

1 Objet et domaine d'application

Cette instruction décrit la méthodologie d'évaluation des incertitudes sur les mesurages automatiques de SO₂, NO, NO₂, NO_x et O₃ (pas de temps 1/4h et moyennés).

Elle décrit les différents éléments entrant en compte dans l'estimation de l'incertitude à chaque étape de la chaîne de mesure d'un polluant gazeux.

La présente procédure est applicable par toute personne d'Atmo BFC qualifiée à réaliser et mettre à jour les estimations d'incertitude de mesure.

Elle s'applique aux polluants suivant :

- oxydes d'azote (NO, NO₂, NO_x)
- ozone (O₃)
- dioxyde de soufre (SO₂).

2 Documents de référence

FD X43-070-1 : Guide pratique pour l'estimation de l'incertitude de mesure des concentrations en polluants dans l'air ambiant

FD X43-070-2 : Guide pratique pour l'estimation de l'incertitude de mesure des concentrations en polluants dans l'air ambiant, partie 2 (estimation des incertitudes sur les mesurages automatiques de SO₂, NO, NO_x, NO₂, O₃ et CO réalisés sur site)

Recommandations techniques pour la mise en œuvre de la partie 2 du guide d'estimation de incertitudes portant sur les mesurages automatiques de SO₂, NO, NO₂, NO_x, O₃ et CO réalisés sur site (Document LCSQA)

Norme NF EN 14211 : Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en dioxyde d'azote et monoxyde d'azote par chimiluminescence

Norme NF EN 14212 : Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en dioxyde de soufre par fluorescence UV

Norme NF EN 14625 : Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration d'ozone par photométrie UV

3 Méthodologie

La méthodologie Atmo BFC est basée sur 2 documents :

- FD X43-070-2 : Guide pratique pour l'estimation de l'incertitude de mesure des concentrations en polluants dans l'air ambiant, partie 2 (estimation des incertitudes sur les mesurages automatiques de SO₂, NO, NO_x, NO₂, O₃ et CO réalisés sur site)
- Recommandations techniques pour la mise en œuvre de la partie 2 du guide d'estimation de incertitudes portant sur les mesurages automatiques de SO₂, NO, NO₂, NO_x, O₃ et CO réalisés sur site (Document LCSQA)

Ces deux documents sont eux même basés sur les exigences de la norme NF ENV 13005 (Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure) et des normes CEN.

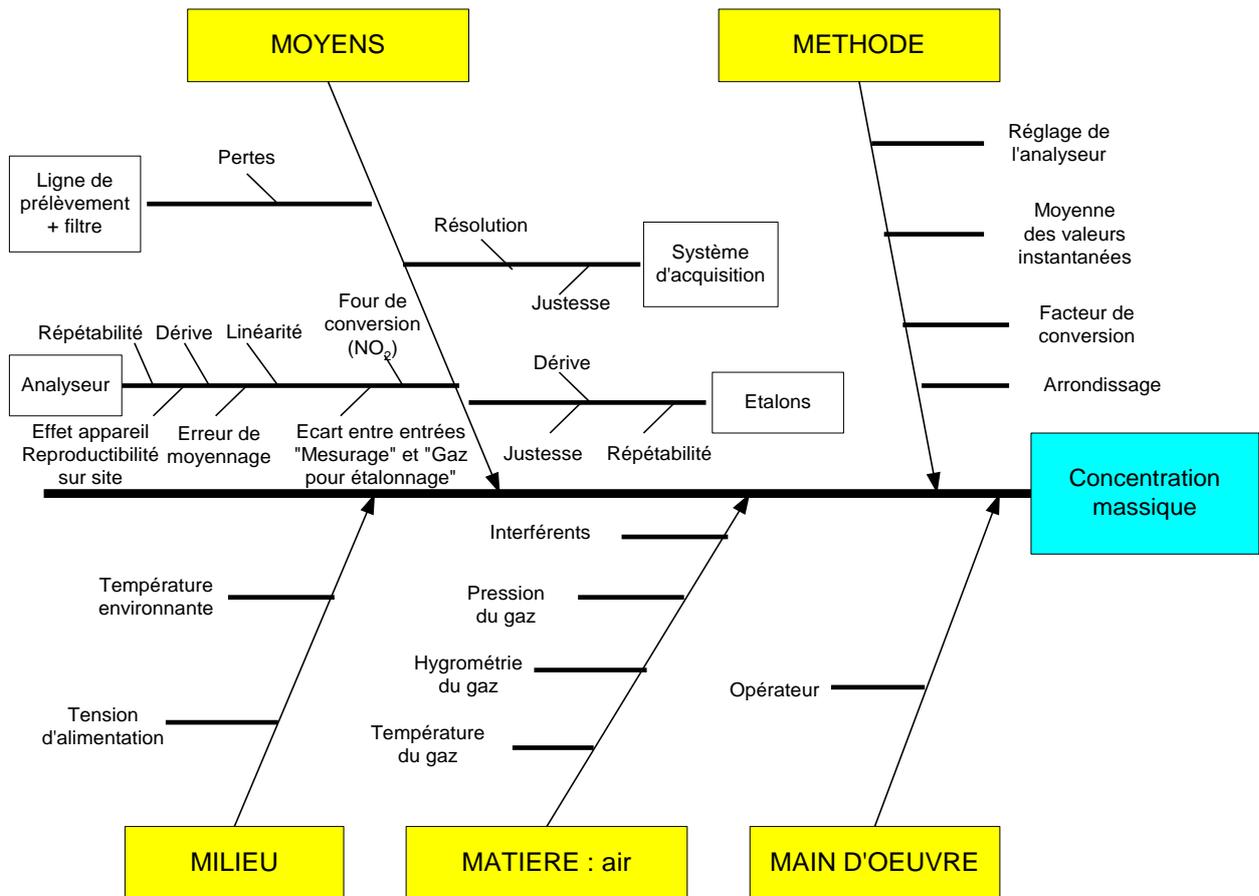
Les différences entre ces fascicules de documentation (FD) et les normes CEN, notamment l'annexe F de la norme NF EN 14211 (2012) qui est informative, résident essentiellement dans :

