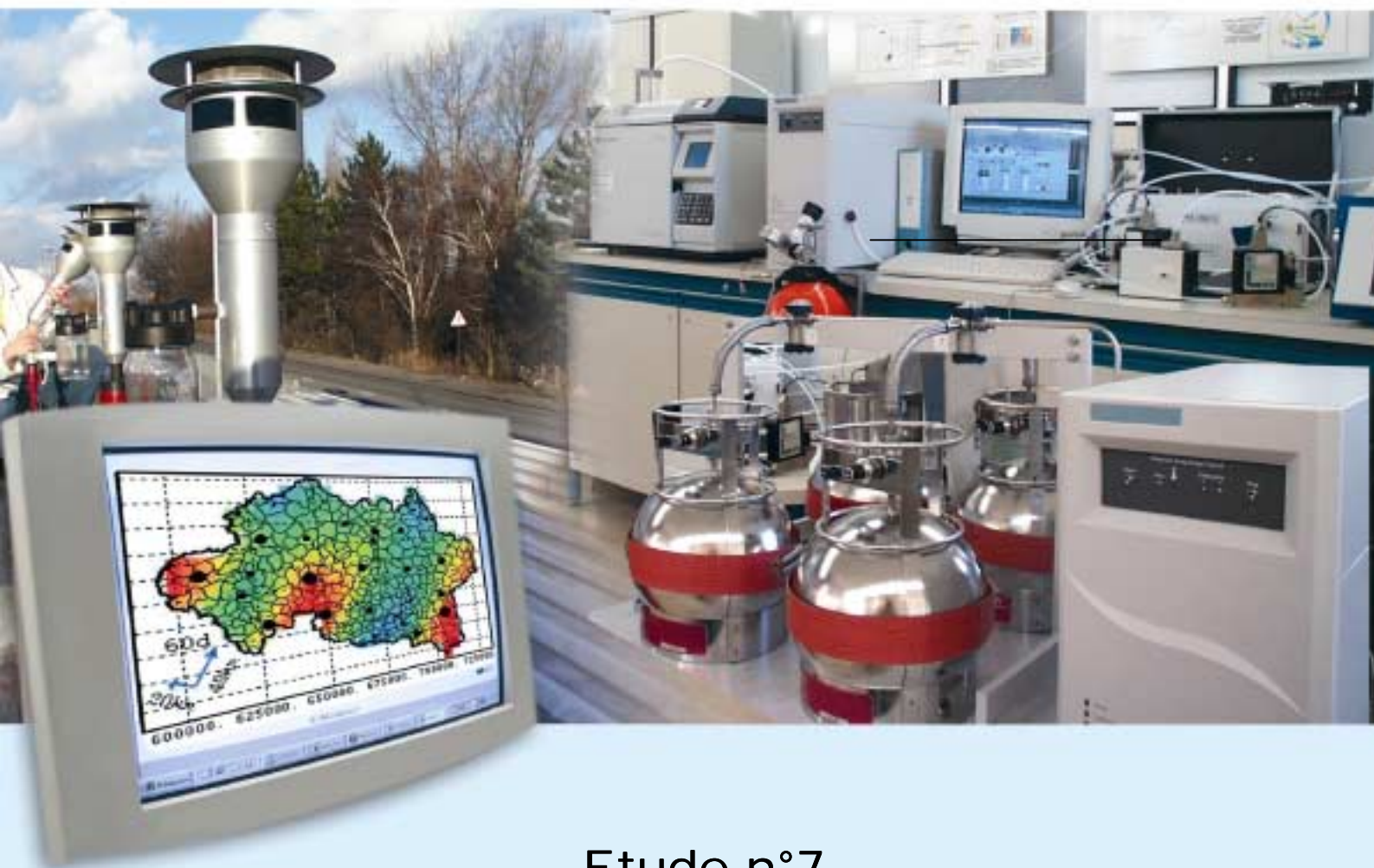




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Etude n°7 Estimation des incertitudes de prélèvement

NOVEMBRE 2004 – VERSION 2
Convention : CV04000090

*Caroline Chmieliewski, Maryline
Peignaux, Tatiana Macé*



RESUME

Le prélèvement est un vaste sujet qui historiquement a souvent été mis de côté vu la complexité du phénomène. Pourtant, un mauvais prélèvement, a pour conséquence immédiate de biaiser les résultats de mesure. En 2000, le LNE a commencé à se poser de nombreuses questions sur le sujet : fallait-il chauffer la ligne de prélèvement ? Etait-on certain que l'échantillon prélevé est représentatif ? N'y avait-il pas de perte dans les lignes de prélèvement ? Et quelle était l'incertitude-type imputable à la ligne de prélèvement ?

Afin de répondre à ces questions, il a fallu dans un premier temps trouver des moyens techniques permettant d'appréhender ces phénomènes et dans un deuxième temps, déterminer la démarche permettant d'estimer l'incertitude due au système de prélèvement.

Les conclusions de cette étude sont les suivantes :

- Les résultats obtenus montrent que la méthode de test des lignes de prélèvement est validée.
- Les avantages de cette méthode sont une facilité de mise en oeuvre, un coût financier moindre, et techniquement la matrice air ambiant est conservée. En effet, la mise en oeuvre est relativement simple car elle nécessite une chambre de mélange (ballon en verre de préférence avec deux entrées d'air et une sortie), une pompe aspirant l'air ambiant et des teneurs en gaz de l'ordre du $\mu\text{mol/mol}$.
- L'investissement au niveau matériel correspond à :
 - Achat de la pompe (571 €)
 - Achat des bouteilles hautes teneurs (environ 500 €)
 - Achat du mélangeur en verre ou en téflon ou autre (autour de 100 €)
 - Puis les raccords et tubes en téflon utilisés dans les réseaux
- Au niveau du fonctionnement, les essais demandent avec un peu d'expérience:
 - 4 heures d'installation : 2 techniciens
 - 24 heures d'essais (au minimum): 1 technicien
 - 4 heures de désinstallation : 2 techniciens
 - 8 heures de traitement des résultats
- Enfin, cette méthode a plusieurs applications. En effet, elle peut être utilisée :
 - Pour vérifier le système de prélèvement lors de la mise en place ou après un nettoyage
 - Pour estimer l'incertitude type due au prélèvement.

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION.....	1
2. GENERALITES : METHODE UTILISEE ET DEMARCHE.....	1
2.1. Présentation de la méthode des ajouts dosés _____	1
2.2. Présentation de la démarche définie dans le Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (GUM, NF ENV 13005) _____	2
3. DETERMINATION DE L'INCERTITUDE TYPE DE PRELEVEMENT.....	3
3.1. Mode opératoire _____	3
3.2. Résultats obtenus _____	4
3.3. Interprétation des résultats _____	6
4. CONCLUSIONS ET APPLICATIONS	6
5. BIBLIOGRAPHIE.....	7
6. ANNEXES.....	7
6.1. Annexe N°1 : Résultats du réseau de mesure n°6 _____	8
6.2. Annexe N°2 : Résultats du réseau de mesure n°4 _____	15
6.3. Annexe N°3 : Résultats du réseau de mesure n°5 _____	22

1. INTRODUCTION

Le prélèvement est un vaste sujet qui historiquement a souvent été mis de côté vu la complexité du phénomène. Pourtant, un mauvais prélèvement, a pour conséquence immédiate de **biaisier les résultats de mesure**. En 2000, le LNE a commencé à se poser de nombreuses questions sur le sujet : fallait-il chauffer la ligne de prélèvement ? Etait-on certain que l'échantillon prélevé est représentatif ? N'y avait-il pas de perte dans les lignes de prélèvement ? Et quelle était l'**incertitude-type imputable à la ligne de prélèvement** ?

Afin de répondre à ces questions, il a fallu dans un premier temps trouver des moyens techniques permettant d'appréhender ces phénomènes. La **méthode développée** les années précédentes, a été rappelée brièvement dans la première partie ainsi que la démarche pour mener le calcul d'incertitude.

Dans un deuxième temps, la démarche sur le calcul d'incertitude étant définie, l'**estimation de l'incertitude type du système de prélèvement** a été présentée.

2. GENERALITES : METHODE UTILISEE ET DEMARCHE

2.1. PRESENTATION DE LA METHODE DES AJOUTS DOSES

➤ Cette partie est identique au rapport de l'année 2003.

