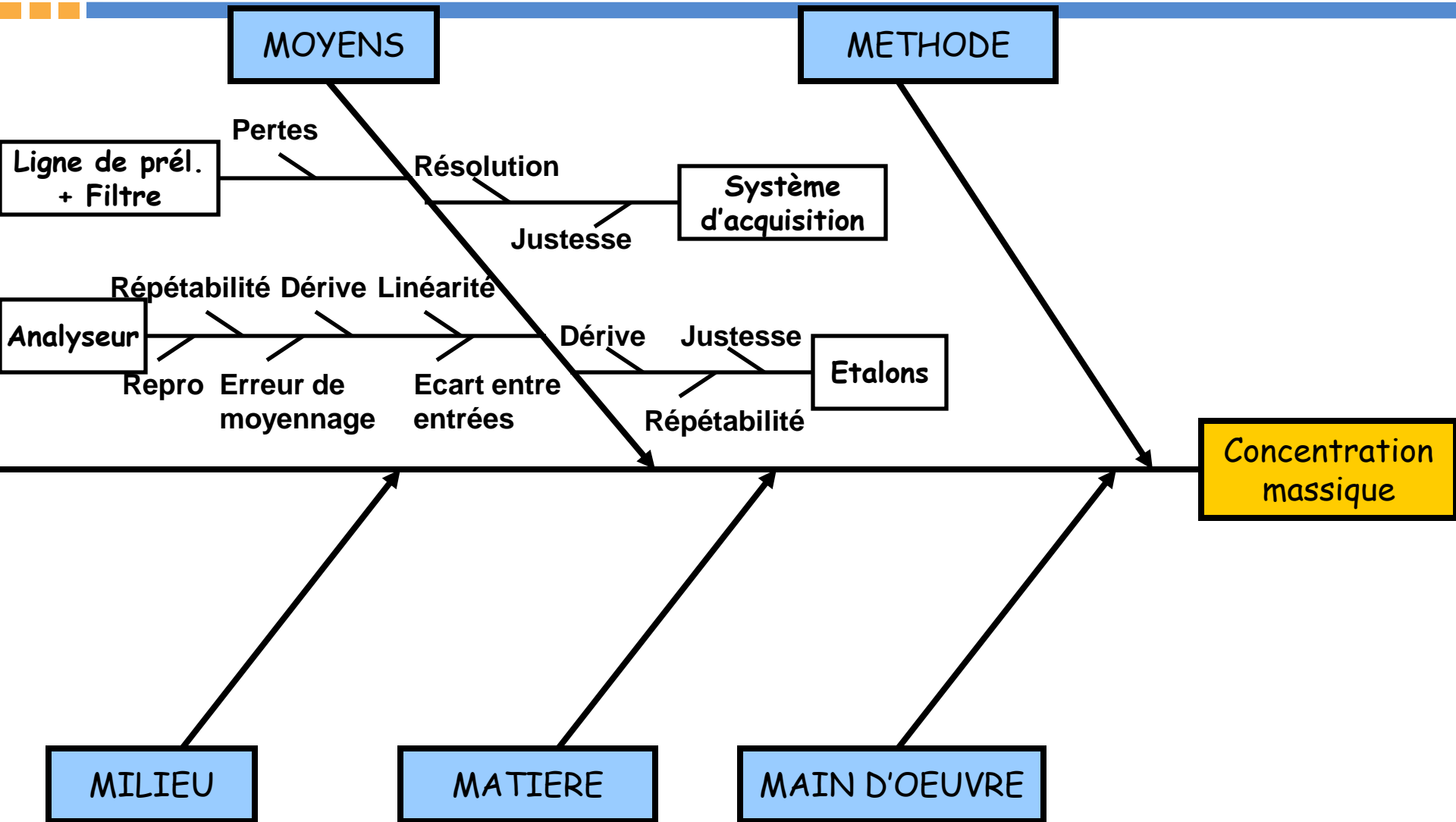
✓ Etalons

- Justesse, répétabilité et dérive

✓ Système d'acquisition et la chaîne de transmission

- Transmission de la concentration mesurée à un système d'acquisition pouvant être équipé d'une carte convertisseur analogique/digital
- Résolution et justesse

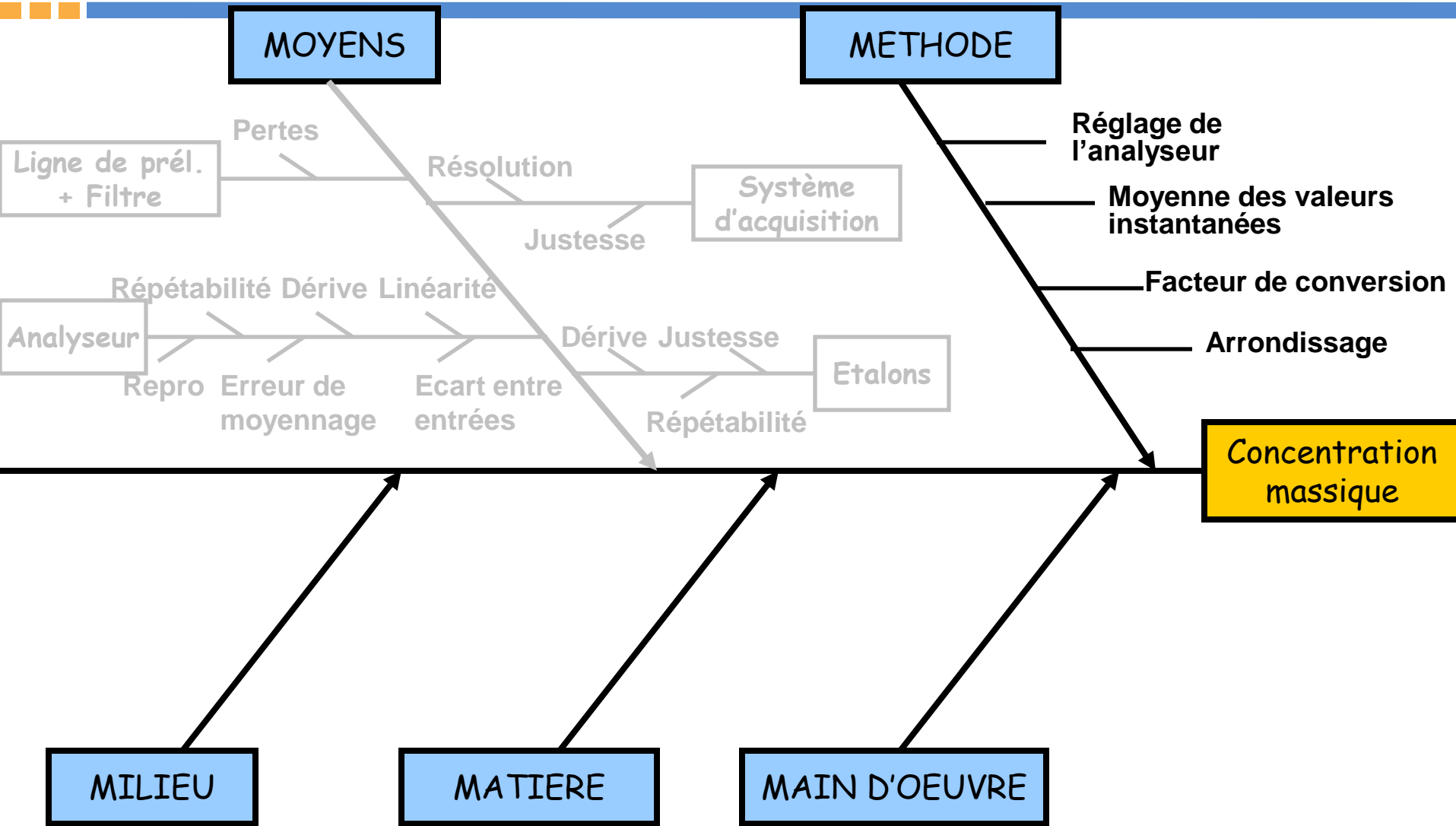
Recherche des causes d'erreurs (4)



■ Méthode de mesure

- ✓ Réglage de l'analyseur en 2 points (à zéro et au point échelle)
- ✓ Calcul de la moyenne des valeurs instantanées des concentrations volumiques
- ✓ Conversion des concentrations volumiques en concentrations massiques (nmol/mol en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et $\mu\text{mol}/\text{mol}$ en mg/m^3)
- ✓ Arrondissement des concentrations massiques

Recherche des causes d'erreurs (6)

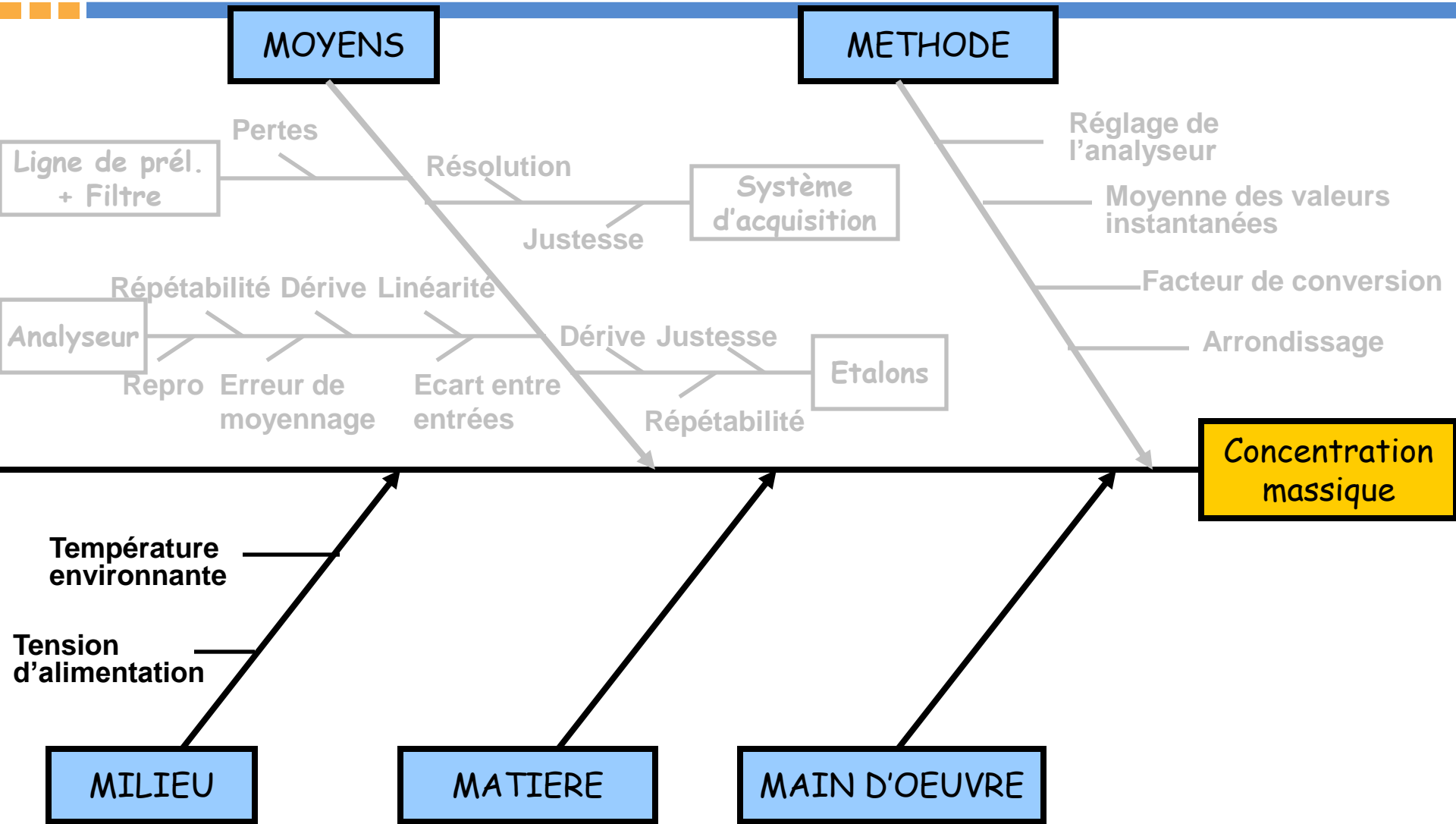


■ Milieu

- ✓ Prendre en compte les conditions environnementales :
 - Tension d'alimentation
 - Température environnante (dans la station)