- Les formules du FD sont adaptées à la réalité du terrain dans les AASQA alors que les formules des normes sont basées essentiellement sur des EMT (celles de la norme),
- Prise en compte de la covariance pour le NO₂ dans le FD,
- Estimation des incertitudes de mesures sur du 1/4h, puis sur les agrégations possibles dans le FD, alors que l'approche de la norme est directement basée sur les VL (pas prise en compte de l'agrégation nécessaire dans la formule de calcul finale et donc de la norme NE ISO 11222 (notamment couverture temporelle, erreur systématique ou aléatoire...)).

Pour ces raisons nous appliquerons les fascicules de documentation plus adaptés à nos applications que les annexes informatives des normes CEN.

4 Le recensement des causes d'erreurs

Cette étape consiste en une analyse exhaustive de l'essai que l'on désire effectuer. L'un des outils utilisables est le diagramme des cinq « M ».



5 Détermination du modèle mathématique

Détermination de la loi mathématique entre le mesurande et les sources d'incertitudes (mesure directe ou indirecte).

Notre concentration volumique quart horaire est égale à :

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

Avec :

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

et

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

Puis on converti cette concentration volumique en massique (quart horaire) de la façon suivante :

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

6 Estimation des incertitudes-types

Les incertitudes-types doivent être exprimées en valeur absolue (nmol/mol ou µmol/mol) ; si une incertitude-type est calculée à partir d'une caractéristique de performance exprimée en % de la concentration, il convient de la multiplier par le niveau de concentration auquel est calculée l'incertitude.

6.1 Incertitude due au PRELEVEMENT

- Mode opératoire

Afin d'évaluer l'influence de la ligne de prélèvement et celle du filtre, Atmo BFC a suivi le mode opératoire suivant :

- ✓ Injection du gaz pour étalonnage en amont du porte-filtre avec le filtre
- ✓ usagé, puis en amont du porte-filtre sans filtre : le test porte sur l'influence du filtre. Ce dernier a été réalisé ponctuellement pendant plusieurs mois sur les stations potentiellement les plus encrassées du réseau. Les **maxima (en relatif)** par polluant observés pendant ces tests sont ensuite pris en compte dans le calcul d'incertitude. Ces écarts maxima ne doivent pas dépasser 3% (EMT).

Note : Par défaut, il pourra toujours être pris en compte la tolérance de 3%.