Cette méthode de test des lignes de prélèvement avec **la matrice air ambiant** a été mise au point sur le SO_2 , le NO , le NO_2 et l'ozone. Un mélange gazeux de haute concentration est injecté dans une chambre en verre avec un débit 4 fois plus important d'air ambiant. La dilution est alors effectuée au niveau de la chambre et le mélange est propulsé au niveau de la tête de prélèvement. Les débits en sortie de la chambre de mélange sont suffisamment en excès par rapport à l'aspiration de la ligne pour que la concentration soit répartie de façon homogène autour de la tête.

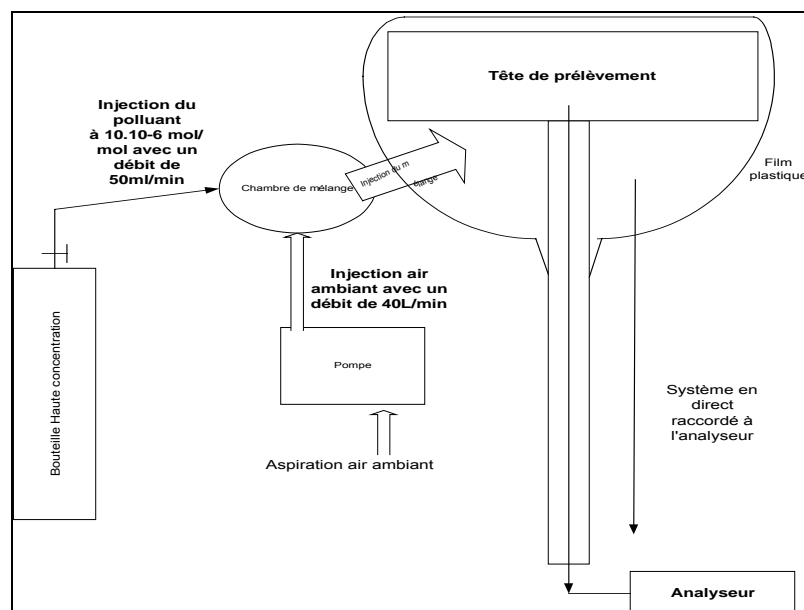


Figure n°1 : Méthode des ajouts dosés : illustration

La méthode complète est détaillée dans le rapport final « Investigation sur les lignes d'échantillonnage » Janvier 2002- Convention N° C370J09.

Pour l'ozone, le principe est le même, mais la bouteille est remplacée par un générateur Ansysco modifié. Par contre, la génération d'ozone est un facteur limitant, car le générateur utilisé ne peut pas générer des concentrations et débits aussi importants, ce qui explique des concentrations générées aussi faibles de l'ordre de 20 nmol/mol.

2.2. PRESENTATION DE LA DEMARCHE DEFINIE DANS LE GUIDE POUR L'EXPRESSION DE L'INCERTITUDE DE MESURE (GUM, NF ENV 13005)

2.2.1. Définition du mesurande

Pour déterminer l'incertitude sur la concentration en air ambiant, il faut tout d'abord définir le mesurande. Le mesurande est une concentration en NO (par exemple) mesurée dans l'air ambiant avec un système de prélèvement dans un réseau de mesure : cette concentration est une moyenne quart horaire. Le système de prélèvement est composé d'une tête et d'une ligne de prélèvement.

2.2.2. Analyse du processus de mesure

Il existe différentes méthodes pour analyser le processus de mesure. Dans le cadre de cette étude, la méthode dite des « 5M » sera utilisée.

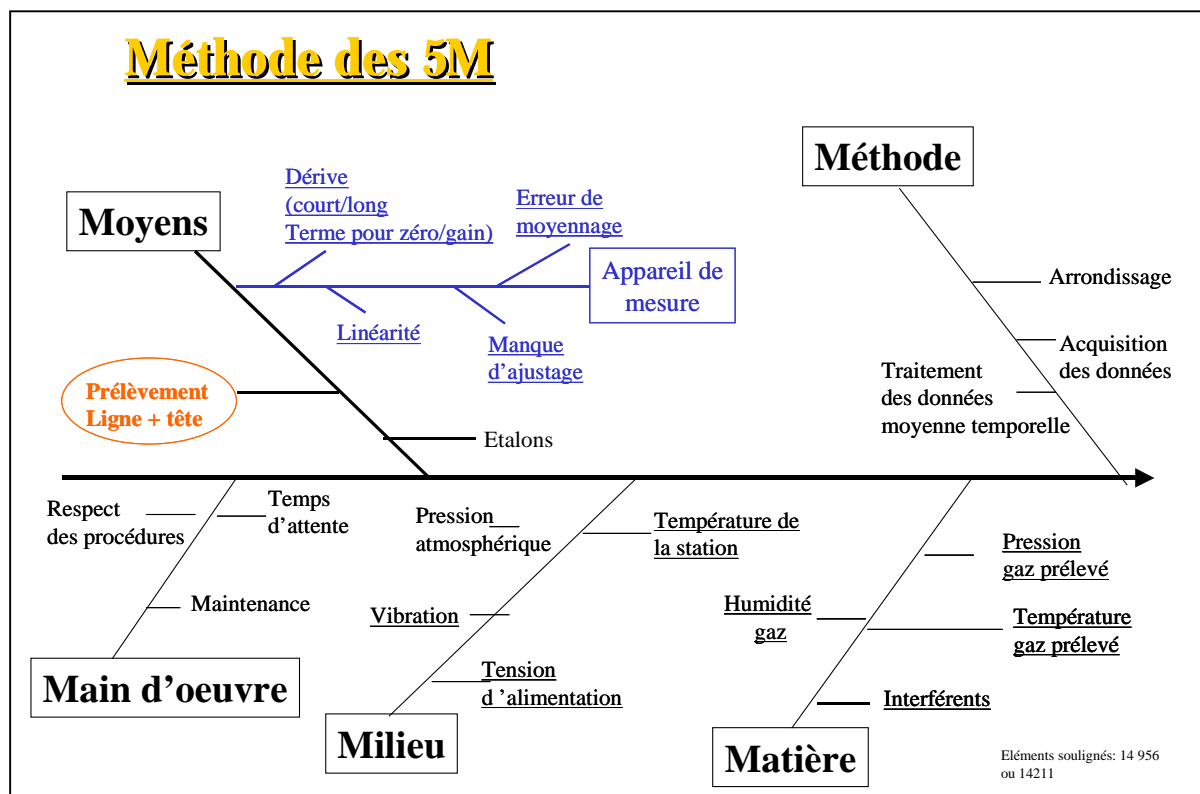


Figure n°2 : Diagramme des 5M pour une concentration en NO

La méthode dite des « 5M » (Moyens, Méthode, Main d'œuvre, Milieu et Matière) permet d'analyser le processus et d'identifier l'ensemble des sources potentielles de l'incertitude de mesure.

➤ **Les moyens**

Les moyens utilisés pour déterminer la concentration en NO sont l'appareil de mesure (analyseur), les étalons et le système de prélèvement.

➤ **La méthode**

La méthode utilisée est une méthode de chimiluminescence. Un point important de la méthode est le traitement statistique des données (arrondissement, traitement des valeurs manquantes ...)

➤ **La main d'œuvre**

La main d'œuvre correspond à l'opérateur. Différents éléments peuvent intervenir au niveau de l'opérateur tel que le respect des procédures, le temps d'attente et la maintenance.

➤ **Le milieu**

Le milieu correspond aux paramètres extérieurs de la station tel que la pression, la température de la station, les vibrations et les tensions d'alimentation des analyseurs.

➤ **La matière**

La matière correspond à l'air ambiant mesuré caractérisé par son taux d'humidité, sa température, sa pression et les interférents possibles.

3. DETERMINATION DE L'INCERTITUDE TYPE DE PRELEVEMENT

3.1. MODE OPERATOIRE

Afin d'avoir la meilleure qualité d'information possible et une confiance dans les résultats, les essais ont été réalisés sur différents sites. Les essais ont été effectués au sein de 6 réseaux de mesure sur deux ans.

La répartition est présentée sur le graphique suivant.