⇒ Influence sur la réponse de l'appareil si elles varient au cours de la période de mesure et prennent des valeurs différentes de celles qu'elles avaient lors du réglage de l'analyseur

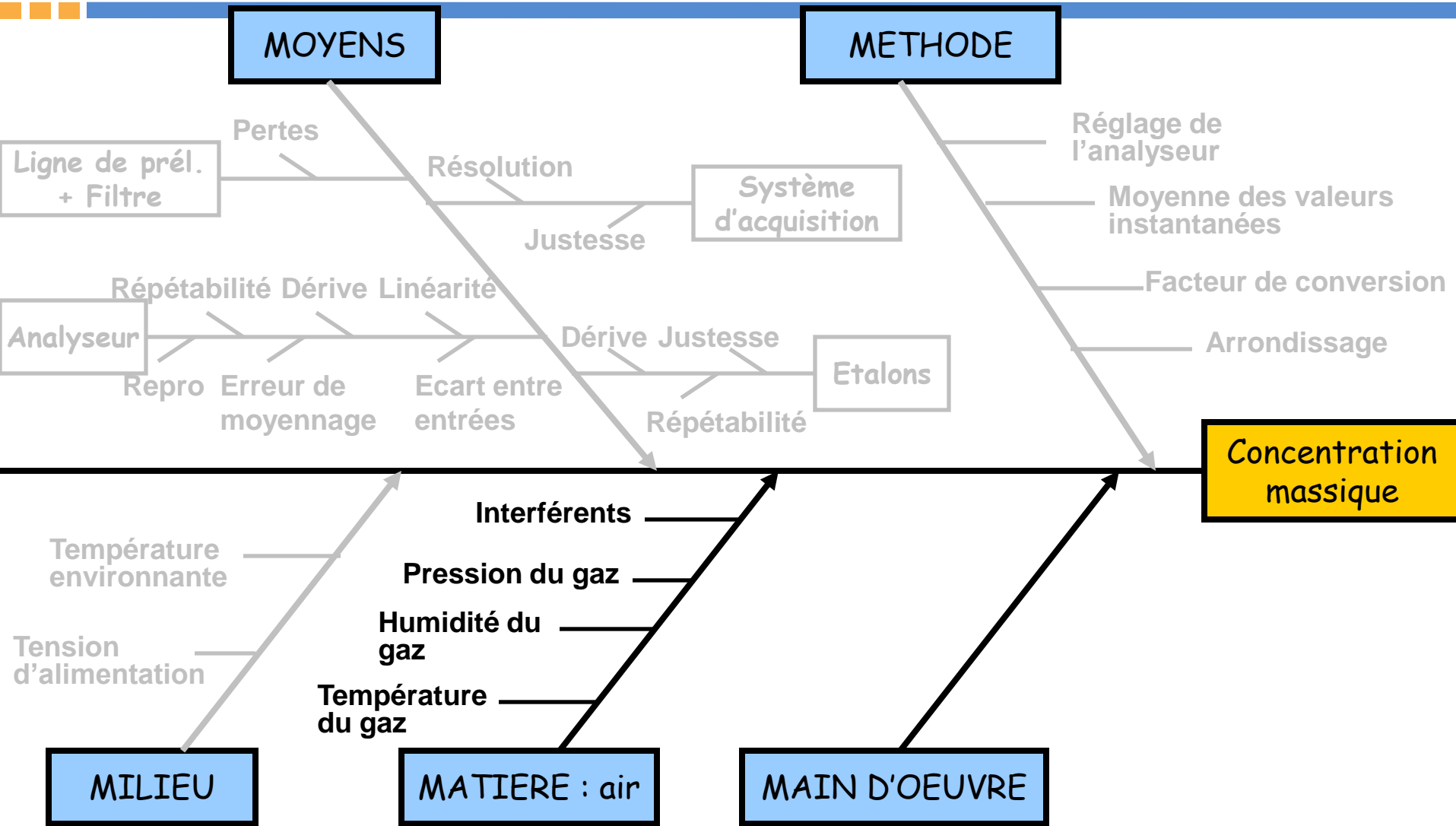
Recherche des causes d'erreurs (6)



■ Matière : air ambiant

- ✓ Composition de l'air et de ses caractéristiques physico-chimiques
 - Interférents chimiques spécifiques à l'ozone (toluène, xylène)
 - Grandeurs d'influence physiques :
 - la température du gaz
 - la pression du gaz
 - l'humidité du gaz

Recherche des causes d'erreurs (8)

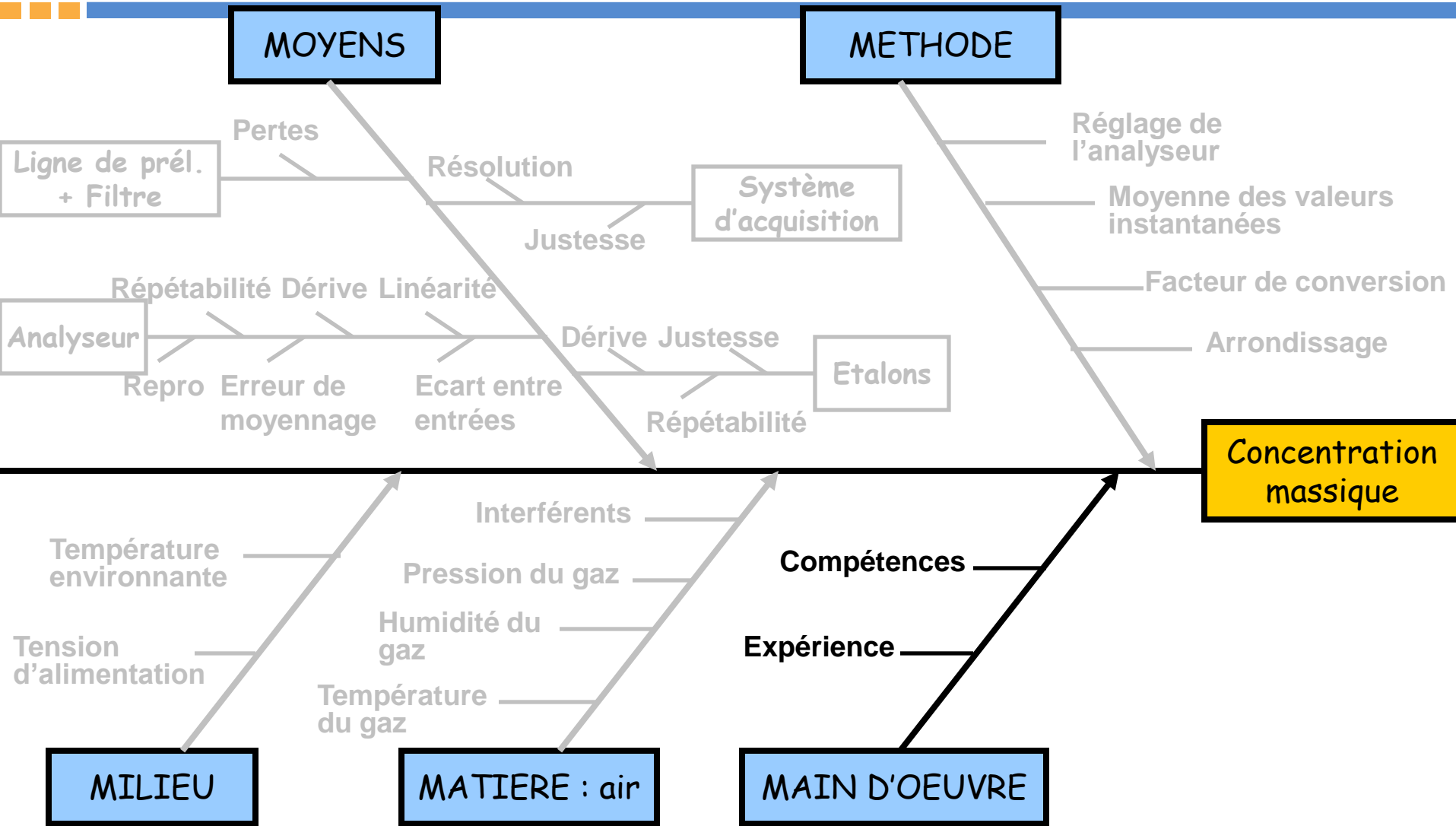


■ Main d'œuvre

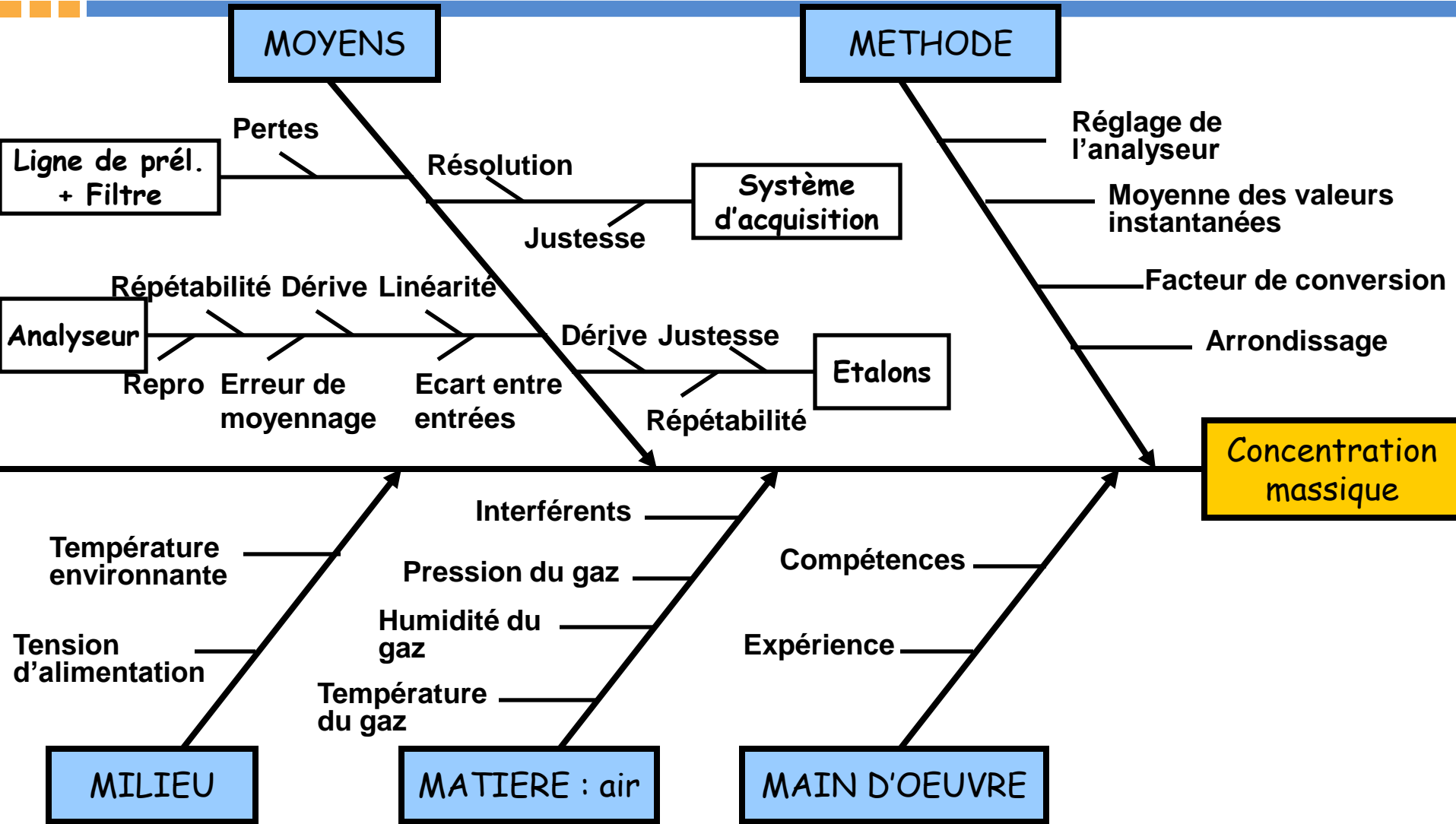
- ✓ Influence de l'opérateur sur le réglage de l'analyseur (expérience, maintenance, respect des procédures...)