- ✓ Injection du gaz pour étalonnage en entrée du système de prélèvement puis à l'entrée de l'analyseur en amont du porte-filtre : le test porte sur l'influence de la ligne uniquement, qui doit être inférieure à **2% (EMT)**; il convient que les injections soient effectuées dans les mêmes conditions (c'est-à-dire avec ou sans le filtre).

Lors de ce test, si la fuite est placée en entrée de ligne et non au plus proche de l'analyseur, cela présente l'avantage de tester en même temps l'effet de la perte de charge dans la ligne et les absorptions.

L'effet de la pression ne doit pas dépasser 1%. Cependant, on considère cet effet comme étant inclus dans l'incertitude de 2% liée à la ligne de prélèvement.

De plus dans le cas des NO_x, les essais sont effectués en NO, NO_x et NO₂.

- **Traitement statistique des résultats**

Les écarts de concentration calculés à partir des mesurages obtenus ou les EMT sont utilisés pour déterminer l'incertitude-type associée au prélèvement comme suit :

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

Avec :

$u(C_{\text{prélèvement } t})$ l'incertitude-type due au prélèvement,

$E_{\text{max, ligne}}$ l'écart maximum de concentration lié aux pertes dans la ligne,

$E_{\text{max, filtre}}$ l'écart maximum de concentration lié aux pertes dues au filtre.

Outre les écarts de concentration qui peuvent être induits par une adsorption dans la ligne ou par des pertes de charge, les normes NF EN 14211 et NF EN 14625 donnent une procédure pour estimer l'augmentation potentielle de concentration en NO₂ et de perte en NO par réaction entre NO et O₃.

Comme cité au §6.3.3 de la norme NF EN 14211, « une variation significative des concentrations en NO et NO₂ peut être évitée lors que le temps de séjour dans le système de prélèvement est $\leq 3s$. L'exigence relative au temps de séjour dans l'analyseur est $\leq 3s$. ». Il est donc admis que le respect des temps de résidence indiqués dans les normes permet de s'affranchir de ce calcul (conduisant à la quantification de l'augmentation de NO₂ et de la perte de NO).

6.2 Incertitude due à la CHAÎNE D'ETALONNAGE

- **Mode opératoire**

L'analyseur est réglé en 2 points avec un gaz de zéro et un gaz de point échelle.

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

- Traitement statistique des résultats

Gaz de zéro

Grâce à l'expérience acquise aux niveaux des réseaux français, pour calculer l'incertitude sur la concentration C₀ du gaz de zéro, il est recommandé de prendre une erreur maximale tolérée (EMT) de 2 nmol/mol pour les composés O₃, NO/NO_x/NO₂ et SO₂.

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

L'incertitude sur la concentration C₀ du gaz de zéro est calculée comme suit :

$$u(C_0) = \sqrt{\left(\frac{U(\text{Etalon})}{2}\right)^2 + \left(\frac{EMT_D}{\sqrt{3}}\right)^2}$$

Avec :

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

Postulat : Dans le gaz de zéro de pureté supérieure ou égale à 99,9997%, on peut considérer que les concentrations en O₃, SO₂ et NO/NO_x sont nulles (n'étant pas pour l'instant en mesure de quantifier les concentrations voisines de zéro) : dans ce cas, l'incertitude associée est calculée en utilisant une loi uniforme de demi-étendue 1 nmol/mol pour l'O₃, le SO₂ et le NO/NO_x.
- EMT_D écart maximal toléré en dérive de la concentration du gaz de zéro entre deux étalonnages de ce gaz (en nmol/mol)

Gaz de point échelle

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

Avec :

- $u(C)$ l'incertitude-type due au gaz de point d'échelle (en nmol/mol),
- $U(\text{Etalon})$ l'incertitude élargie absolue du gaz de point d'échelle donnée sur le certificat d'étalonnage extrapolée à la concentration mesurée (en nmol/mol),

- u_D l'incertitude-type liée à la dérive de la concentration du gaz de point d'échelle entre deux étalonnages de ce gaz (en nmol/mol).

Concernant l'évaluation de la dérive, la valeur est égale à une valeur fixée sur la base des résultats des essais effectués par l'utilisateur (valeur réelle de dérive constatée) ; l'incertitude-type est calculée à partir de la moyenne des écarts entre deux résultats d'étalonnage consécutifs.

6.3 Incertitude due aux caractéristiques metrologiques des analyseurs de station

Les notions de mesurage élémentaire et indépendant sont reprises dans les différents paragraphes ci-après.