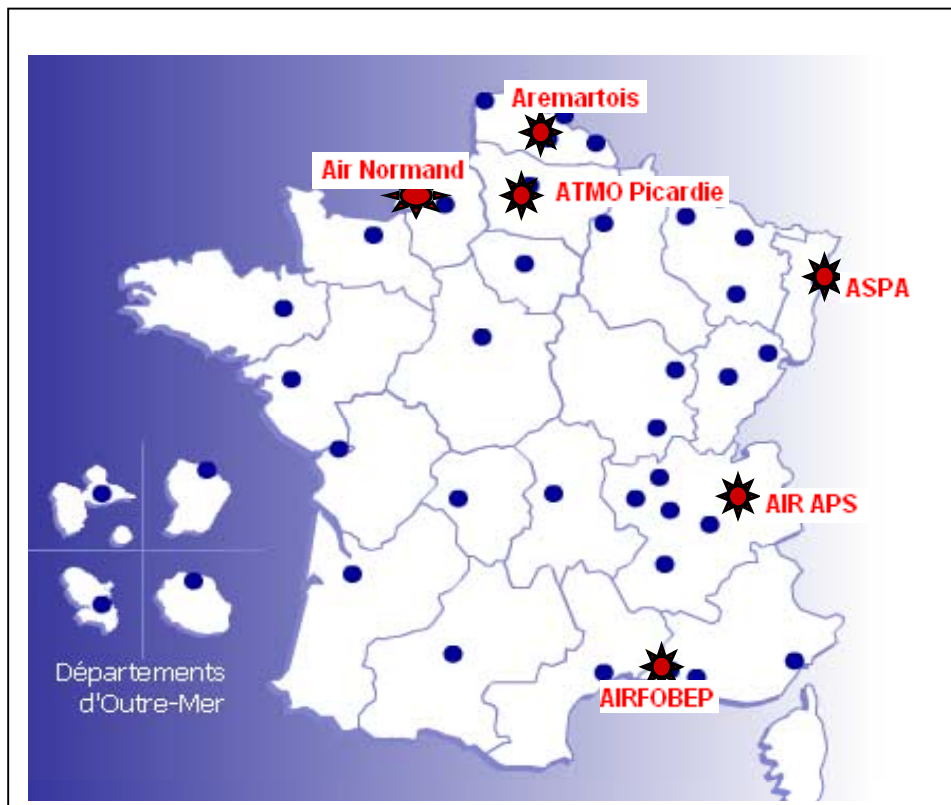


Figure n°3 : Représentation des sites où les essais ont été effectués (Source : site de l'ADEME)

Nous remercions vivement les réseaux de mesure qui nous ont accueillies : Air APS, Airfobep, Air Normand, Aremartois, Aspa et Atmo-picardie.

3.2. RESULTATS OBTENUS

3.2.1. Caractéristiques des lignes de prélèvement

- Réseau n°1 : Ligne SFI multipolluant
- Réseau n°2 : Ligne PMGI avec Crépine (Téflon)
- Réseau n°3 : Ligne Allo Jacques Monopolluant (inox)
- Réseau n°4 : Ligne SFI avec deux grilles en téflon
- Réseau n°5 : Ligne Allo Jacques (inox intérieur et extérieur)
- Réseau n°6 : Ligne ENVSA inox, avec plaque en inox et raccord en téflon

Rappel : Les résultats suivants ne sont valables que pour la ligne de prélèvement testées le jour de l'essai.

3.2.2. Résultats obtenus sur le monoxyde d'azote

Les résultats détaillés de l'année 2004 sont présentés en annexe.

	Moyenne	Ecart type	Effet ligne de prélèvement
Réseau n°1 Rappel de l'année 2003	-0,5 nmol/mol	1,2 nmol/mol	Non
Réseau n°2 Rappel de l'année 2003	-0,02 nmol/mol	0,5 nmol/mol	Non
Réseau n°3 Rappel de l'année 2003	-0,15 nmol/mol	0,8 nmol/mol	Non
Réseau n°4	0,53 nmol/mol	0,32 nmol/mol	Non
Réseau n°5	- 0,04 nmol/mol	0,55 nmol/mol	Non
Réseau n°6	0,76 nmol/mol	0,91 nmol/mol	Non

Tableau n°1 : Résultats obtenus sur le NO

- Sur l'ensemble des résultats de l'année 2003 et 2004, on constate des moyennes inférieures à 1 nmol/mol et une dispersion (écart type) proche de 1 nmol/mol.
- Sur l'ensemble des cas, aucune influence des lignes de prélèvement n'a été mise en évidence.

3.2.3. Résultats obtenus sur le dioxyde de soufre

Les résultats détaillés de l'année 2004 sont présentés en annexe.

	Moyenne	Ecart type	Effet ligne de prélèvement
Réseau n°1 Rappel de l'année 2003	0,7 nmol/mol	0,9 nmol/mol	Non
Réseau n°2 Rappel de l'année 2003	0,7 nmol/mol	1,2 nmol/mol	Non
Réseau n°3 Rappel de l'année 2003	0,5 nmol/mol	1,7 nmol/mol	Non
Réseau n°4	0,08 nmol/mol	1,59 nmol/mol	Non
Réseau n°5	-0,04 nmol/mol	0,99 nmol/mol	Non
Réseau n°6	0,79 nmol/mol	1,14 nmol/mol	Non

Tableau n°2 : Résultats obtenus sur le SO₂

- Sur l'ensemble des résultats de l'année 2003 et 2004, on constate des moyennes inférieures à 1 nmol/mol et une dispersion (écart type) proche de 1,5 nmol/mol.
- Sur l'ensemble des cas, aucune influence des lignes de prélèvement n'a été mise en évidence.

3.2.4. Résultats obtenus sur l'ozone

Les résultats détaillés de l'année 2004 sont présentés en annexe.

	Moyenne	Ecart type	Effet ligne de prélèvement
Réseau n°1 Rappel de l'année 2003	0,8 nmol/mol	0,6 nmol/mol	Non
Réseau n°2 Rappel de l'année 2003	2,6 nmol/mol	-	Oui
Réseau n°3 Rappel de l'année 2003	0,6 nmol/mol	0,2 nmol/mol	Non
Réseau n°4	0,41 nmol/mol	0,78 nmol/mol	Non
Réseau n°5	0,38 nmol/mol	1,16 nmol/mol	Non
Réseau n°6	0,51 nmol/mol	0,6 nmol/mol	Non

Tableau n°3: Résultats obtenus sur l'ozone

- Sur l'ensemble des résultats de l'année 2003 et 2004, on constate des moyennes inférieures à 1 nmol/mol et une dispersion (écart type) proche de 1,5 nmol/mol.
- Sur l'ensemble des cas, aucune influence des lignes de prélèvement n'a été mise en évidence.
- Pour le réseau de mesure n°2, les résultats sont causés par une pièce qui adsorbait de l'ozone.

3.3. INTERPRETATION DES RESULTATS

- Globalement, aucune influence de la ligne de prélèvement n'a été mise en évidence. Ponctuellement, des variations internes ont été observées qui n'apparaissent pas sur les moyennes. N'ayant pas démontré d'influence de la ligne de prélèvement, il pourrait très bien être considéré que l'influence de la ligne de prélèvement et son incertitude sont négligeables.
- Toutefois, les variations internes étant présentes, on propose de prendre une **incertitude qui correspond à la dispersion des écarts** plutôt que de les négliger. Cette incertitude correspond à la **dispersion de la méthode** qui permet de s'affranchir des variations ponctuelles. Cette idée est confortée par le fait que l'acquisition avec le système de prélèvement et sans le système de prélèvement n'est pas simultanée.

4. CONCLUSIONS ET APPLICATIONS

- L'ensemble des essais réalisés depuis l'année 2000, permet de valider cette méthode comme méthode de test des systèmes de prélèvement.
- Les avantages de cette méthode sont une facilité de mise en oeuvre, un coût financier moindre, et techniquement la matrice air ambiant est conservée. En effet, la mise en œuvre est relativement simple car elle nécessite une chambre de mélange (ballon en verre de préférence avec deux entrées d'air et une sortie), une pompe aspirant l'air ambiant et des teneurs en gaz de l'ordre du $\mu\text{mol/mol}$.

- L'investissement au niveau matériel correspond à :
 - Achat de la pompe (571 €)
 - Achat des bouteilles hautes teneurs (environ 500 €)
 - Achat du mélangeur en verre ou en téflon ou autre (autour de 100 €)
 - Puis les raccords et tubes en téflon utilisés dans les réseaux

- Au niveau du fonctionnement, les essais demandent avec un peu d'expérience:
 - 4 heures d'installation : 2 techniciens
 - 24 heures d'essais (au minimum): 1 technicien
 - 4 heures de désinstallation : 2 techniciens
 - 8 heures de traitement des résultats

- Enfin, cette méthode a plusieurs applications :
 - Elle peut être utilisée comme vérification du système de prélèvement lors de la mise en place ou après un nettoyage
 - Elle peut être utilisée pour estimer l'incertitude type due au prélèvement.