⇒ Prise en compte partiellement si essais menés en AASQA pour déterminer certaines caractéristiques de performance (essais de dérivation, de reproductibilité...)

Recherche des causes d'erreurs (10)



Recherche des causes d'erreurs (11)



Modèles mathématiques

- Mesurande : Concentration massique notée $C_{\text{Mass},QH}$
- Modèles mathématiques

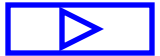
Facteur de conversion \Rightarrow

$$C_{\text{Mass},QH} = C_{\text{Vol},QH} \times F_{\text{Conversion}}$$

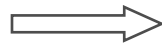
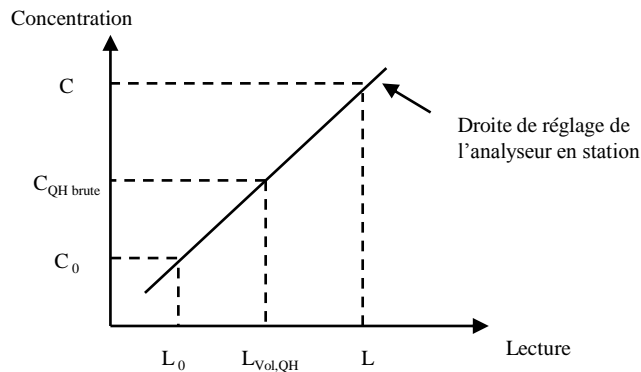


Diagramme des 5M \Rightarrow

$$C_{\text{Vol},QH} = C_{QH \text{ brute}} + \sum \text{Corrections}$$



$$\sum \text{Corrections} = C_{\text{Analyseur}} + C_{\text{Ligne de prélèvement}} + C_{\text{Système d'acquisition}} + C_{\text{Milieu}} + C_{\text{Matière}}$$



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



- D'après le modèle mathématique

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

- Application de la loi de propagation de l'incertitude

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

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

Incertitude sur C_{QH} brute - Application à O_3

$\frac{\partial C_{QH\ brute}}{\partial C_0} = \frac{\partial C_{QH\ brute}}{\partial L_0} = \frac{L - L_{Vol,QH}}{L}$	$\frac{\partial C_{QH\ brute}}{\partial C} = \frac{\partial C_{QH\ brute}}{\partial L} = \frac{L_{Vol,QH}}{L}$	$\frac{\partial C_{QH\ brute}}{\partial L_{Vol,QH}} = 1$
--	--	--

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

↓

**(Incertitude +
dérive) étalon**

Répét. au point de mesure

↓

Répét. étalon

↓

**(Incertitude +
dérive) étalon**

Répét. étalon

Sources:
 essais utilisateur
 CE niveau 2
 Postulat national

■ Incertitude sur le gaz de point échelle (C)

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

Certificat
d'étalonnage

- ✓ Erreur maximale tolérée choisie par l'utilisateur : ex 3 % de C

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

- ✓ Valeur fixée sur la base des résultats des essais effectués par l'utilisateur (moyenne des écarts ou écart maximum entre deux résultats d'étalonnage consécutifs)

Composante souvent négligeable
(faibles valeurs de dérive)

Incertitude sur C_{QH} brute - Gaz d'étalonnage (2)

- Application numérique : Incertitude sur le gaz de point échelle (C)
 - ✓ Incertitude d'étalonnage : 2,2 à 2,7 %
 - ✓ Incertitude de dérive : EMT de 4%

$$u(C) = \sqrt{\left(\frac{2,7}{2}\right)^2 + \left(\frac{4}{3}\right)^2} = 1,9\%$$

■ Incertitude sur le gaz zéro (C_0)

$$u(C_0) = \sqrt{\left(\frac{U(\text{Etalon})}{2}\right)^2 + (U_D)^2}$$

Certificat d'étalonnage, constat de vérification ou postulat national

Pour gaz de zéro de pureté $\geq 99,9997\%$

- Concentration en polluant considérée comme nulle
- u calculée avec une loi uniforme de demi-étendue de 1 nmol/mol pour O_3 , SO_2 et NO/NO_x et de 0,1 $\mu\text{mol/mol}$ pour CO

- ✓ Erreur maximale tolérée choisie par l'utilisateur
- ✓ Valeur fixée sur la base des résultats des essais effectués par l'utilisateur (moyenne des écarts ou écart maximum entre deux résultats d'étalonnage consécutifs)

Composante négligeable (faibles valeurs de dérive)

Incertitude sur C_{QH} brute - Lectures (1)

- Incertitude sur la lecture du gaz zéro (L_0)

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

- Incertitude sur la lecture du gaz de point échelle (L)

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

- Si écart-type de répétabilité < incertitude-type liée à la résolution, prendre écart-type de résolution

$$u(L_0) = \left(\frac{Rés}{2\sqrt{3}} \right) \quad \text{ou} \quad u(L) = \left(\frac{Rés}{2\sqrt{3}} \right)$$

- Incertitude sur la lecture du gaz du point de mesure ($L_{Vol,QH}$)

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

- Si écart-type de répétabilité < incertitude-type liée à la résolution, prendre écart-type de résolution

$$u(L_{Vol,QH}) = \left(\frac{Rés}{2\sqrt{3}} \right)$$

Incertitude sur C_{QH} brute - Lectures (3)

Incertitude-type due au réglage

Calcul de la répétabilité des lectures à zéro et au point échelle (L et L_0)

Injection d'ozone avec une KTGPT (lors d'une TPG)

Analyseur 1	
L_0	L (100 ppb)
0.1	100
1.4	103
0.6	102
1.3	101
0.7	100
1.1	101
0.5	101
0.4	103
1.2	102
0.6	100

$u(L_0)$ et $u(L)$ **0.43** **1.16**

	L (100 ppb)
Analyseur 1	100
	103
	102
	101
	100
	101
	101
	103
	102
	104
Analyseur 2	101
	103
	100
	101
	101
	99
	103
	98
	100
	102
Analyseur 3	99
	100
	102
	101
	98
	103
	101
	102
	98
	103

$u(L_{vol,QH})$ **1.639**

Incertitude sur C_{QH} brute - Récapitulatif

Récapitulatif des éléments nécessaires et de leur source pour l'estimation des incertitudes types sur la droite de réglage

Caractéristique métrologique ou paramètre d'influence	Éléments nécessaires pour l'évaluation de l'incertitude-type	Source de l'estimation des éléments
Gaz pour étalonnage	Incertitude des gaz pour étalonnage Dérive de la concentration du gaz pour étalonnage	Certificat d'étalonnage Constat de vérification 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



■ D'après le modèle mathématique

$$C_{Vol,QH} = f(C_{QH,brute}, \sum Corrections)$$

■ Application de la loi de propagation de l'incertitude

$$\begin{aligned} u^2(C_{Vol,QH}) = & \left(\frac{\partial C_{Vol,QH}}{\partial C_{QH,brute}} \right)^2 \times u^2(C_{QH,brute}) + \left(\frac{\partial C_{Vol,QH}}{\partial C_{Analyseur}} \right)^2 \times u^2(C_{Analyseur}) \\ & + \left(\frac{\partial C_{Vol,QH}}{\partial C_{Ligne\ de\ pr\ e\ l\ e\ v\ e\ m\ e\ n\ t}} \right)^2 \times u^2(C_{Ligne\ de\ pr\ e\ l\ e\ v\ e\ m\ e\ n\ t}) \\ & + \left(\frac{\partial C_{Vol,QH}}{\partial C_{Syst\ e\ m\ e\ d'acq\ uis\ i\ t\ i\ o\ n}} \right)^2 \times u^2(C_{Syst\ e\ m\ e\ d'acq\ uis\ i\ t\ i\ o\ n}) \\ & + \left(\frac{\partial C_{Vol,QH}}{\partial C_{Milieu}} \right)^2 \times u^2(C_{Milieu}) + \left(\frac{\partial C_{Vol,QH}}{\partial C_{Mati\ e\ r\ e}} \right)^2 \times u^2(C_{Mati\ e\ r\ e}) \end{aligned}$$

- Application de la loi de propagation de l'incertitude
 - ✓ Après simplification des coefficients de sensibilité

$$u^2(C_{Vol,QH}) = u^2(C_{QH\text{ brute}}) + u^2(C_{Analyseur}) + u^2(C_{Ligne\ de\ pr\grave{e}l\grave{e}vement}) \\ + u^2(C_{Syst\grave{e}me\ d'acquisition}) + u^2(C_{Milieu}) + u^2(C_{Mati\grave{e}re})$$

Incertitude sur $C_{vol,QH}$ (3)

Ce qui donne:

$$u^2(C_{Vol,QH}) = u^2(C_{QH\text{ brute}}) + u^2(C_{\text{Linéarité}}) + u^2(C_{\text{Entrées Mesurage/Gaz pour étalonnage}}) + u^2(C_{\text{Dérive}}) + u^2(C_{\text{Reproductibilité sur site}}) + u^2(C_{\text{Moyennage}})$$

Méthode
(droite de réglage)

Analyseur

(caractéristiques de performance)

$$+ u^2(C_{\text{Température environnante}}) + u^2(C_{\text{Tension d'alimentation}})$$

Milieu

(conditions du site)

$$+ u^2(C_{\text{Pression du gaz}}) + u^2(C_{\text{Température du gaz}}) + u^2(C_{\text{Interferts}}) + u^2(C_{\text{Vapeur d'eau}})$$

Matière

$$+ u^2(C_{\text{Ligne de prélèvement}}) + u^2(C_{\text{Système d'acquisition}})$$

Moyen

(conditions d'exploitation)

Incertitude sur $C_{vol,QH}$ - Linéarité (1)

- Application de la loi de propagation de l'incertitude
 - ✓ Après simplification des coefficients de sensibilité

$$u^2(C_{Vol,QH}) = u^2(C_{QH\text{ brute}}) + u^2(C_{Analyseur}) + u^2(C_{Ligne\ de\ prélèvement}) \\ + u^2(C_{Système\ d'acquisition}) + u^2(C_{Milieu}) + u^2(C_{Matière})$$