Ces 2 points sont définis de la façon suivante :

- ✓ Un mesurage élémentaire est un mesurage moyen sur une période égale au temps de réponse de l'analyseur (max 180s);
- ✓ Un mesurage indépendant est un mesurage élémentaire qui n'est pas influencé par un mesurage précédent ; il est obtenu en séparant deux mesurages élémentaires par au moins quatre temps de réponse.

6.3.1 Incertitude de lecture des étalons (répétabilité)

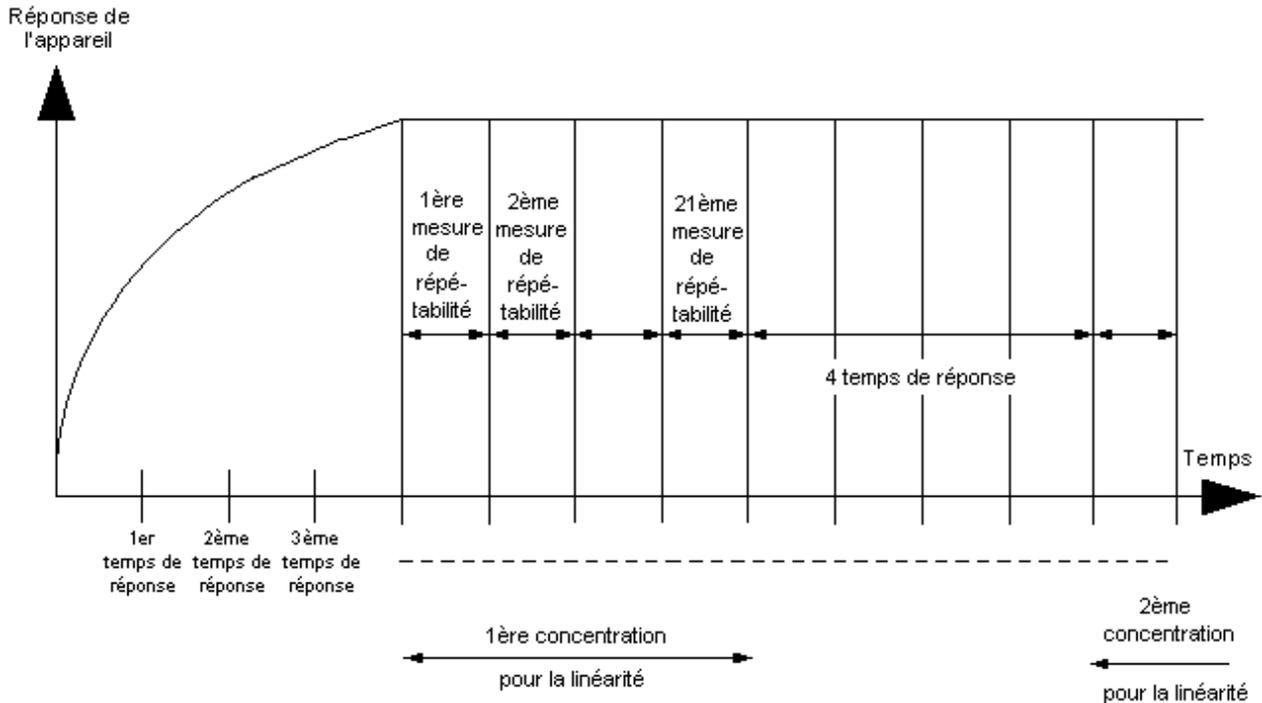
Il est considéré que l'incertitude de lecture est liée à la résolution et à la répétabilité de l'analyseur.

Mode opératoire

L'écart-type de répétabilité est calculé sur site ou au laboratoire lors des étalonnages périodiques conformément à l'instructions **IN015** en zéro et point d'échelle (concentration usuelle de raccordement).

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

Un gaz de zéro et un gaz de point échelle sont injectés dans l'analyseur et 10 mesurages élémentaires sont effectués pour chacun d'eux, le premier étant précédé d'un temps d'attente égal à 4 fois le temps de réponse (cf. figure ci-après).