5. BIBLIOGRAPHIE

- Rapport final « Investigations sur les lignes d'échantillonnage »- 2002
- Rapport « Ligne de prélèvement »-2003

6. ANNEXES

6.1. ANNEXE N°1 : RESULTATS DU RESEAU DE MESURE N°6

Cas du NO

	Moyenne	Ecart type	Moyenne en direct	Ecart
Direct-16 03 04	155,2	0,224		
Ligne-16 03 04	155,2	0,148	155,7	0,5
Direct-16 03 04	156,2	0,164		
Ligne-16 03 04	154,6	0,164	156,0	1,5
Direct-16 03 04	155,9	0,130		
Ligne-16 03 04	155,1	0,130	155,9	0,8
Direct-16 03 04	155,9	0,084		
Ligne-16 03 04	153,8	0,277	156,0	2,1
Direct-16 03 04	156,0	0,179		
Ligne-16 03 04	155,8	0,114	155,8	0,0
Direct-16 03 04	155,6	0,164		
Ligne-16 03 04	156,4	0,114	156,1	-0,3
Direct-16 03 04	156,5	0,089		

Tableau n°4 : Résultats obtenus sur le NO en nmol/mol

Les moyennes représentent la moyenne de 5 prélèvements d'1 minute durant 5 minutes après une génération de 15 minutes. L'écart est la différence entre la moyenne des deux moyennes en direct et la moyenne avec la ligne.

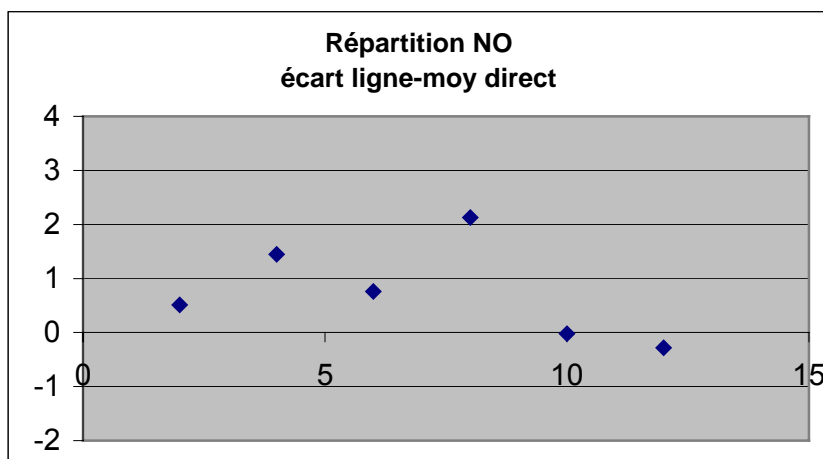
Répartition des écarts autour du zéro

Figure n°4 : Répartition des écarts autour du zéro

Les écarts ne sont pas répartis aléatoirement autour du zéro. Ils ont une tendance positive. Est-ce significatif ? Afin de répondre à cette question, le test de Student est réalisé.

Evaluation des pertes

La moyenne des écarts est de 0,76 nmol/mol avec un écart type de 0,91 nmol/mol. Afin de vérifier qu'il n'y a pas de différence significative entre le système sans ligne de prélèvement et le système avec ligne de prélèvement le test statistique de la comparaison des moyennes de deux variables appariées est appliqué.

Test statistique : Emploi de la loi de student.

Hypothèse H_0 : Le prélèvement avec la ligne RÉSEAU est identique au prélèvement sans ligne ; soit (Ligne RÉSEAU – Ligne en direct) = 0.

Conditions de validité : La population des écarts est normale.

La fonction discriminante est :

$$t = \frac{\bar{y}}{\frac{S_y}{\sqrt{n}}} = 2,050$$

avec $\bar{y} = 0,76$

\bar{y} : moyenne des écarts

S_y : Ecart – type

n : nombre d'écarts

Le risque de première espèce ou le risque de refuser à tort l'hypothèse, est fixé à 5% et partagé en deux risques égaux $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,0025$.

Le nombre de degrés de liberté à considérer est celui qui est attaché à l'estimateur S_y soit : $\gamma = n - 1$.

Dans notre cas, $t_{0,005} = 2,571$

Le t expérimental est inférieur au t calculé.

Conclusion :

Un écart non significatif a été mis en évidence en prenant un intervalle de confiance de 95% entre les deux systèmes.

Plus pratiquement, il n'y a pas de différence entre le prélèvement avec la ligne RÉSEAU et le système en direct.

Détermination de l'incertitude-type

L'incertitude type calculée est une incertitude évaluée selon une méthode de type A. Cette incertitude est en réalité l'écart type des écarts.

$u = 0,91$ nmol/mol

Cas du SO₂

	Moyenne	Ecart type	Moyenne en direct	Ecart
Direct-17 03 04	153,3	0,370		
Ligne-17 03 04	151,6	0,559	153,5	1,9
Direct-17 03 04	153,6	0,279		
Ligne-17 03 04	151,9	1,103	154,3	2,4
Direct-17 03 04	155,0	0,744		
Ligne-17 03 04	153,3	0,466	153,6	0,4
Direct-17 03 04	152,3	0,164		
Ligne-17 03 04	153,9	0,239	154,1	0,2
Direct-17 03 04	155,9	0,791		
Ligne-1 7 03 04	155,6	0,967	155,6	0,0
Direct-17 03 04	155,2	0,907		
Ligne-17 03 04	155,9	0,540	155,2	-0,7
Direct-17 03 04	155,1	0,526		
Ligne-17 03 04	153,2	0,687	154,7	1,4
Direct-17 03 04	154,2	0,918		

Tableau n°5 : résultats obtenus sur le SO₂ en nmol/mol

Les moyennes représentent la moyenne de 5 prélèvements d'1 minute durant 5 minutes après une génération de 15 minutes. L'écart est la différence entre la moyenne des deux moyennes en direct et la moyenne avec la ligne.

Les deux premiers résultats sont plus importants. On peut penser que c'est un phénomène de passivation.

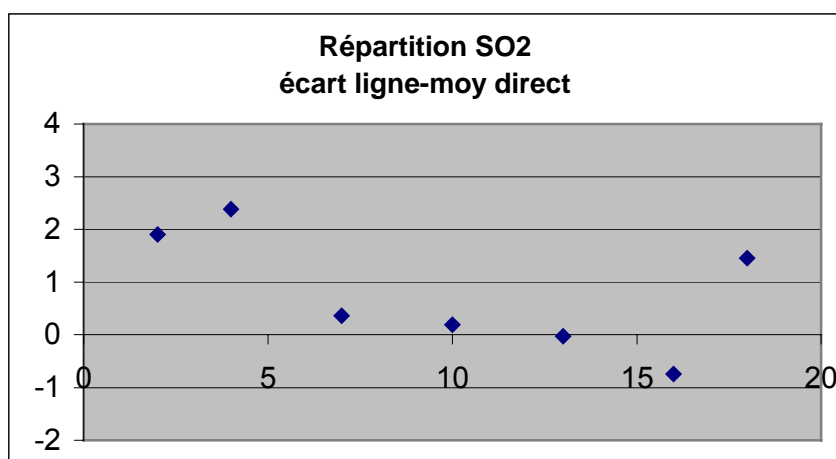
Répartition des écarts autour du zéro

Figure n°5 : Répartition des écarts autour du zéro

La répartition des points montre bien que les deux premiers écarts ne sont pas significatifs (passivation). Les écarts sont compris entre -1 nmol/mol et 1 nmol/mol.

Evaluation des pertes

La moyenne des écarts est de 0,79 nmol/mol avec un écart type de 1,14 nmol/mol. Afin de vérifier qu'il n'y a pas de différence significative entre le système sans ligne de prélèvement et le système avec ligne de prélèvement le test statistique de la comparaison des moyennes de deux variables appariées est appliqué.

Test statistique : Emploi de la loi de student.

Hypothèse H_0 : Le prélèvement avec la ligne RÉSEAU est identique au prélèvement sans ligne ; soit (Ligne RÉSEAU – Ligne en direct) = 0.

Conditions de validité : La population des écarts est normale.

La fonction discriminante est :

$$t = \frac{\bar{y}}{\frac{S_y}{\sqrt{n}}} = 1,832$$

avec $\bar{y} = 0,79$

\bar{y} : moyenne des écarts

S_y : Ecart – type

n : nombre d'écarts

Le risque de première espèce ou le risque de refuser à tort l'hypothèse, est fixé à 5% et partagé en deux risques égaux $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,0025$.