Soit

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

Incertitude sur $C_{vol,QH}$ - Linéarité (2)

- Injection de mélanges gazeux à différentes concentrations après réglage de l'analyseur
- Prendre l'écart maximum relatif entre la teneur mesurée et la teneur de référence
 - ✓ Concentration mesurée proche de zéro

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

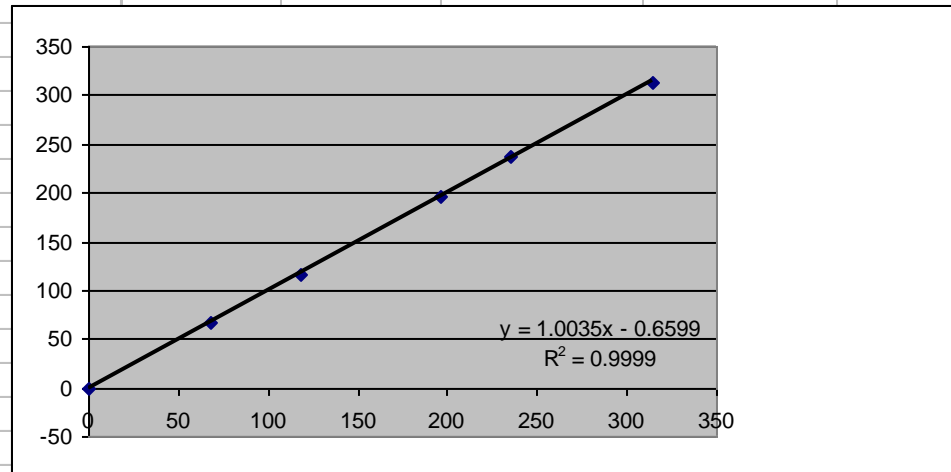
- ✓ Pour un autre niveau de concentration

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

Incertitude sur $C_{vol,QH}$ - Linéarité (3)

■ Application numérique

Injection de gaz de concentrations différentes				
C (ppb)	L (ppb)	Lmod	Ecart relatif (%)	Ecart relatif (%)
0.11	0.25	-0.55	-	-
68.5	67	68.08	-1.59	-2.19
117.6	116.5	117.35	-0.73	-0.94
196	196.5	196.03	0.24	0.26
235.2	237	235.36	0.70	0.77
314	313.5	314.44	-0.30	-0.16



Incertitude sur $C_{Vol,QH}$ - Dérive (1)

- Application de la loi de propagation de l'incertitude
 - ✓ Après simplification des coefficients de sensibilité

$$u^2(C_{Vol,QH}) = u^2(C_{QH\text{ brute}}) + u^2(C_{Analyseur}) + u^2(C_{Ligne\ de\ prélèvement}) \\ + u^2(C_{Système\ d'acquisition}) + u^2(C_{Milieu}) + u^2(C_{Matière})$$

Soit

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

Incertitude sur $C_{vol,QH}$ - Dérive (2)

- Estimation de la dérive sur site de l'analyseur (période de fonctionnement sans intervention d'au moins 3 mois)
 - ✓ A partir de « la dérive à long terme » déterminée lors de l'évaluation de l'analyseur conformément aux normes européennes
 - ✓ A partir de la dérive maximale ou la dérive moyenne observée par l'utilisateur entre deux réglages de l'appareil

- Essai sur site sur trois mois d'où dérive à long terme :
 - ✓ 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 période de fonctionnement d'au moins 3 mois
 - ✓ égale à l'écart de concentration mesuré entre le début et la fin de la période de fonctionnement sans intervention, si période plus courte spécifiée par le fabricant de l'appareil (opérations de maintenance pouvant inclure un réglage)

Incertitude sur $C_{Vol,QH}$ - Dérive (3)

- Dérive à zéro

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

- Dérive au point d'échelle

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

■ Application de la loi de propagation de l'incertitude

✓ Après simplification des coefficients de sensibilité

$$u^2(C_{Vol,QH}) = u^2(C_{QH\text{ brute}}) + u^2(C_{Analyseur}) + u^2(C_{Ligne\ de\ prélèvement}) \\ + u^2(C_{Système\ d'acquisition}) + u^2(C_{Milieu}) + u^2(C_{Matière})$$

Soit

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

- Mise en parallèle de 2 analyseurs identiques (même fabricant et même modèle)
 - ✓ pendant 3 mois
 - ✓ sur un même site
 - ✓ simultanément en des points équivalents
 - ✓ sans influence de la réponse de l'un sur la réponse de l'autre

⇒ *Evaluation d'un modèle d'analyseur*

- Mise en parallèle de 2 analyseurs identiques (suite)
 - ✓ Evaluer les écarts entre des appareils de même modèle soumis aux mêmes conditions d'environnement et de matrice
 - ✓ Quantifier les écarts de caractéristiques de performance entre deux appareils qui devraient avoir les mêmes performances
- Ecart éventuel entre les réponses des deux appareils en tests liés 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
 - ✓ D'où résultats en valeur absolue pouvant être très différents selon la typologie des sites (trafic, urbain, rural)

- Incertitude-type de reproductibilité sur site calculée à partir des écarts

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

- ✓ $D_{f,i}$ Ecart entre les réponses données par les 2 appareils dans l'air ambiant au $i^{\text{ème}}$ mesurage parallèle
- ✓ n Nombre de mesurages faits en parallèle
- ✓ \bar{L} Lecture moyenne durant l'essai sur site
- ✓ $C_{Vol,QH}$ Concentration volumique quart-horaire

■ Application de la loi de propagation de l'incertitude

✓ Après simplification des coefficients de sensibilité

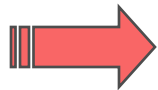
$$u^2(C_{Vol,QH}) = u^2(C_{QH\text{ brute}}) + u^2(C_{Analyseur}) + u^2(C_{Ligne\ de\ prélèvement}) \\ + u^2(C_{Système\ d'acquisition}) + u^2(C_{Milieu}) + u^2(C_{Matière})$$

Soit

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

- Evaluation en comparant la réponse lorsque le gaz pour étalonnage est injecté par l'une puis l'autre entrée
- Incertitude-type associée

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



A ne prendre en compte que si utilisation des 2 entrées

- Application de la loi de propagation de l'incertitude
 - ✓ Après simplification des coefficients de sensibilité

$$u^2(C_{Vol,QH}) = u^2(C_{QH\text{ brute}}) + u^2(C_{Analyseur}) + u^2(C_{Ligne\ de\ pr\grave{e}l\grave{e}vement}) \\ + u^2(C_{Syst\grave{e}me\ d'acquisition}) + u^2(C_{Milieu}) + u^2(C_{Mati\grave{e}re})$$

Soit

$$u^2(C_{Vol,QH}) = u^2(C_{QH\text{ brute}}) + u^2(C_{Lin\acute{e}arit\acute{e}}) + u^2(C_{D\acute{e}rive}) \\ + u^2(C_{Reproductibilit\acute{e}\ sur\ site}) \\ + u^2(C_{Entr\acute{e}es\ Mesurage/Gaz\ pour\ \acute{e}talonnage}) + u^2(C_{Moyennage}) \\ + u^2(C_{Ligne\ de\ pr\grave{e}l\grave{e}vement}) + u^2(C_{Syst\grave{e}me\ d'acquisition}) \\ + u^2(C_{Temp\acute{e}rature\ environnante}) + u^2(C_{Tension\ d'alimentation}) \\ + u^2(C_{Pression\ du\ gaz}) + u^2(C_{Temp\acute{e}rature\ du\ gaz}) \\ + u^2(C_{Ints}) + u^2(C_{Vapeur\ d'eau})$$

Incertitude sur $C_{vol,QH}$ - Erreur de moyennage (2)

- Objectif : évaluer l'incertitude de mesure lors de variations de concentration rapides
- Evaluation en comparant la réponse entre une injection à concentration constante ($\approx 80\%$ PE) et des injections alternatives de gaz zéro et de point échelle ($\approx 80\%$ PE) d'une durée 45s
- Incertitude-type associée

- ✓ Erreur de moyennage

$$E_{Moyennage} = \frac{C_{constante} - 2 \times C_{variable}}{C_{constante}} \times 100$$

- ✓ Incertitude-type associée

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

- Application de la loi de propagation de l'incertitude
 - ✓ Après simplification des coefficients de sensibilité

$$u^2(C_{Vol,QH}) = u^2(C_{QH\text{ brute}}) + u^2(C_{Analyseur}) + u^2(C_{Ligne\ de\ prélèvement}) \\ + u^2(C_{Système\ d'acquisition}) + u^2(C_{Milieu}) + u^2(C_{Matière})$$

Soit

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

Incertitude sur $C_{vol,QH}$ - Ligne de prélèvement (2)

■ Sources d'erreurs de mesure:

- ✓ Adsorption/pertes dans la ligne de prélèvement
- ✓ Adsorption au niveau du filtre d'entrée de l'analyseur
- ✓ Pertes de charge dans la ligne de prélèvement (voir influence de la pression)

■ Evaluation en utilisant les écarts max tolérés dans la norme (EMT respectivement de 2% et 3% de la concentration) ou à partir de résultats d'essais (écarts max E_{max})

■ Incertitude-type associée

$$u_{\text{Ligne de prélèvement}} \approx \frac{E_{max}}{\sqrt{3}} \quad \text{ou} \quad u_{\text{Ligne de prélèvement}} \approx \frac{EMT}{\sqrt{3}}$$

- Application de la loi de propagation de l'incertitude
 - ✓ Après simplification des coefficients de sensibilité

$$u^2(C_{Vol,QH}) = u^2(C_{QH\text{ brute}}) + u^2(C_{Analyseur}) + u^2(C_{Ligne\ de\ prélèvement}) \\ + u^2(C_{Système\ d'acquisition}) + u^2(C_{Milieu}) + u^2(C_{Matière})$$

Soit

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

Incertitude sur $C_{vol,QH}$ - Système d'acquisition (2)

- Ecart entre signal reçu et transmis par le système d'acquisition :
 - ✓ dû à sa résolution, sa répétabilité, sa justesse
 - ✓ et incluant le processus interne d'arrondissement
- Evaluation et incertitude-type associée

- ✓ par étalonnage $u_{\text{système acquisition}} \approx \frac{U(\text{Etal}_{station})}{2}$

- ✓ à partir de contrôles internes

$$u_{\text{système acquisition}} \approx \sqrt{\left(\frac{EMT_{systacquisition}}{\sqrt{3}}\right)^2 + (S_{r,systacquisition})^2}$$

ou $u_{\text{système acquisition}} \approx \sqrt{\left(\frac{EMT_{systacquisition}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{Rés}{\sqrt{3}}\right)^2}$

- Application de la loi de propagation de l'incertitude
 - ✓ Après simplification des coefficients de sensibilité

$$u^2(C_{Vol,QH}) = u^2(C_{QH\text{ brute}}) + u^2(C_{Analyseur}) + u^2(C_{Ligne\ de\ prélèvement}) \\ + u^2(C_{Système\ d'acquisition}) + u^2(C_{Milieu}) + u^2(C_{Matière})$$

Soit

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

Incertitude sur $C_{vol,QH}$ - Paramètres d'influence (2)

■ Test :