Traitement statistique des résultats

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

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

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

Avec :

— $u(L_0)$ l'incertitude-type sur la lecture du gaz de zéro (en nmol/mol),

— s_{rz} l'écart-type de répétabilité à zéro (en nmol/mol),

— x_{iz} le $i^{\text{ème}}$ mesurage au point zéro (en nmol/mol),

— \bar{x}_z la valeur moyenne des n mesurages au point zéro effectués lors de l'évaluation de la répétabilité de l'analyseur (en nmol/mol).

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

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

Avec :

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

Atmo BFC considère l'ensemble de son parc d'analyseurs pour un gaz donné, en prenant en compte dans le budget d'incertitudes la valeur maximale d'écart-type de répétabilité pour les différentes concentrations testées et parmi les modèles d'analyseurs utilisés.

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

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

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

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

6.3.2 Incertitude de lecture volumique effectuée en air ambiant (répétabilité)

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

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

Avec :

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

Ces essais sont effectués au LIM ou avec le TAM (exploitation des tests métrologiques) conformément à leur mode opératoire.

Atmo BFC considère l'ensemble de son parc d'analyseurs pour un gaz donné, en prenant en compte dans le budget d'incertitudes la valeur moyenne des écarts-types relatif de répétabilité pour les différentes concentrations testées et parmi les modèles d'analyseurs utilisés.

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

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

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

Avec : $Rés$ la résolution de l'analyseur (en nmol/mol).

6.3.3 Incertitude-type due à l'écart entre entrée "mesure" et entrée "gaz pour étalonnage "

Atmo BFC n'est pas concerné par cette incertitude.

6.3.4 Incertitude de dérive de l'analyseur sur site

Mode opératoire

La contribution à l'incertitude de mesure de la dérive sur site de l'analyseur, peut être estimée soit à partir de « la dérive à long terme » telle que déterminée lors de l'évaluation de l'analyseur conformément aux normes NF EN 14211, NF EN 14212 et NF EN 14625, soit à partir de la dérive maximale ou la dérive moyenne que l'utilisateur a pu observer entre deux réglages de l'appareil (les normes exigent que ces derniers soient effectués au moins tous les 3 mois).

Atmo BFC utilise deux EMT en guise de dérives maximales tolérées : 5 ppb en zéro (normes CEN) et 8% en point d'échelle (issue de l'expérience du terrain). Ces EMT ont été fixées par l'expérience des techniciens et en fonction des exigences des normes CEN.

Remarque : Une seconde possibilité viserait à exploiter la base de données des raccordements des analyseurs en station qui sont effectués avec des étalons de transfert 2 → 3. De ce fait, la périodicité de contrôle de dérive serait liée à la périodicité de réglage de l'analyseur.

Traitement statistique des résultats

— A zéro

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

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

Avec :

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

— Au point échelle

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

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

Avec :

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

6.3.5 Incertitude de linéarité

Mode opératoire

Atmo BFC calcule l'incertitude-type liée à l'écart de linéarité en prenant comme résidu maximum $x_{lin,max}$, l'écart maximum relatif entre la teneur mesurée et la teneur générée, obtenu pour les niveaux de concentrations de tests autres que zéro. L'écart $x_{lin,max}$ est donc exprimé en % de la concentration à laquelle il a été mesuré.

Atmo BFC considère l'ensemble de son parc d'analyseur pour un gaz donné, en prenant en compte dans le budget d'incertitudes la valeur moyenne d'écart de linéarité relatif maximaux parmi les modèles d'analyseurs utilisés.

Traitement statistique des résultats

Atmo BFC considère qu'il y a une probabilité égale que l'écart de linéarité soit égal à une valeur de l'intervalle défini par $[-x_{lin,max} ; +x_{lin,max}]$. Il est donc appliqué une loi uniforme :

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

Avec :

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

6.3.6 Incertitude de reproductibilité sur site

Mode opératoire

L'incertitude-type de reproductibilité est calculée à partir des écarts entre les valeurs simultanées mesurées par les 2 appareils dans l'air ambiant.

Ayant peu les moyens de réalisés des essais conformément aux normes CEN, Atmo BFC prend par défaut le critère de performance des normes européennes : EMT de 5%. Les quelques tests réalisés sont valorisés dans le calcul d'incertitude.