Le nombre de degrés de liberté à considérer est celui qui est attaché à l'estimateur S_y soit : $\gamma = n - 1$.

Dans notre cas, $t_{0,005} = 2,447$

Le t expérimental est inférieur au t calculé.

Conclusion :

Un écart non significatif a été mis en évidence en prenant un intervalle de confiance de 95% entre les deux systèmes.

Plus pratiquement, il n'y a pas de différence entre le prélèvement avec la ligne RÉSEAU et le système en direct.

Détermination de l'incertitude-type

L'incertitude type calculée est une incertitude évaluée selon une méthode de type A. Cette incertitude est en réalité l'écart type des écarts.

$u = 1,14$ nmol/mol

Cas de l'ozone

	Moyenne	Ecart type	Moyenne en direct	Ecart
Direct-18 03 04	25,4	0,045		
Ligne-18 03 04	24,4	0,055	25,3	1,0
Direct-18 03 04	25,2	0,000		
Ligne-18 03 04	25,4	0,182	26,1	0,7
Direct-18 03 04	27,0	0,084		
Ligne-18 03 04	28,7	0,192	28,1	-0,6
Direct-18 03 04	29,2	0,200		
Ligne-18 03 04	29,6	0,089	29,7	0,1
Direct-18 03 04	30,2	0,055		
Ligne-18 03 04	29,6	0,000	30,5	0,9
Direct-18 03 04	30,7	0,045		
Ligne-18 03 04	29,8	0,045	31,0	1,2
Direct-18 03 04	31,2	0,589		
Ligne-18 03 04	30,2	0,055	31,1	0,9
Direct-18 03 04	31,0	0,179		
Ligne-18 03 04	30,6	0,045	31,2	0,6
Direct-18 03 04	31,3	0,235		
Ligne-18 03 04	31,3	0,000	31,2	-0,2
Direct-18 03 04	31,0	0,200		

Tableau n°6 : Résultats obtenus sur l'Ozone en nmol/mol

Les moyennes représentent la moyenne de 5 prélèvements d'1 minute durant 5 minutes après une génération de 15 minutes. L'écart est la différence entre la moyenne des deux moyennes en direct et la moyenne avec la ligne.

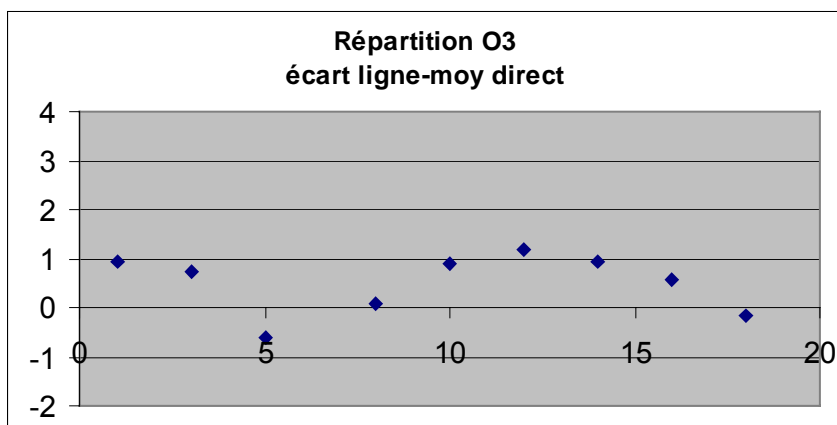
Répartition des écarts autour du zéro

Figure n°6 : Répartition des écarts autour du zéro

Les écarts ne sont pas répartis aléatoirement autour du zéro.

Evaluation des pertes

La moyenne des écarts est de 0,51 nmol/mol avec un écart type de 0,60 nmol/mol. Afin de vérifier qu'il n'y a pas de différence significative entre le système sans ligne de prélèvement et le système avec ligne de prélèvement le test statistique de la comparaison des moyennes de deux variables appariées est appliqué.

Test statistique : Emploi de la loi de student.

Hypothèse H_0 : Le prélèvement avec la ligne RÉSEAU est identique au prélèvement sans ligne ; soit (Ligne RÉSEAU – Ligne en direct) = 0.

Conditions de validité : La population des écarts est normale.

La fonction discriminante est :

$$t = \frac{\bar{y}}{\frac{S_y}{\sqrt{n}}} = 2,546$$

avec $\bar{y} = 0,51$

\bar{y} : moyenne des écarts

S_y : Ecart – type

n : nombre d'écarts

Le risque de première espèce ou le risque de refuser à tort l'hypothèse, est fixé à 5% et partagé en deux risques égaux $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,0025$.

Le nombre de degrés de liberté à considérer est celui qui est attaché à l'estimateur S_y soit : $\gamma = n - 1$.

Dans notre cas, $t_{0,005} = 2,306$

Le t expérimental est supérieur au t calculé.

Conclusion :

Un écart significatif a été mis en évidence en prenant un intervalle de confiance de 95% entre les deux systèmes.

Plus pratiquement, il y a des différences entre le prélèvement avec la ligne RÉSEAU et le système en direct.

Il est important de noter que statistiquement il y a un effet de la ligne de prélèvement, mais au niveau de la mesure cet effet est inférieur au 1 nmol/mol donc on peut le considérer comme négligeable.

En effet, la résolution de l'appareil est de l'ordre du 1 nmol/mol.

L'écart ligne direct et la ligne RÉSEAU est inférieur à 2%, ce qui confirme le fait que l'on puisse négliger.

Détermination de l'incertitude-type

L'incertitude type calculée est une incertitude évaluée selon une méthode de type A. Cette incertitude est en réalité l'écart type des écarts.

$u = 0,60$ nmol/mol

Conclusion

Polluants	Influence de la ligne de prélèvement	Incertitude type
NO	Non	0,91
SO ₂	Non	1,14
Ozone	Non	0,60

Tableau 7 : Résultats obtenus en nmol/mol pour le réseau de mesure n°6.

6.2. ANNEXE N°2 : RESULTATS DU RESEAU DE MESURE N°4

Cas du NO

	Moyenne	Ecart type	Moyenne en direct	Ecart
Direct-28 04 04	142,3	0,089		
Ligne-28 04 04	142,3	0,259	141,5	0,9
Direct-28 04 04	140,6	0,228		
Ligne-28 04 04	141,2	0,342	140,2	1,0
Direct-28 04 04	139,8	0,319		
Ligne-28 04 04	141,4	0,319	140,9	0,5
Direct-28 04 04	141,2	0,385		
Ligne-28 04 04	141,9	0,432	141,6	0,3
Direct-28 04 04	142,0	0,483		
Ligne-28 04 04	142,7	0,358	142,5	0,3
Direct-28 04 04	142,9	0,415		
Ligne-28 04 04	142,7	0,241	142,5	0,3
Direct-28 04 04	142,0	0,122		

Tableau n°8 : Résultats obtenus sur le NO en nmol/mol

Les moyennes représentent la moyenne de 5 prélèvements d'1 minute durant 5 minutes après une génération de 15 minutes. L'écart est la différence entre la moyenne des deux moyennes en direct et la moyenne avec la ligne.

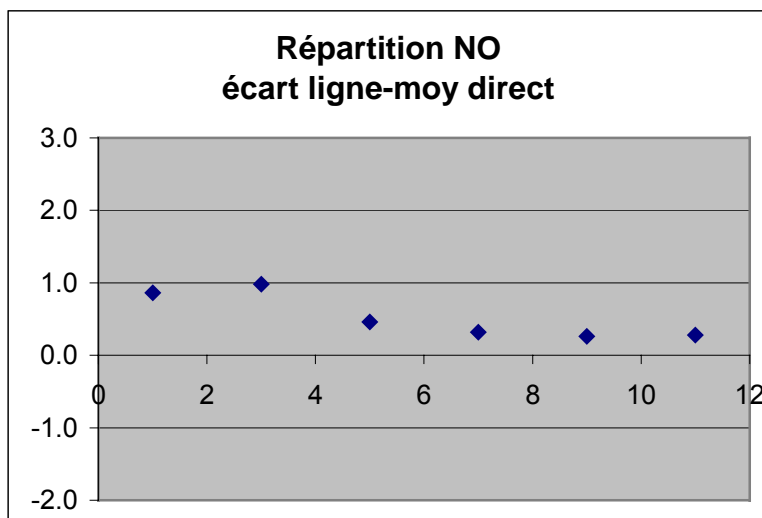
Répartition des écarts autour du zéro

Figure n°7 : Répartition des écarts autour du zéro

Les écarts ne sont pas répartis aléatoirement autour du zéro. Ils ont une tendance positive. Est-ce significatif ?