- ✓ pour le mesurande : aux concentrations 0 et $\approx 80\%$ PE
- ✓ pour le paramètre d'influence x_j : à 1 ou 2 valeurs «extrêmes», en supposant que l'effet est proportionnel à la valeur
 - donc correction d'écart C_{xj} proportionnelle à la variation Δx_j de x_j : $C_{xj} = c_{j,inf} \times \Delta x_j$
 - où $c_{j,inf}$ est le coefficient de sensibilité au paramètre d'influence déterminé par test en laboratoire
Exprimé en nmol ou μmol / unité du paramètre d'influence

■ Incertitude-type associée

$$u(C_{xj}) = c_{j,inf} \times u(x_j) \quad \text{avec}$$

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

■ Simplifications

- ✓ si valeur de réglage au centre de l'intervalle de variation

$$u_{\left\langle x_j \right\rangle} = \frac{x_{j,max} - x_{j,min}}{2\sqrt{3}}$$

- ✓ si valeur de réglage égale à une borne de l'intervalle de variation

$$u_{\left\langle x_j \right\rangle} = \frac{x_{j,max} - x_{j,min}}{\sqrt{3}}$$

■ Cas de l'influence de la température environnante (de la station)

$$u_{\left\langle \text{Température environnante} \right\rangle} = C_{Temp\ env,inf} \times \frac{C_{Vol,QH}}{C_G} \times \frac{T_{Obs,max} - T_{Obs,min}}{\sqrt{3}}$$

■ Cas de l'influence de la tension électrique d'alimentation

$$u_{\text{C Tension d'alimentation}} \approx c_{\text{Tension,inf}} \times \frac{C_{Vol,QH}}{C_G} \times \frac{V_{Obs,max} - V_{Obs,min}}{2\sqrt{3}}$$

■ Cas de l'influence de la pression du gaz

- ✓ Variation de : pression atmosphérique + pression dans le dispositif de prélèvement (sauf si réglage de l'analyseur en injectant le gaz par entrée dispositif)

$$u_{\text{C Pression gaz}} \approx c_{\text{Pression,inf}} \times \frac{C_{Vol,QH}}{C_G} \times \frac{P_{Obs,max} - P_{Obs,min}}{\sqrt{3}}$$

■ Cas de l'influence de la température du gaz

$$u_{\text{C Température gaz}} \approx c_{\text{Temp gaz,inf}} \times \frac{C_{Vol,QH}}{C_G} \times \frac{Tg_{Obs,max} - Tg_{Obs,min}}{\sqrt{3}}$$

Incertitude sur $C_{Vol,QH}$ - Interférents (1)

- Application de la loi de propagation de l'incertitude
 - ✓ Après simplification des coefficients de sensibilité

$$u^2(C_{Vol,QH}) = u^2(C_{QH\text{ brute}}) + u^2(C_{Analyseur}) + u^2(C_{Ligne\ de\ prélèvement}) \\ + u^2(C_{Système\ d'acquisition}) + u^2(C_{Milieu}) + u^2(C_{Matière})$$

Soit

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

Incertitude sur $C_{vol,QH}$ - Interférents (2)

■ Test :

- ✓ pour le mesurande : aux concentrations 0 et VL ou seuil d'alerte
- ✓ pour l'interférent Int_j : à 1 valeur «extrême», en supposant que l'effet est proportionnel à la valeur
 - Le coefficient de sensibilité est exprimé en nmol ou μ mol
 - Donc nécessité de connaître la concentration de test $[Int_{j,test}]$ pour le calcul de l'incertitude

■ Incertitude-type associée

$$u_{(Int_j)} = \frac{C_{int,j}}{[Int_{j,test}]} \times u_{(Int_j)} \quad \text{avec}$$

C_{intj} : coefficient de sensibilité à l'interférent j dans les conditions de site

$u(\Delta Int_j)$: incertitude de la variation de concentration en interférent entre la période de réglage de l'analyseur et la période de mesurage

Incertitude sur $C_{vol,QH}$ - Interférents (3)

■ Détermination du coefficient de sensibilité

Le coefficient est déterminé pendant les essais en laboratoire :

- ✓ À une concentration $[Int_{j,test}]$ en interférent et pour le mesurande à une concentration nulle $[O3_{test,0}]$ et à une concentration de l'ordre de la valeur limite $[O3_{test,VL}]$
- ✓ Il doit être extrapolé à la concentration en mesurande $C_{vol,QH}$ du site et à la concentration en interférent max potentielle du site $[Int_{j,max}]$

Soit $c_{int,j,test,0}$ et $c_{int,j,test,VL}$ les coefficients de sensibilité déterminés respectivement quand la concentration en mesurande est nulle et quand elle est égale à la valeur limite.

➔ Extrapolation des coefficients à la concentration $[Int_{j,max}]$:

à $[O3_{test,0}]$:

et

à $[O3_{test,VL}]$: $c_{int,j,VL,site} = c_{int,j,VL,test} \times \frac{[Int_{j,max}]}{[Int_{j,test}]}$

Incertitude sur $C_{vol,QH}$ - Interférents (4)

➔ Extrapolation du coefficient à la concentration en O_3 sur site $C_{Vol,QH}$

$$C_{int,j} = \left(C_{int,j,VL,site} - C_{int j,0,site} \right) \times \frac{C_{Vol,QH}}{[O_3_{test,VL}]} + C_{int j,0,site}$$

- Incertitude associée à la variation de la concentration en interférent entre la période de réglage de l'analyseur et la période de mesurage

$$u_{Int_j} = \sqrt{\frac{([Int_{j,max}] - [Int_{j,réglage}])^2 + ([Int_{j,min}] - [Int_{j,réglage}]) \times ([Int_{j,max}] - [Int_{j,réglage}]) + ([Int_{j,min}] - [Int_{j,réglage}])^2}{3}}$$

- ✓ Simplification : si la concentration de l'interférent est nulle dans le gaz pour étalonnage

$$u_{Int_j} = \sqrt{\frac{[Int_{j,max}]^2 + [Int_{j,min}] \times [Int_{j,max}] + [Int_{j,min}]^2}{3}}$$

Incertitude sur $C_{vol,QH}$ - Interférents (5)

- Prise en compte dans le budget d'incertitudes
 - ✓ Vapeur d'eau prise en compte à part des autres interférents
 - ✓ Pour autres interférents que vapeur d'eau, calcul :
 - de la somme des incertitudes des interférents ayant un effet positif
 - de la somme des incertitudes des interférents ayant un effet négatif
 - prise en compte de la valeur max des deux sommes

$$u(C_{Int}) = \max \left(S_{int,p} = \sum_{j=1}^k u \epsilon_{int,pj} ; S_{int,n} = \sum_{j=1}^k u \epsilon_{int,nj} \right)$$

■ Cas de la vapeur d'eau

$$u \epsilon_{Int,H2O} = \frac{C_{Int,H2O}}{[H2O_{test}]} \sqrt{\frac{[H2O_{max}]^2 + [H2O_{min}] \times [H2O_{max}] + [H2O_{min}]^2}{3}}$$

Incertitude sur $C_{vol,QH}$ - Facteur de conversion

■ Conversion des unités volumiques en unités massiques

- ✓ Effectuée au niveau du système d'acquisition
- ✓ Dans les conditions standards de température et pression (293,15K et 101,3 kPa):

$$F_{Conversion} = \frac{M_{mol}}{V_{mol, std}}$$

Mesurande	$F_{Conversion}$
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 ₂ et NO _x	1 nmol/mol NO ₂ et NO _x =1,912 µg NO ₂ /m ³
CO	1 µmol/mol CO=1,16 µg CO/m ³
O ₃	1 nmol/mol O ₃ =2,00 µg O ₃ /m ³

$u(F_{conversion})$ comprise entre 0,001% et 0,006% → 0,01%

- **Calcul de moyennes temporelles :**
 - ✓ Moyennes horaires = moyennes arithmétiques de moyennes QH
 - ✓ Moyennes sur 8h/journalières/annuelles = moyennes arithmétiques de moyennes horaires
- ⇒ Incertitude associée aux moyennes temporelles ?
- ⇒ Comment prendre en compte les données manquantes ?
- **Application de la norme NF ISO 11222**
 - « Qualité de l'air - Détermination de l'incertitude due à la couverture incomplète de l'ensemble des données »

■ Limites d'application de la norme ISO 11222

✓ Nombre de données minimum

- Règles de validation de moyennes définies dans le guide :
« Surveillance de la qualité de l'air - Règles et recommandations en matière de validation des données, critères d'agrégation, paramètres statistiques »
- ⇒ Règle de base : disposer de 75% de données valides
- ⇒ Donc moyenne journalière ou annuelle peut être obtenue avec seulement 56,3% de données QH validées (75% \times 75%)

✓ Représentativité des données disponibles

- Pas forcément le cas même avec 75% de données valides
Comparaison avec données issues d'un site proche ou autre polluant évoluant de la même façon
- Non représentativité des données non prise en compte dans le calcul d'incertitude

Données d'entrée

- ✓ Moyenne temporelle $\overline{C_T}$
 - calculée sur la période T
 - à partir de N concentrations individuelles $C_{Ind,i}$
- ✓ Décomposition de l'incertitude sur le mesurage individuel

$$u^2(C_{Ind,i}) = u_a^2(C_{Ind,i}) + u_{na}^2(C_{Ind,i})$$

Variance liée aux
erreurs aléatoires

Variance liée aux
erreurs systématiques

Caractère aléatoire/non aléatoire peut dépendre:

- de la façon de prendre en compte la composante
- de la période T considérée

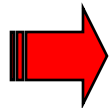
Incertitude associée à une concentration moyenne temporelle (4)

■ Procédure de calcul de l'incertitude associée à la moyenne temporelle : 3 cas possibles selon la norme NF ISO 11222

- ✓ Cas 1 : déclaration d'incertitude séparant une partie aléatoire et une partie non aléatoire sur toute la période T
- ✓ Cas 2 : l'ensemble des données est divisé en plusieurs sous-ensembles de n_j mesurages, avec chacun une déclaration d'incertitude séparant une partie aléatoire et une partie non aléatoire sur une sous période T_j telle que :

$$T = \sum T_j \quad \text{et} \quad N = \sum n_j$$

- ✓ Cas 3 : déclaration d'incertitude ne séparant pas les parties aléatoires et non-aléatoires de l'incertitude



Compte tenu de la variété des combinaisons possibles des composantes pour les mesurages automatiques : application du cas 3 qui maximalise

■ Estimation de l'incertitude

✓ Moyenne temporelle $\bar{C}_T = \frac{1}{N} \sum C_{Ind,j}$

✓ Incertitude associée à la moyenne temporelle

$$u^2(\bar{C}_T) = u_M^2(\bar{C}_T) + u_S^2(\bar{C}_T)$$

Contribution liée au système de mesure

Contribution liée à la couverture incomplète

- Contribution liée au système de mesure : application cas 3 en considérant toutes les contributions comme non aléatoires

$$u_M^2(\bar{C}_T) = u_{na}^2(C_{Ind,j}) = u^2(C_{Ind,j})$$

- Contribution liée à une couverture incomplète

$$u_S^2(\bar{C}_T) = \left(1 - \frac{N}{N_{max}}\right) \times \frac{1}{N} \times s^2(C_{Ind,j})$$

Écart-type de la série
des N données disponibles

■ Estimation de l'incertitude

$$u^2(\overline{C}_T) = u^2(C_{Ind,i}) \left(\frac{N_{max} - N}{N_{max} \times N \times (N-1)} \right) \times \sum_{i=1}^N (C_{Ind,i} - \overline{C}_T)^2$$