Traitement statistique des résultats

L'incertitude de reproductibilité dans le temps $u(C_{\text{Reproductibilité}})$ entre deux analyseurs est estimée à partir du critère de performance de la norme européenne, comme suit :

$$u(C_{\text{Reproductibilité}}) = \sqrt{\left(\frac{\text{Critère}}{\sqrt{3}}\right)^2}$$

Atmo BFC considère l'ensemble de son parc d'analyseur pour un gaz donné, en prenant en compte dans le budget d'incertitudes le critère de performance de 5% pour l'ensemble des modèles d'analyseurs utilisés.

Dans le cas d'essais :

L'incertitude-type de reproductibilité sur site $u(C_{\text{Reproductibilitésur site}})$ est calculée à partir des écarts en utilisant l'équation ci-après :

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

Avec :

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

6.3.7 Incertitude-type due à l'erreur de moyennage

L'essai de moyennage permet de déterminer l'écart de réponse de l'analyseur obtenu lorsqu'on observe des variations à court terme de la concentration de l'air prélevé par rapport à la réponse qui serait obtenue pour la mesure d'un niveau constant et équivalent à la moyenne des variations de concentration. L'erreur de moyennage est évaluée en faisant

varier la concentration en mesurande selon des échelons à zéro et en un point d'échelle avec une fréquence définie.

Ce test n'étant pas réalisable au sein d'Atmo BFC, nous prenons par défaut les données maximales des rapports d'approbation type des appareils que nous possédons.

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

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

Avec :

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

6.4 Incertitude due aux paramètres physiques

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

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

Les essais consistent à faire varier chaque paramètre physique d'influence sur une plage prédéfinie afin de déterminer leur influence sur la réponse de l'analyseur.

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

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

Coefficient de sensibilité :

En l'absence d'essais effectués par les AASQA, Atmo BFC s'appuie sur les coefficients de sensibilité reportés dans les rapports d'évaluation des appareils.

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

L'amplitude de variation de la température ambiante est la plage de température définie pour le bon fonctionnement es appareil.

Ainsi l'incertitude-type est calculée comme suit :

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

Avec :

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

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

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

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

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

Avec :

- $u(C_{\text{Tension d'alimentation}})$ l'incertitude-type due à la tension d'alimentation (en nmol/mol),

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

Un test sur différentes station a permis de confirmer la plage de variation théorique (délivrée par EDF) de la tension en station à savoir $230\ V \pm 10\%$. Nous prenons donc cette plage pour l'ensemble de nos sites.

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

La pression du gaz prélevé est liée d'une part à la pression atmosphérique, d'autre part à la pression du système de prélèvement (chute de pression le long de la ligne de prélèvement).

Le réglage de l'analyseur étant réalisé en injectant le gaz pour étalonnage sans passer par la ligne de prélèvement, en l'injectant directement par l'entrée « mesure », il convient d'évaluer et de prendre en compte la différence de pression du gaz selon que l'analyseur est en réglage ou en période de mesure. Toutefois, il est à noter qu'en général les écarts de pression différentielle sont négligeables devant les variations possibles de pression atmosphérique ; l'intervalle de variation de la pression du gaz est essentiellement dépendant des variations de pression atmosphérique.

La pression du gaz n'étant pas mesurée, son intervalle de variation est estimé, à partir des variations possibles de pression atmosphérique.

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

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

Avec :

- $u(C_{Pression\ du\ gaz})$ l'incertitude-type due à la pression du gaz (en nmol/mol),
- $c_{j,inf}$ le coefficient de sensibilité de la réponse de l'analyseur à une variation de la pression du gaz (en nmol/mol/kPa),

- $P_{Obs\ min}$ la pression de gaz minimale observée sur site (en kPa),
- $P_{Obs\ max}$ la pression de gaz maximale observée sur site (en kPa),
- C_G la concentration du gaz utilisé pour l'évaluation (en nmol/mol),
- $C_{Vol,QH}$ la concentration volumique quart-horaire (en nmol/mol).

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

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

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

Avec :

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

NOTE L'intervalle de variation de la température du gaz à l'entrée de l'analyseur est fonction des variations de température de l'air ambiant prélevé, mais aussi de la température du local, de la longueur de la ligne de prélèvement et du débit de prélèvement. En effet, la modélisation mathématique des échanges thermiques entre la ligne de transfert du gaz et l'air environnant montre par exemple, que pour une température extérieure de l'air de 34°C, un débit de 1 l/min et une ligne de diamètre interne 2 mm, la température du gaz prélevé devient égale à 20°C après 1 m de distance parcourue depuis l'entrée dans la station. Il convient donc de prendre en compte ces facteurs pour évaluer l'intervalle de variation de la température du gaz prélevé.