Afin de répondre à cette question, le test de Student est réalisé.

Evaluation des pertes

La moyenne des écarts est de 0,53 nmol/mol avec un écart type de 0,32 nmol/mol. Afin de vérifier qu'il n'y a pas de différence significative entre le système sans ligne de prélèvement et le système avec ligne de prélèvement le test statistique de la comparaison des moyennes de deux variables appariées est appliqué.

Test statistique : Emploi de la loi de student.

Hypothèse H_0 : Le prélèvement avec la ligne RÉSEAU est identique au prélèvement sans ligne ; soit (Ligne RÉSEAU – Ligne en direct) = 0.

Conditions de validité : La population des écarts est normale.

La fonction discriminante est :

$$t = \frac{\bar{y}}{\frac{S_y}{\sqrt{n}}} = 4,2$$

avec $\bar{y} = 0,53$

\bar{y} : moyenne des écarts

S_y : Ecart – type

n : nombre d'écarts

Le risque de première espèce ou le risque de refuser à tort l'hypothèse, est fixé à 5% et partagé en deux risques égaux $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,0025$.

Le nombre de degrés de liberté à considérer est celui qui est attaché à l'estimateur S_y soit : $\nu = n - 1$.

Dans notre cas, $t_{0,005} = 2,571$

Le t expérimental est supérieur au t calculé.

Conclusion :

Un écart significatif a été mis en évidence en prenant un intervalle de confiance de 95% entre les deux systèmes.

Plus pratiquement, il y a des différences entre le prélèvement avec la ligne RÉSEAU et le système en direct.

D'un point de vue statistique, il y a un effet de la ligne de prélèvement. En effet, la moyenne des écarts est de 0,5 nmol/mol. Toutefois, expérimentalement, cet effet est considéré comme négligeable car il est inférieur à la résolution de l'appareil.

Détermination de l'incertitude-type

L'incertitude type calculée est une incertitude évaluée selon une méthode de type A. Cette incertitude est en réalité l'écart type des écarts.

$$u = 0,32 \text{ nmol/mol}$$

Cas du SO₂

	Moyenne	Ecart type	Moyenne en direct	Ecart
Direct-27 04 04	200	0,447		
Ligne-27 04 04	199	0,894	200,0	-1,0
Direct-27 04 04	200	0,837		
Ligne-27 04 04	202	0,447	201,0	1,0
Direct-27 04 04	202	0,447		
Ligne-27 04 04	201	0,548	201,5	-0,5
Direct-27 04 04	201	0,548		
Ligne-27 04 04	203	1,140	200,5	2,5
Direct-27 04 04	200	0,000		
Ligne-27 04 04	198	0,837	200,0	-2,0
Direct-27 04 04	200	0,707		
Ligne-27 04 04	200	0,000	199,5	0,5
Direct-27 04 04	199	0,707		

Tableau n°9 : Résultats obtenus sur le SO₂ en nmol/mol

Les moyennes représentent la moyenne de 5 prélèvements d'1 minute durant 5 minutes après une génération de 15 minutes. L'écart est la différence entre la moyenne des deux moyennes en direct et la moyenne avec la ligne.

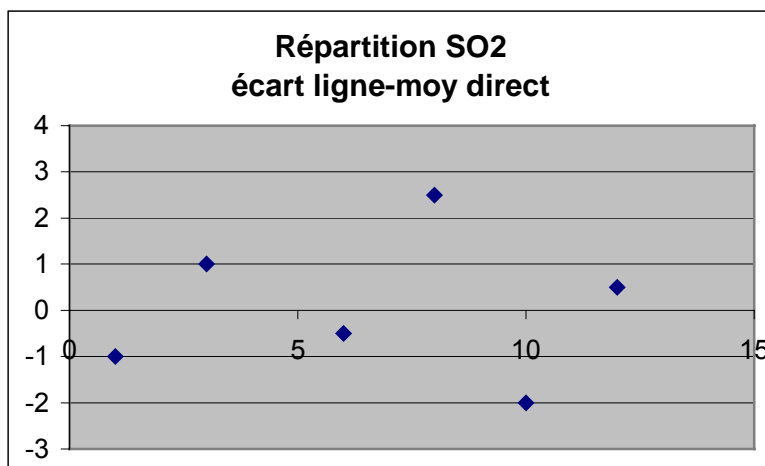
Répartition des écarts autour du zéro

Figure n°8 : Répartition des écarts autour du zéro

Les écarts sont répartis aléatoirement autour du zéro.

Evaluation des pertes

La moyenne des écarts est de 0,08 nmol/mol avec un écart type de 1,59 nmol/mol. Afin de vérifier qu'il n'y a pas de différence significative entre le système sans ligne de prélèvement et le système avec ligne de prélèvement le test statistique de la comparaison des moyennes de deux variables appariées est appliqué.

Test statistique : Emploi de la loi de student.

Hypothèse H_0 : Le prélèvement avec la ligne RÉSEAU est identique au prélèvement sans ligne ; soit (Ligne RÉSEAU – Ligne en direct) = 0.

Conditions de validité : La population des écarts est normale.

La fonction discriminante est :

$$t = \frac{\bar{y}}{\frac{S_y}{\sqrt{n}}} = 0,128$$

avec $\bar{y} = 0,08$

\bar{y} : moyenne des écarts

S_y : Ecart – type

n : nombre d'écarts

Le risque de première espèce ou le risque de refuser à tort l'hypothèse, est fixé à 5% et partagé en deux risques égaux $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,0025$.

Le nombre de degrés de liberté à considérer est celui qui est attaché à l'estimateur S_y soit : $\gamma = n - 1$.

Dans notre cas, $t_{0,005} = 2,571$

Le t expérimental est inférieur au t calculé.

Conclusion :

Un écart non significatif a été mis en évidence en prenant un intervalle de confiance de 95% entre les deux systèmes.

Plus pratiquement, il n'y a pas de différence entre le prélèvement avec la ligne RÉSEAU et le système en direct.

Détermination de l'incertitude-type

L'incertitude type calculée est une incertitude évaluée selon une méthode de type A. Cette incertitude est en réalité l'écart type des écarts.

$u = 1,59$ nmol/mol

Cas de l'ozone

	Moyenne	Ecart type	Moyenne en direct	Ecart
Direct-26 04 04	30,0	0,000		
Ligne-26 04 04	29,0	0,000	29,5	-0,5
Direct-26 04 04	29,0	0,000		
Ligne-26 04 04	29,4	0,548	29,0	0,4
Direct-26 04 04	29,0	0,000		
Direct-29 04 04	30,2	0,447		
Ligne-29 04 04	30,6	0,548	30,6	0,0
Direct-29 04 04	31,0	0,000		
Ligne-29 04 04	32,4	0,548	30,9	1,5
Direct-29 04 04	30,8	0,500		
Ligne-29 04 04	31,0	0,707	29,9	1,1
Direct-29 04 04	29,0	0,447		
Ligne-29 04 04	29,6	0,548	29,5	-0,1
Direct-29 04 04	30,0	0,000		

Tableau n°10 : Résultats obtenus sur l'Ozone en nmol/mol

Les moyennes représentent la moyenne de 5 prélèvements d'1 minute durant 5 minutes après une génération de 15 minutes. L'écart est la différence entre la moyenne des deux moyennes en direct et la moyenne avec la ligne.

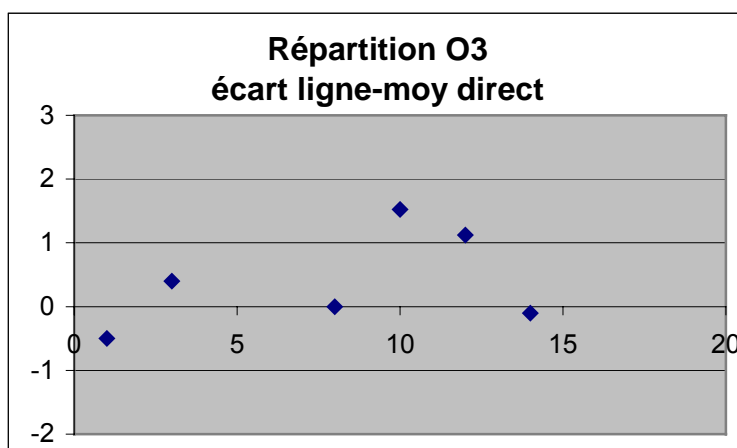
Répartition des écarts autour du zéro

Figure n°9 : Répartition des écarts autour du zéro

Les écarts sont répartis aléatoirement autour du zéro.