- ✓ Exemple : moyenne horaire avec 1 donnée manquante

$$u^2(\overline{C}_H) = u^2(C_{QH}) \frac{1}{24} \times \sum_{i=1}^N (C_{QH,i} - \overline{C}_H)^2 \text{ avec } \overline{C}_H = \frac{1}{3} \times \sum_{i=1}^3 C_{QH,i}$$

- ✓ Exemple : moyenne journalière pour laquelle il manquerait 5 données H

$$u^2(\overline{C}_J) = u^2(C_H) \frac{5}{8208} \times \sum_{i=1}^N (C_{H,i} - \overline{C}_J)^2 \text{ avec } \overline{C}_J = \frac{1}{19} \times \sum_{i=1}^{19} C_{H,i}$$

- Valeur max de $u(C_H)$: incertitude de la moyenne H pour laquelle il manque 1 QH et les 3 valeurs QH disponibles sont les + dispersées, c-à-d dont l'écart-type de la moyenne $\sigma_{max,J}$ est max

$$u^2(\overline{C}_J) = u^2(C_{QH}) \frac{1}{12} (\sigma_{max,J})^2 + \frac{5}{8208} \times \sum_{i=1}^N (C_{H,i} - \overline{C}_J)^2$$

Plages usuelles de variation des différentes composantes (1)

Exemple de l'ozone

1) La Méthode (droite de réglage) → 5 composantes

Composante	Désignation	Plage de variation usuelle	
		Approbation de type	Essais d'AASQA
$u(C)$	(Incertitude + dérive) point échelle	2,55 ppb ^(a)	2,8 ppb → 6 ppb ^(b)
$u(C_0)$	(Incertitude + dérive) gaz de zéro	0,58 ppb ^(c)	1 ppb ^(c) → 2,8 ppb
$u(L)$	Répétabilité p^t échelle	0,14 ppb → 1,1 ppb	0,29 ppb → 2,2 ppb
$u(L_0)$	Répétabilité à zéro	0,1 ppb → 0,7 ppb	0,3 ppb → 0,6 ppb
$u(L_{vol,QH})$	Répétabilité mesure	0,4 ppb → 1,13 ppb	0,29 ppb → 2,2 ppb (cf. $u(L)$)

(a) : dérive supposée constante

(b) : dérive variable selon la concentration

(c) : pas de dérive prise en compte

Plages usuelles de variation des différentes composantes (2)

Exemple de l'ozone

2) L'Analyseur (caractéristiques de performance) → 5 composantes

Composante	Désignation	Plage de variation usuelle	
		Approbation de type	Essais d'AASQA
$u(C_{\text{linéarité}})$	Ecart au point zéro	0,1 ppb → 0,5 ppb	ND
	Ecart de linéarité	-1,8 % → +1,6 %	0,5 % → 3,5 %
$u(C_{\text{dérive}})$	Dérive LT au point zéro	0,8 ppb → 1,1 ppb	0,7 ppb → 5 ppb
	Dérive LT au point échelle	0,9 % → 3,7 %	5 % → 8 % ^(a)
$u(C_{\Delta\text{entrée m/é}})$	Ecart entre entrées « mesure / étalon »	ND	ND
$u(C_{\text{Repro. site}})$	Ecart entre 2 AMS colocalisés	2,1 % → 3,2 %	3,2 % → 5 %
$u(C_{\text{moyennage}})$	Erreur de moyennage	1,4 % → 4,1 %	2 % → 5 %

(a) : dans certains cas, $u(C_{\text{dérive}})$ est globalement estimé à 10 ppb

Plages usuelles de variation des différentes composantes (3)

Exemple de l'ozone

3) La Matière (caractéristiques appareil & site) → 4 composantes

Composante	Désignation		Plage de variation usuelle	
			Approbation de type	Essais d'AASQA
$u(C_{Pgaz})$	Influence P_{gaz} prélevé		0,03 ppb/kPa → 0,05 ppb/kPa	0 → 0,2 ppb/kPa ^(a)
$u(C_{Tgaz})$	Influence T_{gaz} prélevé		0,03 ppb/K → 0,16 ppb/K	0 → 0,4 ppb/K ^(b)
$u(C_{interférents})$	Influence toluène	au p^t zéro	-0,1 ppb → 0,4 ppb	0,1 ppb → 0,5 ppb
		au p^t échelle	0,8 ppb → 2,6 ppb	0,6 ppb → 2,6 ppb
	Influence xylène	au p^t zéro	0,1 ppb → 0,2 ppb	0,1 ppb → 0,4 ppb
		au p^t échelle	1 ppb → 2,5 ppb	0,5 ppb → 2,5 ppb
$u(C_{Humidité})$	Influence eau	au p^t zéro	-1 ppb → +1 ppb	-2,3 ppb → +1 ppb
		au p^t échelle	-2 ppb → +1,1 ppb	-2,9 ppb → +1,1 ppb

(a) : dans certains cas, $u(C_{Pgaz})$ est globalement estimé à 0,35 ppb

(b) : dans certains cas, $u(C_{Tgaz})$ est globalement estimé (1,6 ou 2,2 ppb)

Plages usuelles de variation des différentes composantes (4)

Exemple de l'ozone

4) Le Moyen (conditions d'exploitation) → 2 composantes

Composante	Désignation	Plage de variation usuelle	
		Approbation de type	Essais d'AASQA
$u(C_{\text{Sampling line}})$	Perte dans la ligne	2%	2% → 3% ^(a)
	Perte due au filtre	3%	1% → 3%
$u(C_{\text{SAM}})$	Etalonnage SAM	ND	1 ppb ^(b)
	Résolution SAM	ND	1 ppb ^{(b) (c)}

(a) : dans certains cas, $u(C_{\text{Sampling line}})$ est globalement estimé à 2,25 ppb ou la perte due au filtre n'est pas quantifiée

(b) : dans certains cas, $u(C_{\text{SAM}})$ est globalement estimé (0,65 ppb ou 1 ppb ou 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

(c) : dans certains cas, ajout d'une erreur d'arrondi (de 0,0002 à 1 ppb)

Plages usuelles de variation des différentes composantes (5)

Exemple de l'ozone

5) Le Milieu (caractéristiques appareil & site) → 2 composantes

Composante	Désignation	Plage de variation usuelle	
		Approbation de type	Essais d'AASQA
$u(C_{T_{\text{environnementale}}})$	Influence $T_{\text{environnementale}}$	0,06 ppb/K → 0,4 ppb/K	0,07 ppb/K → 0,2 ppb/K ^(a)
$u(C_{U_{\text{alim}}})$	Influence secteur	-0,05 ppb/V → 0,02 ppb/V	0 → 0,3 ppb/V ^(b)

(a) : dans certains cas, $u(C_{T_{\text{environnementale}}})$ est globalement estimé à 1,27 ppb

(b) : dans certains cas, $u(C_{U_{\text{alim}}})$ est globalement estimé à 1,44 ppb

Cas particulier du NO₂ (1)

$$(C_{Vol,QH})_{NO_2} = (C_{Vol,QH})_{NO_x} - (C_{Vol,QH})_{NO} + C_{lignedeprel\grave{e}vement} + C_{SAM}$$

avec

$$(C_{Vol,QH})_{NO_x} = C_{QHbrut,NO_x} + C_{Analyseur,NO_x} + C_{Milieu,NO_x} + C_{Mati\grave{e}re,NO_x}$$

$$(C_{Vol,QH})_{NO} = C_{QHbrut,NO} + C_{Analyseur,NO} + C_{Milieu,NO} + C_{Mati\grave{e}re,NO}$$

! Prise en compte du taux η de conversion du four !

$$C_{Vol,QH,NO_2,corr} = \frac{C_{Vol,QH,NO_2}}{\eta} \times 100$$

$$C_{Vol,QH,NO_2,corr} = \frac{C_{Vol,QH,NO_x} - C_{Vol,QH,NO} + C_{Ligne\ de\ pr\acute{e}l\grave{e}vement} + C_{Syst\grave{e}me\ d'acquisition}}{\eta} \times 100$$

Cas particulier du NO₂ (2)

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

$$(C_{Mass,QH})_{NO_2} = \left[\frac{C_{Vol,QH} NO_x - C_{Vol,QH} NO + C_{Ligne\ de\ prélèvement} + C_{Système\ d'acquisition}}{\eta} \times 100 \right] \times F_{Conversion}$$

$$u^2((C_{Mass,QH})_{NO_2}) = \left[\frac{\partial(C_{Mass,QH})_{NO_2}}{\partial(C_{Vol,QH})_{NO_x}} \right]^2 \times u^2((C_{Vol,QH})_{NO_x}) + \left[\frac{\partial(C_{Mass,QH})_{NO_2}}{\partial(C_{Vol,QH})_{NO}} \right]^2 \times u^2((C_{Vol,QH})_{NO})$$

$$+ \left[\frac{\partial(C_{Mass,QH})_{NO_2}}{\partial C_{Ligne\ de\ prélèvement}} \right]^2 \times u^2(C_{Ligne\ de\ prélèvement}) + \left[\frac{\partial(C_{Mass,QH})_{NO_2}}{\partial C_{Système\ d'acquisition}} \right]^2 \times u^2(C_{Système\ d'acquisition})$$

$$+ \left[\frac{\partial(C_{Mass,QH})_{NO_2}}{\partial F_{Conversion}} \right]^2 \times u^2(F_{Conversion}) + \left[\frac{\partial(C_{Mass,QH})_{NO_2}}{\partial \eta} \right]^2 \times u^2(\eta)$$

$$+ 2 \times \left[\frac{\partial(C_{Mass,QH})_{NO_2}}{\partial(C_{Vol,QH})_{NO_x}} \right] \times \left[\frac{\partial(C_{Mass,QH})_{NO_2}}{\partial(C_{Vol,QH})_{NO}} \right] \times u((C_{Vol,QH})_{NO_x}) \times u((C_{Vol,QH})_{NO}) \times r((C_{Vol,QH})_{NO_x}, (C_{Vol,QH})_{NO})$$

Spécifique à l'analyseur de NO₂

Cas particulier du NO₂ (3)

$u(\eta)$?