Par défaut, on peut considérer que l'amplitude de variation de la température du gaz est égale à celle de la température environnante.

6.5 Incertitude due aux interférents

Mode opératoire

L'influence de la concentration de composés jugés comme interférents sur la valeur du mesurage est déterminée en comparant la réponse de l'analyseur avec et sans la présence de ces interférents.

Les tests sont effectués à zéro et en concentration ; dans le calcul d'incertitude, le coefficient à zéro et le coefficient au point d'échelle sont pris en compte.

Traitement statistique des résultats

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

L'incertitude-type est calculée à partir du coefficient de sensibilité et de la plage de variation de l'interférent par rapport à sa concentration dans le gaz pour étalonnage utilisé pour le réglage de l'analyseur (qui par définition est nulle).

$$u(C_{int j}) = \frac{C_{int j}}{Int_{j,test}} \sqrt{\frac{Int_{j,max}^2 + Int_{j,min} \times Int_{j,max} + Int_{j,min}^2}{3}}$$

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

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

$$S_{int,p} = \sum_{i=1}^k u(C_{int,pi})$$

$$S_{int,n} = \sum_{j=1}^t u(C_{int,nj})$$

Avec :

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

- $S_{int,n}$ la somme des incertitudes-types associées aux interférents ayant un impact négatif,
- $u(C_{int,nj})$ l'incertitude-type due au j^{ième} interférent ayant un impact négatif.

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

$$u(C_{int}) = \max[S_{int,p}; S_{int,n}]$$

Coefficient de sensibilité :

N'ayant pas les moyens de réaliser ce genre d'essais, Atmo BFC applique les coefficients de sensibilité reportés dans les rapports d'évaluation des appareils.

Plages de variation des interférents

Les plages de variations sont :

- ✓ Soit évaluées par Atmo BFC (mesures ou modèles)
- ✓ Soit issues de la norme NF EN ISO 14956 - Qualité de l'air - Évaluation de l'aptitude à l'emploi d'une procédure de mesurage par comparaison avec une incertitude de mesure requise ou des cadastres d'émission des AASQA.

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

	Toluène	0 à 100 µg/m ³
	o-xylène	0 à 30 µg/m ³
	m-xylène	0 à 60 µg/m ³

Tableau 3 : Plages de variation des interférents

(*) Dans une zone de circulation : 0 µg/m³ à 1 000 µg/m³

6.6 Incertitude due au TRAITEMENT et à L'ACQUISITION DES DONNEES

L'erreur due au système d'acquisition est liée :

- ✓ Au rang de l'arrondi choisi par l'utilisateur (donné par le facteur multiplicatif « Fmul »).
- ✓ Dans le cas d'un système analogique : réaliser un test de répétabilité (à l'aide d'un générateur de tension raccordé) ou prendre en compte la résolution en fonction des résultats obtenus (prendre la valeur la plus élevée).

NOTE : Au niveau du système d'acquisition des mesures, la concentration volumique est convertie en concentration massique et la moyenne quart-horaire massique est arrondie. Les règles d'arrondissement dépendent du système d'exploitation utilisé et du rang de l'arrondi choisi par l'utilisateur ; l'arrondi au plus proche s'applique, sauf dans le cas des valeurs médianes (c'est-à-dire quand le chiffre au niveau du rang d'arrondi choisi est égal à 5).

Dans le cas des stations CEGELEC, l'arrondi est toujours effectué au supérieur.

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

$$u(C_{\text{système d'acquisition}}) = \sqrt{\left(\frac{EMT_{\text{système d'acquisition}}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{Rés}{2\sqrt{3}}\right)^2}$$

Avec : Rés la résolution de la centrale d'acquisition (en nmol/mol).

Incertitude-type sur le facteur de conversion

Comme vu au chapitre 3.1.2, la concentration volumique quart-horaire $C_{Vol,QH}$ est convertie en concentration massique quart-horaire $C_{Mass,QH}$ en multipliant la première par un facteur de conversion $F_{conversion}$

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

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

L'incertitude sur le volume molaire des gaz est donnée dans la norme française NF X 02-012 - Normes fondamentales – Constantes physiques fondamentales (Avril 1987).