Evaluation des pertes

La moyenne des écarts est de 0,41 nmol/mol avec un écart type de 0,78 nmol/mol. Afin de vérifier qu'il n'y a pas de différence significative entre le système sans ligne de prélèvement et le système avec ligne de prélèvement le test statistique de la comparaison des moyennes de deux variables appariées est appliqué.

Test statistique : Emploi de la loi de student.

Hypothèse H_0 : Le prélèvement avec la ligne RÉSEAU est identique au prélèvement sans ligne ; soit (Ligne RÉSEAU – Ligne en direct) = 0.

Conditions de validité : La population des écarts est normale.

La fonction discriminante est :

$$t = \frac{\bar{y}}{\frac{S_y}{\sqrt{n}}} = 1,289$$

avec $\bar{y} = 0,41$

\bar{y} : moyenne des écarts

S_y : Ecart – type

n : nombre d'écarts

Le risque de première espèce ou le risque de refuser à tort l'hypothèse, est fixé à 5% et partagé en deux risques égaux $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,0025$.

Le nombre de degrés de liberté à considérer est celui qui est attaché à l'estimateur S_y soit : $\gamma = n - 1$.

Dans notre cas, $t_{0,005} = 2,571$

Le t expérimental est inférieur au t calculé.

Conclusion :

Un écart non significatif a été mis en évidence en prenant un intervalle de confiance de 95% entre les deux systèmes.

Plus pratiquement, il n'y a pas de différence entre le prélèvement avec la ligne RÉSEAU et le système en direct.

Détermination de l'incertitude-type

L'incertitude type calculée est une incertitude évaluée selon une méthode de type A. Cette incertitude est en réalité l'écart type des écarts.

$u = 0,78$ nmol/mol

Conclusion

Polluants	Influence de la ligne de prélèvement	Incertitude type
NO	Non	0,31 nmol/mol
SO ₂	Non	1,59 nmol/mol
Ozone	Non	0,78 nmol /mol

Tableau 11 : Résultats obtenus en nmol/mol pour le réseau de mesure n°4.

- Il n'a pas été constaté d'effet ligne de prélèvement sur les trois polluants.
- Pour le SO₂, l'incertitude est de 1,59 nmol/mol. Cette incertitude semble être importante, mais les résultats montrent qu'elle provient essentiellement de l'analyseur de SO₂ qui avait une reproductibilité sur deux jours de 2,5 nmol/mol. On note un écart maximum de 2 nmol/mol, entre deux passages de gaz étalon sur une journée.

6.3. ANNEXE N°3 : RESULTATS DU RESEAU DE MESURE N°5

Cas du NO

	Moyenne	Ecart type	Moyenne en direct	Ecart
Ligne-01 04 04	145,2	0,44		
Direct-01 04 04	147,2	0,44		
Ligne-01 04 04	147,0	0,00	147,1	0,1
Direct-01 04 04	147,0	0,00		
Ligne-01 04 04	147,0	0,00	146,0	-1,0
Direct-01 04 04	145,0	0,00		
Ligne-01 04 04	145,0	0,00	145,3	0,3
Direct-01 04 04	145,6	0,54		
Ligne-01 04 04	145,0	0,00	145,3	0,3
Direct-01 04 04	145,0	0,00		
Ligne-01 04 04	145,4	0,54	145,5	0,1
Direct-16 03 04	146,0	0,00		

Tableau n°12 : Résultats obtenus sur le NO en nmol/mol

Les moyennes représentent la moyenne de 5 prélèvements d'1 minute durant 5 minutes après une génération de 15 minutes. L'écart est la différence entre la moyenne des deux moyennes en direct et la moyenne avec la ligne.

Note : Les résultats obtenus sont très stables. L'analyseur utilisé du réseau présente une répétabilité de 0,41 nmol/mol sur 8h et une reproductibilité de 0,41 nmol/mol sur 2 jours. On constate qu'il n'y a pas d'effet temps.

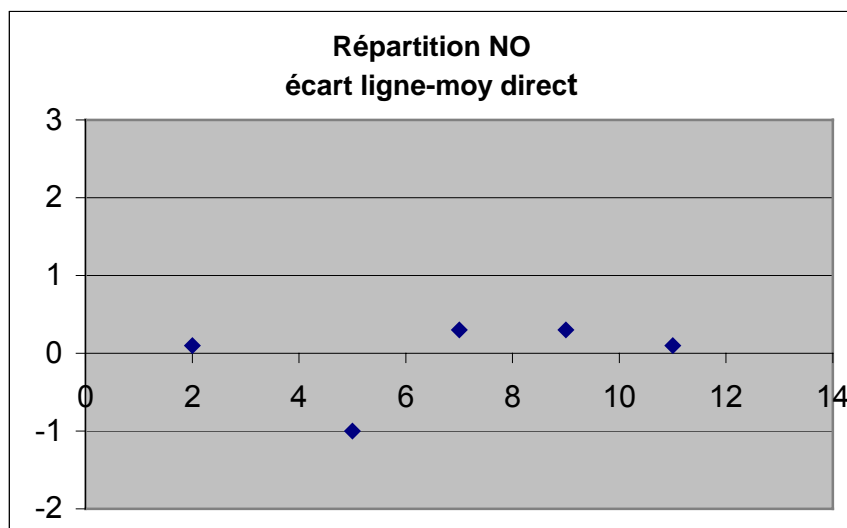
Répartition des écarts autour du zéro

Figure n°10 : Répartition des écarts autour du zéro

Les écarts ne sont pas répartis aléatoirement autour du zéro. Ils sont très proches du zéro et compris entre -1 nmol/mol et 1 nmol/mol.

Evaluation des pertes

La moyenne des écarts est de $-0,04$ nmol/mol avec un écart type de $0,55$ nmol/mol. Afin de vérifier qu'il n'y a pas de différence significative entre le système sans ligne de prélèvement et le système avec ligne de prélèvement le test statistique de la comparaison des moyennes de deux variables appariées est appliqué.

Test statistique : Emploi de la loi de student.

Hypothèse H_0 : Le prélèvement avec la ligne RÉSEAU est identique au prélèvement sans ligne ; soit (Ligne RÉSEAU – Ligne en direct) = 0.

Conditions de validité : La population des écarts est normale.

La fonction discriminante est :

$$t = \frac{\bar{y}}{\frac{S_y}{\sqrt{n}}} = -0,164$$

avec $\bar{y} = -0,04$

\bar{y} : moyenne des écarts

S_y : Ecart – type

n : nombre d'écarts

Le risque de première espèce ou le risque de refuser à tort l'hypothèse, est fixé à 5% et partagé en deux risques égaux $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,0025$.

Le nombre de degrés de liberté à considérer est celui qui est attaché à l'estimateur S_y soit : $\gamma = n - 1$.

Dans notre cas, $t_{0,005} = 2,776$

Le t expérimental est inférieur au t calculé.

Conclusion :

Un écart non significatif a été mis en évidence en prenant un intervalle de confiance de 95% entre les deux systèmes.

Plus pratiquement, il n'y a pas de différence entre le prélèvement avec la ligne réseau et le système en direct.

Détermination de l'incertitude-type

L'incertitude type calculée est une incertitude évaluée selon une méthode de type A. Cette incertitude est en réalité l'écart type des écarts.

$u = 0,55$ nmol/mol

Cas du SO₂

	Moyenne	Ecart type	Moyenne en direct	Ecart
Direct-31 03 04	230,0	1,58		
Ligne-31 03 04	231,2	0,44	232,3	1,1
Direct-31 03 04	234,6	1,51		
Ligne-31 03 04	235,6	1,34	234,8	-0,8
Direct-31 03 04	235,0	0,70		
Ligne-31 03 04	234,2	0,83	235,1	0,9
Direct-31 03 04	235,2	1,48		
Direct-02 04 04	182,0	1,00		
Ligne-02 04 04	189,6	0,54	188,5	-1,1
Direct-02 04 04	195,0	0,00		
Ligne-02 04 04	196,0	0,00	195,7	-0,3
Direct-02 04 04	196,4	0,54		

Tableau n°13 : Résultats obtenus sur le SO₂ en nmol/mol

Nota : les valeurs des moyennes du 02/04/04 sont plus faibles que celles du 31/03/04, car la dilution n'a pas été effectuée avec le même système de dilution. Le débit de dilution est de l'ordre de 50 l/min pour le 02/04/04.