Évaluable par essais utilisateur, postulat (EMT) ou calcul (suite TPG):

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

⇓

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

Cas particulier du NO₂ (4)

Corrélation $r((C_{Vol,QH})_{NO_x}, (C_{Vol,QH})_{NO})$?

postulat d'une corrélation totale entre les canaux NO_x et NO



$$r = 1$$

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

Plages usuelles de variation des différentes composantes (1)

1) La Méthode (droite de réglage) → 5 composantes

Composante	Désignation	Plage de variation usuelle	
		Approbation de type	Essais d'AASQA
$u(C)$	(Incertitude + dérive) p^t échelle	6,1 ppb (NO) et 5,8 ppb (NO _x) ^(a)	3,1 ppb → 24,8 ppb ^(b)
$u(C_0)$	(Incertitude + dérive) gaz de zéro	2,9 ppb ^(c)	1 ppb ^(c) → 2,9 ppb
$u(L)$	Répétabilité p^t échelle	1,2 ppb → 2,7 ppb	0 ppb → 3 ppb
$u(L_0)$	Répétabilité à zéro	0,2 ppb → 0,9 ppb	0 ppb → 1,4 ppb
$u(L_{vol,QH})$	Répétabilité mesure	1,1 ppb → 2,7 ppb	0,8 ppb → 10 ppb ^(b)

(a) : dérives supposées constantes

(b) : dérive variable selon la concentration

(c) : pas de dérive prise en compte

Plages usuelles de variation des différentes composantes (2)

2) L'analyseur (caractéristiques de performance) → 5 composantes

Composante	Désignation	Plage de variation usuelle	
		Approbation de type	Essais d'AASQA
$u(C_{\text{linéarité}})$	Ecart au p^t zéro	0,5 ppb → 1,6 ppb	0,8 ppb / 1,2 ppb
	Ecart de linéarité	0,6 % → 1,1 %	1,2 % → 3 %
$u(C_{\text{dérive}})$	Dérive LT au p^t zéro	-0,6 ppb → 1 ppb	0,7 ppb → 5 ppb
	Dérive LT au p^t échelle	0,8 % → 1,1 %	5 % → 13 % ^(a)
$u(C_{\Delta\text{entrée m/é}})$	Ecart entre entrées « mesure / étalon »	ND	ND
$u(C_{\text{Repro. site}})$	Ecart entre 2 AMS colocalisés	1,8 % → 4,9 %	5 %
$u(C_{\text{moyennage}})$	Erreur de moyennage	1 % → 4,4 %	1,9 % → 2,7 %
$u(C_{\eta\text{ four}})$	Rendement de four convertisseur	3,5 → 5,8 ppb	0,3 % → 1,1 % ^(b)

(a) : dans certains cas, $u(C_{\text{dérive}})$ est globalement estimé à 40 ppb

(b) : dans certains cas, ajout d'une erreur d'arrondi (1,23 ppb en NO_2)

Plages usuelles de variation des différentes composantes (3)

3) La Matière (caractéristiques appareil & site) → 4 composantes

Composante	Désignation		Plage de variation usuelle	
			Approbation de type	Essais d'AASQA
$u(C_{Pgaz})$	Influence P_{gaz} prélevé		0,1 ppb/kPa → 0,14 ppb/kPa	0 → 0,2 ppb/kPa ^(a)
$u(C_{Tgaz})$	Influence T_{gaz} prélevé		0,04 ppb/K → 0,23 ppb/K	0,07 → 0,1 ppb/K ^(b)
$u(C_{interférents})$ ^(c)	Influence CO_2	au p ^t zéro	-0,1 ppb → +0,7 ppb	-1,8 ppb → +0,7 ppb
		au p ^t échelle	-2,4 ppb → +2 ppb	-2,4 ppb → +2 ppb
	Influence O_3	au p ^t zéro	-0,3 ppb → +0,3 ppb	-0,2 ppb → +0,5 ppb
		au p ^t échelle	-1,7 ppb → +1 ppb	-0,33 ppb → +1 ppb
	Influence NH_3	au p ^t zéro	0 ppb → +0,3 ppb	-1,8 ppb → +0,7 ppb
		au p ^t échelle	-3,7 ppb → +1,7 ppb	-1 ppb → +1,7 ppb
$u(C_{Humidité})$ ^(c)	Influence eau	au p ^t zéro	+0,1 ppb → +2,3 ppb	-1,1 ppb → +2,3 ppb
		au p ^t échelle	-3,7 ppb → +1,7 ppb	-1,3 ppb → +1,7 ppb

(a) : dans certains cas, $u(C_{Pgaz})$ est globalement estimé (de 0,24 à 0,29 ppb)

(b) : dans certains cas, $u(C_{Tgaz})$ est globalement estimé (de 0,9 à 2,5 ppb)

(c) : dans certains cas, une seule valeur au zéro & pt d'échelle

CO_2 → -2,23 ppb O_3 → 0,42 ppb NH_3 → 0,11 ppb H_2O → 1,38 ppb

4) Le Moyen (conditions d'exploitation) → 2 composantes

Composante	Désignation	Plage de variation usuelle	
		Approbation de type	Essais d'AASQA
$u(C_{\text{Sampling line}})$	Perte dans la ligne	2%	2% → 3% ^(a)
	Perte due au filtre	3%	1% → 3%
$u(C_{\text{SAM}})$	Etalonnage SAM	ND	1 ppb ou 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ^(b)
	Résolution SAM	ND	1 ppb ou 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ^{(b) (c)}

(a) : dans certains cas, $u(C_{\text{Sampling line}})$ est globalement estimé (1,15 ppb en NO & NO_x, 0,75 ppb en NO₂) ou la perte due au filtre n'est pas quantifiée

(b) : dans certains cas, $u(C_{\text{SAM}})$ est globalement estimé (0,65 ppb à 2 ppb ou 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

(c) : dans certains cas, ajout d'une erreur d'arrondi (de 0,0002 à 1 ppb)

5) Le Milieu (caractéristiques appareil & site) → 2 composantes

Composante	Désignation	Plage de variation usuelle	
		Approbation de type	Essais d'AASQA
$u(C_{T_{\text{environnementale}}})$	Influence $T_{\text{environnementale}}$	0,2 ppb/K → 0,52 ppb/K	0,2 ppb/K → 0,4 ppb/K ^(a)
$u(C_{U_{\text{alim}}})$	Influence secteur	0,02 ppb/V → 0,09 ppb/V	0 → 0,1 ppb/V ^(b)

(a) : dans certains cas, $u(C_{T_{\text{environnementale}}})$ est globalement estimé (4,6 ppb en NO, de 4,9 à 5,6 ppb en NO_x)

(b) : dans certains cas, $u(C_{U_{\text{alim}}})$ est globalement estimé (1 ppb en NO, de 1 à 1,2 ppb en NO_x)

Expression du résultat de mesure

L'incertitude doit être exprimée avec un facteur d'élargissement k de 2 et applicable dans la plage de la valeur limite / cible appropriée.

Les facteurs de conversion sont fixés dans les normes (20°C, 1013 hPa), l'incertitude-type relative associée est fixée à 0,01%.

Des règles d'arrondissement sont fixées au niveau national (cf. FD X43070).

$$U(C_{Mass,QH}) = 2 \times \sqrt{u^2(C_{Mass,QH})} \quad U_{rel}(C_{Mass,QH}) = \frac{U(C_{Mass,QH})}{C_{Mass,QH}} \times 100$$

$U_{rel}(C_{mass,QH})$ à comparer aux $\pm 15\%$ de la Directive

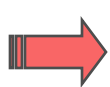
Ordre de grandeur de l'incertitude de mesure

Polluant	Gamme d'incertitude élargie		
	Approbation de type		En AASQA
	Labo	Labo + terrain	
SO ₂	6,5% → 9,4 %	9% → 12,2 %	Cf. TD d'aujourd'hui.... On espère être ≤ 15% !!!
CO	7,4% → 13,1 %	10,9% → 14,4 %	
O ₃	4,6% → 8,3 %	8,3% → 9,8 %	
NO ₂	2,8% → 8 %	5% → 11,4 %	

Essais interlaboratoires (1)

■ Recommandation de la norme NF EN ISO 14956 :

« Evaluation de l'aptitude à l'emploi d'une procédure de mesurage par comparaison avec une incertitude de mesure requise »



Vérifier la cohérence du budget d'incertitudes avec des résultats d'essais sur site

✓ Approche calcul :

- Quantifie chaque contribution
- Certaines sources d'incertitudes ne sont pas quantifiées
- Peut maximaliser l'incertitude

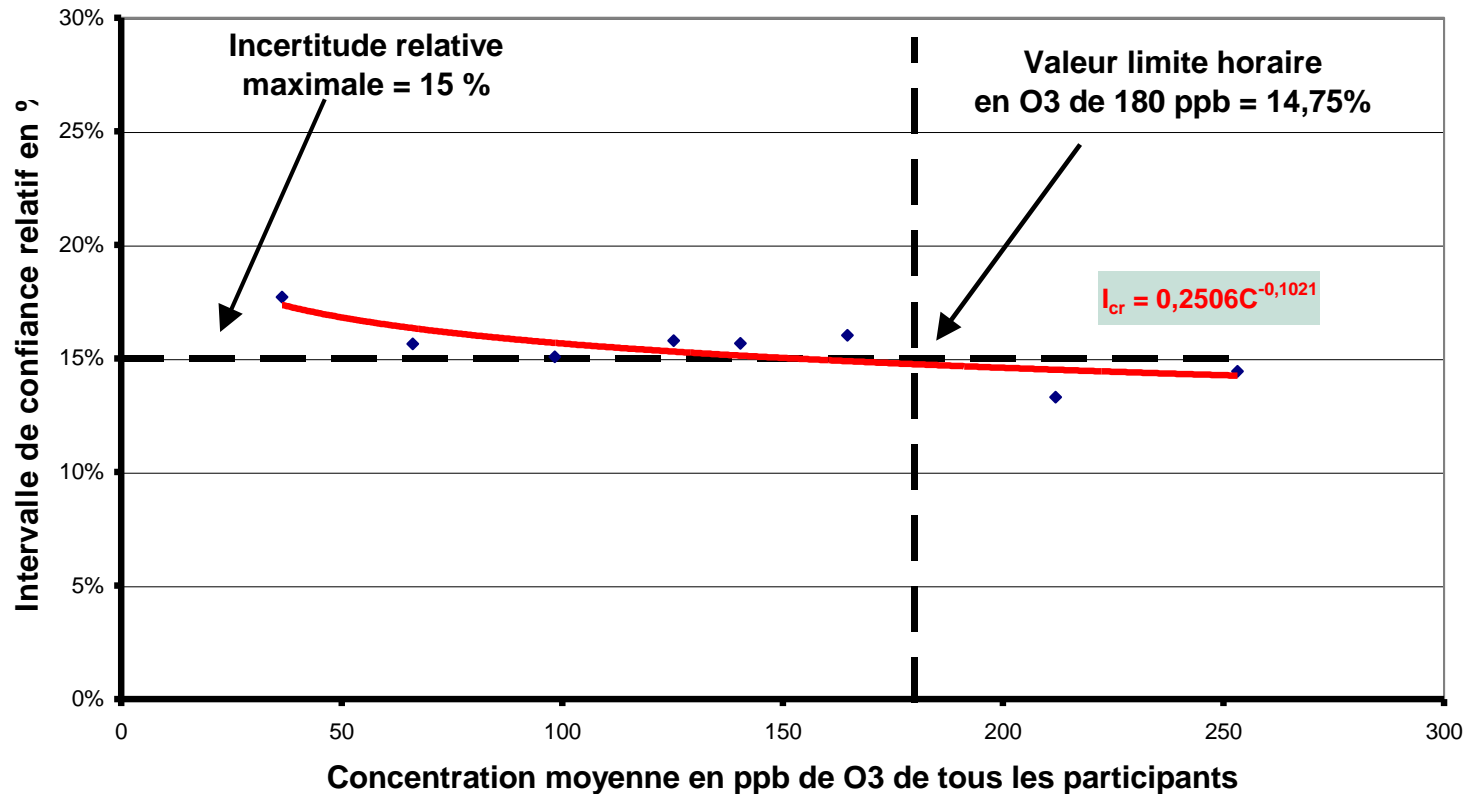
✓ Approche essais interlaboratoires

- Prise en compte d'effets non quantifiables
- Résultat lié aux conditions de site et d'environnement
- Résultat lié aux participants

Essais interlaboratoires (2)

■ Exemple : mesurage de O₃, campagne 2006

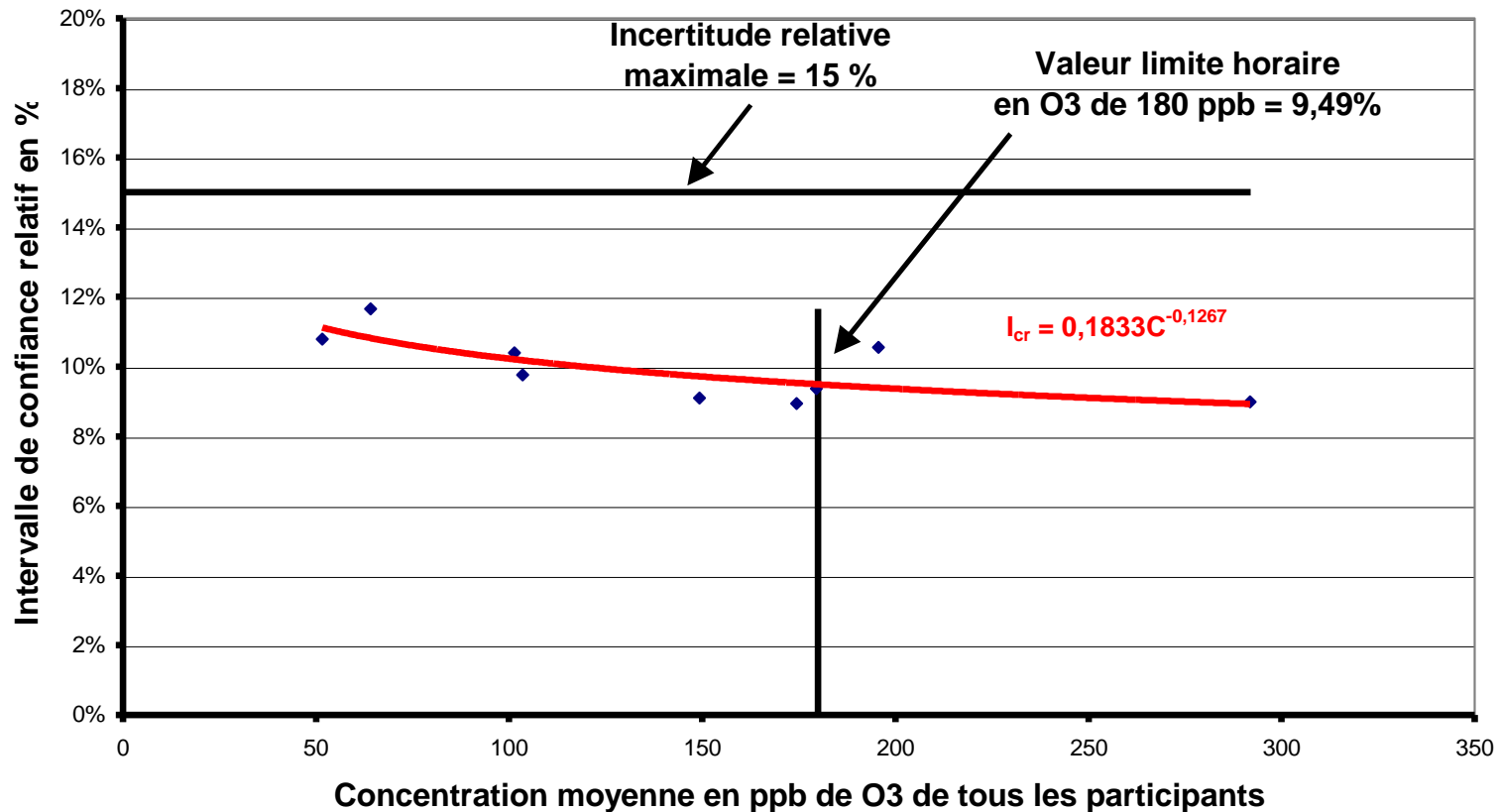
Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant O₃
après tests de Cochran & Grubbs



Essais interlaboratoires (3)

■ Exemple : mesurage de O₃, campagne européenne 2007

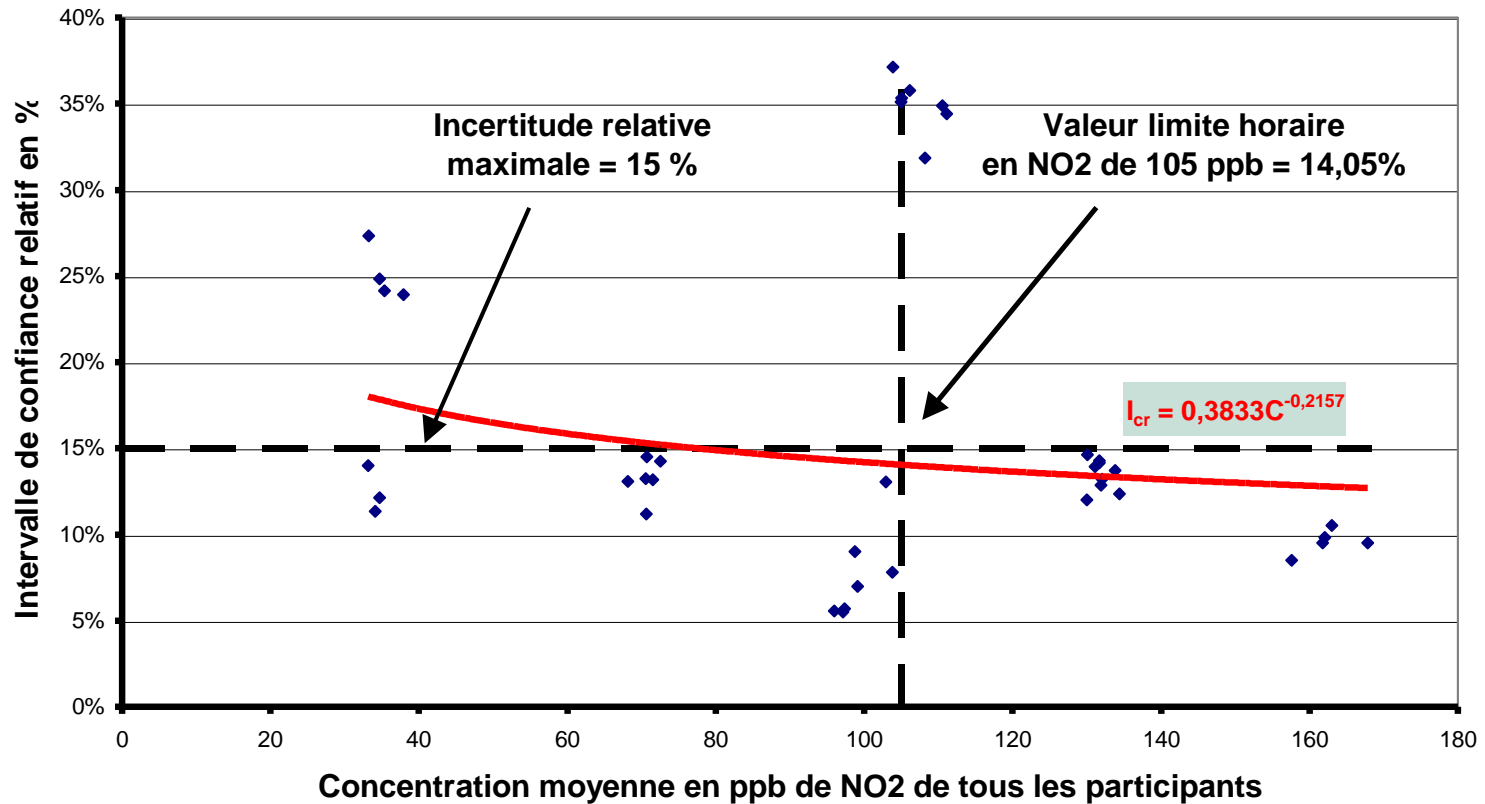
Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant O₃
après tests de Cochran & Grubbs



Essais interlaboratoires (4)

■ Exemple : mesurage de NO₂, campagne 2006

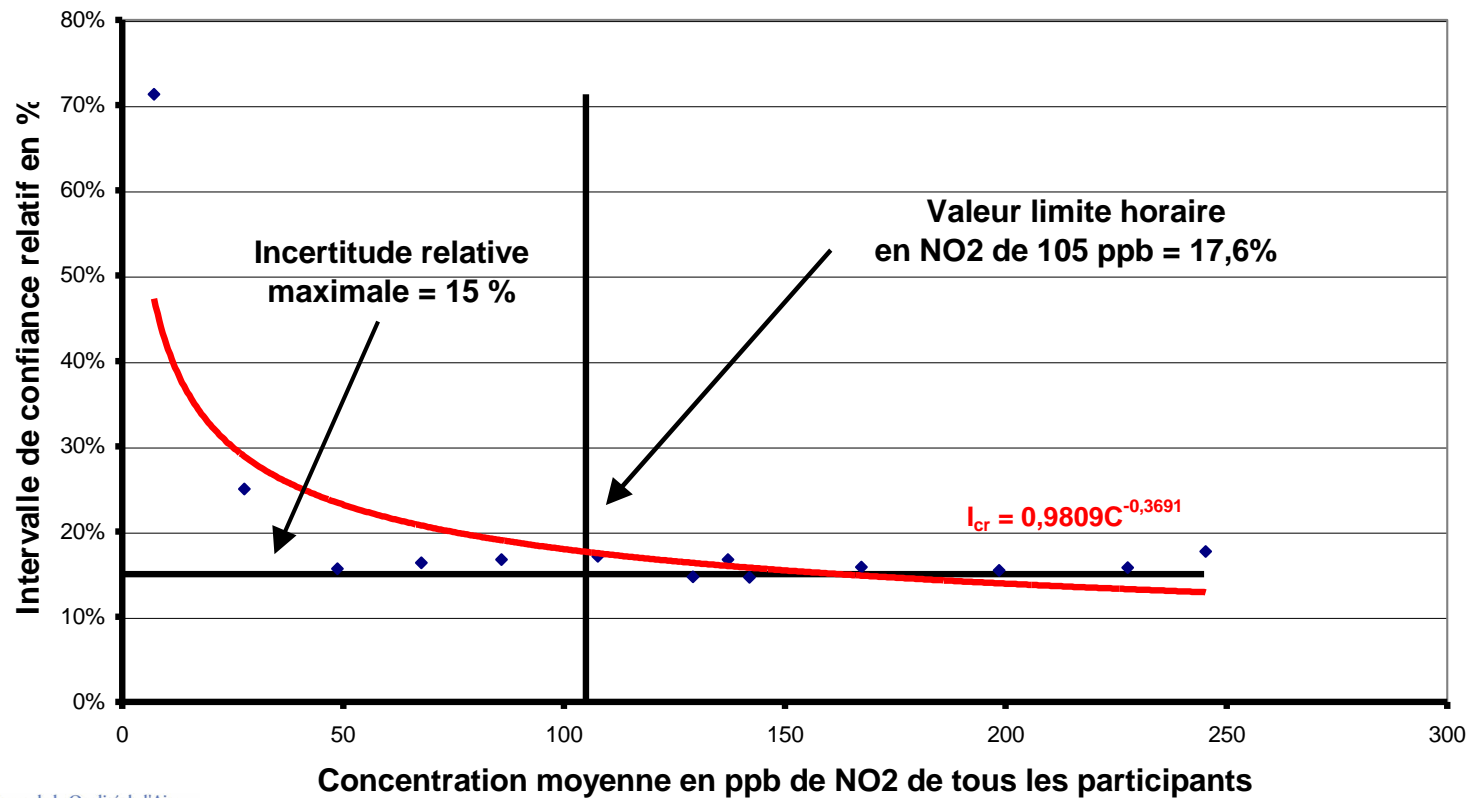
Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant NO₂
après tests de Cochran & Grubbs



Essais interlaboratoires (5)

- Exemple : mesurage de NO₂, campagne européenne 2007

Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant NO₂
après tests de Cochran & Grubbs



CONCLUSION

Bon courage !

Merci de votre attention !