Les moyennes représentent la moyenne de 5 prélèvements d'1 minute durant 5 minutes après une génération de 15 minutes. L'écart est la différence entre la moyenne des deux moyennes en direct et la moyenne avec la ligne.

Note : Lors de l'évaluation de la répétabilité de l'analyseur avec des bouteilles étalons, on a constaté que l'analyseur a augmenté de 25 nmol/mol sur 8 heures.

Par contre, le deuxième jour d'essai, l'analyseur était plus stable, car la dérive sur 8 heures était de 3 nmol/mol.

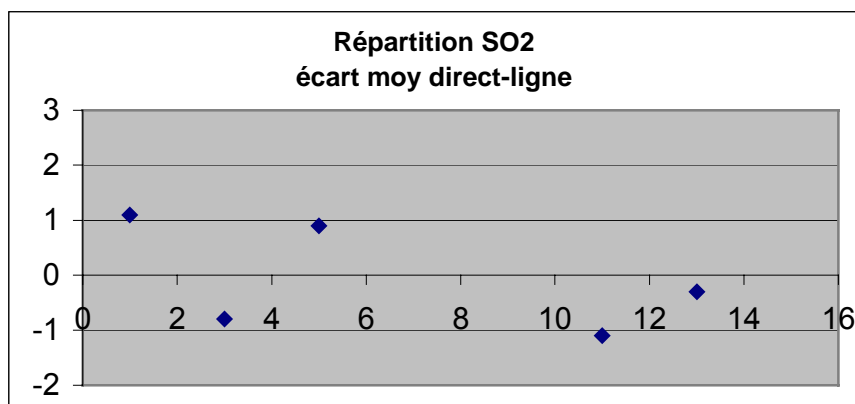
Répartition des écarts autour du zéro

Figure n°11 : Répartition des écarts autour du zéro

Les écarts sont répartis aléatoirement autour du zéro.

Evaluation des pertes

La moyenne des écarts est de -0,04 nmol/mol avec un écart type de 0,99 nmol/mol. Afin de vérifier qu'il n'y a pas de différence significative entre le système sans ligne de prélèvement et le système avec ligne de prélèvement le test statistique de la comparaison des moyennes de deux variables appariées est appliqué.

Test statistique : Emploi de la loi de student.

Hypothèse H_0 : Le prélèvement avec la ligne RÉSEAU est identique au prélèvement sans ligne ; soit (Ligne RÉSEAU – Ligne en direct) = 0.

Conditions de validité : La population des écarts est normale.

La fonction discriminante est :

$$t = \frac{\bar{y}}{\frac{S_y}{\sqrt{n}}} = -0,090$$

avec $\bar{y} = -0,04$

\bar{y} : moyenne des écarts

S_y : Ecart – type

n : nombre d'écarts

Le risque de première espèce ou le risque de refuser à tort l'hypothèse, est fixé à 5% et partagé en deux risques égaux $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,0025$.

Le nombre de degrés de liberté à considérer est celui qui est attaché à l'estimateur S_y soit : $\gamma = n - 1$.

Dans notre cas, $t_{0,005} = 2,776$

Le t expérimental est inférieur au t calculé.

Conclusion :

Un écart non significatif a été mis en évidence en prenant un intervalle de confiance de 95% entre les deux systèmes.

Plus pratiquement, il n'y a pas de différence entre le prélèvement avec la ligne RÉSEAU et le système en direct.

Détermination de l'incertitude-type

L'incertitude type calculée est une incertitude évaluée selon une méthode de type A. Cette incertitude est en réalité l'écart type des écarts.

$$u = 0,99 \text{ nmol/mol}$$

Cas de l'ozone

	Moyenne	Ecart type	Moyenne en direct	Ecart
Direct-29 03 04	30,0	0,25		
Ligne-29 03 04	29,2	0,26	30,1	0,9
Direct-29 03 04	30,3	0,70		
Ligne-29 03 04	30,3	0,96	30,4	0,1
Direct-29 03 04	30,6	0,46		
Ligne-29 03 04	32,5	0,27	31,4	-1,1
Direct-29 03 04	32,3	0,25		
Ligne-29 03 04	31,0	1,31	33,1	1,6
Direct-29 03 04	33,9	0,74		
Ligne-29 03 04	32,9	0,18		

Tableau n°14 : Résultats obtenus sur l'ozone en nmol/mol

Les moyennes représentent la moyenne de 5 prélèvements d'1 minute durant 5 minutes après une génération de 15 minutes. L'écart est la différence entre la moyenne des deux moyennes en direct et la moyenne avec la ligne.

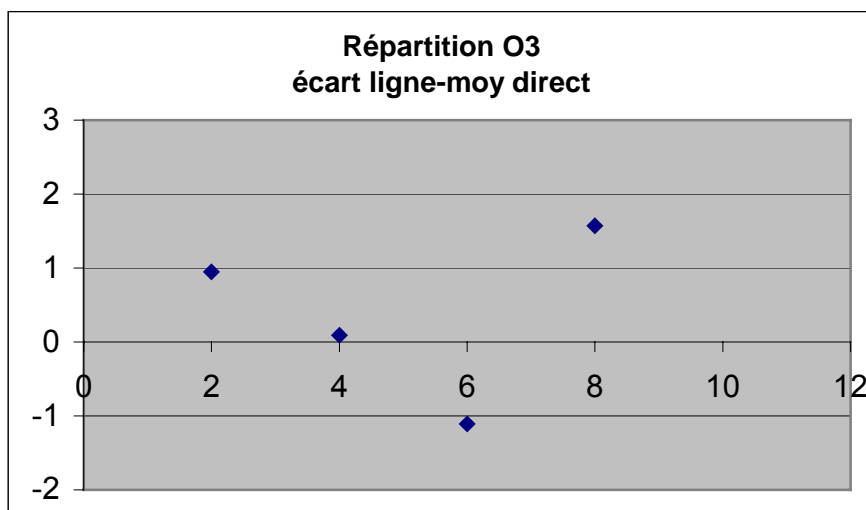
Répartition des écarts autour du zéro

Figure n°12 : Répartition des écarts autour du zéro

Les écarts sont répartis aléatoirement autour du zéro.

Evaluation des pertes

La moyenne des écarts est de 0,38 nmol/mol avec un écart type de 1,16 nmol/mol. Afin de vérifier qu'il n'y a pas de différence significative entre le système sans ligne de prélèvement et le système avec ligne de prélèvement le test statistique de la comparaison des moyennes de deux variables appariées est appliqué.

Test statistique : Emploi de la loi de student.

Hypothèse H_0 : Le prélèvement avec la ligne RÉSEAU est identique au prélèvement sans ligne ; soit (Ligne RÉSEAU – Ligne en direct) = 0.

Conditions de validité : La population des écarts est normale.

La fonction discriminante est :

$$t = \frac{\bar{y}}{\frac{S_y}{\sqrt{n}}} = 0,65$$

avec, $\bar{y} = 0,38$

\bar{y} : moyenne des écarts

S_y : Ecart – type

n : nombre d'écarts

Le risque de première espèce ou le risque de refuser à tort l'hypothèse, est fixé à 5% et partagé en deux risques égaux $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,0025$.

Le nombre de degrés de liberté à considérer est celui qui est attaché à l'estimateur S_y soit : $\gamma = n - 1$.

Dans notre cas, $t_{0,005} = 3,182$

Le t expérimental est inférieur au t calculé.

Conclusion :

Un écart non significatif a été mis en évidence en prenant un intervalle de confiance de 95% entre les deux systèmes.

Plus pratiquement, il n'y a pas de différence entre le prélèvement avec la ligne réseau et le système en direct.

Détermination de l'incertitude-type

L'incertitude type calculée est une incertitude évaluée selon une méthode de type A. Cette incertitude est en réalité l'écart type des écarts.

$$u = 1,16 \text{ nmol/mol}$$

Conclusion

Polluants	Influence de la ligne de prélèvement	Incertitude type
NO	Non	0,55 nmol/mol
SO ₂	Non	0,99 nmol/mol
Ozone	Non	1,16 nmol /mol

Tableau 15 : Résultats obtenus en nmol/mol pour le réseau de mesure n°5