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

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

7 Estimation de l'incertitude élargie sur un mesurage ¼ horaire

7.1 Pour la concentration volumique quart-horaire $C_{Vol,QH}$ (en nmol/mol)

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

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

L'application de la loi de propagation des incertitudes conduit à :

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

Le calcul des coefficients de sensibilité conduit à :

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

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

$$\begin{aligned} u^2(C_{Vol,QH}) = & u^2(C_{QH\ brute}) + u^2(C_{Linéarité}) + u^2(C_{Entrées\ Mesurage/Gaz\ pour\ étalonnage}) + u^2(C_{Dérive}) \\ & + u^2(C_{Reproductibilité\ sur\ site}) + u^2(C_{Moyennage}) + u^2(C_{Ligne\ de\ prélèvement\ t}) + u^2(C_{Système\ d'acquisition}) \\ & + u^2(C_{Température\ environnante}) + u^2(C_{Tension\ d'alimentation}) + u^2(C_{Pression\ du\ gaz}) \\ & + u^2(C_{Température\ du\ gaz}) + u^2(C_{Int}) + u^2(C_{Vapeur\ d'eau}) \end{aligned}$$

Avec :

- $u^2(C_{Vol,QH})$ la variance sur la concentration volumique quart-horaire,
- $u^2(C_{QH\ brute})$ la variance sur la concentration volumique quart-horaire moyennée non corrigée,
- $u^2(C_{Linéarité})$ la variance de linéarité,
- $u^2(C_{Entrées\ Mesurage/Gaz\ pour\ étalonnage})$ la variance due à l'écart entre entrée "mesure" et entrée "gaz pour étalonnage",
- $u^2(C_{Dérive})$ la variance due à la dérive à long terme,
- $u^2(C_{Reproductibilité\ sur\ site})$ la variance de reproductibilité sur site,
- $u^2(C_{Moyennage})$ la variance due à l'erreur de moyennage,
- $u^2(C_{Ligne\ de\ prélèvement\ t})$ la variance due à la ligne de prélèvement,
- $u^2(C_{Système\ d'acquisition})$ la variance due au système d'acquisition,
- $u^2(C_{Température\ environnante})$ la variance due aux variations de la température environnante sur la réponse de l'analyseur,
- $u^2(C_{Tension\ d'alimentation})$ la variance due aux variations de la tension d'alimentation sur la réponse de l'analyseur,
- $u^2(C_{Pression\ du\ gaz})$ la variance due aux variations de la pression du gaz sur la réponse de l'analyseur,
- $u^2(C_{Température\ du\ gaz})$ la variance due aux variations de la température du gaz sur la réponse de l'analyseur,

- $u^2(C_{Int})$ la variance due à l'influence des interférents chimiques sur la réponse de l'analyseur,
- $u^2(C_{Vapeur\ d'eau})$ la variance due à l'influence de la vapeur d'eau sur la réponse de l'analyseur.

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

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

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

L'application de la loi de propagation des incertitudes conduit à :

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

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

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

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

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

L'équation conduit donc à l'équation suivante :

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

Avec :

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

- $u^2(C_0)$ la variance sur la concentration du gaz de zéro,
- $u^2(L)$ la variance sur la lecture obtenue pour le gaz de point échelle,
- $u^2(L_0)$ la variance sur la lecture obtenue pour le gaz de zéro,
- $u^2(L_{Vol,QH})$ la variance sur la lecture quart-horaire en volume.

7.2 Pour la concentration massique quart-horaire $C_{Mass,QH}$ (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

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

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

L'application de la loi de propagation des incertitudes conduit à :

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

Le calcul des coefficients de sensibilité conduit à :

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

En tenant compte de l'expression des coefficients de sensibilité:

$$u^2(C_{Mass,QH}) = F_{Conversion}^2 \times u^2(C_{Vol,QH}) + C_{Vol,QH}^2 \times u^2(F_{Conversion})$$

Avec :

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

8 Expression finale du résultat

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

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

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

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

Avec :

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

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

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

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

Avec :

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

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

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

$$U((C_{Mass,QH})_{NO_2}) = 2 \times \sqrt{u^2((C_{Mass,QH})_{NO_2})}$$

$$U_{rel}((C_{Mass,QH})_{NO_2}) = \frac{U((C_{Mass,QH})_{NO_2})}{(C_{Mass,QH})_{NO_2}} \times 100$$

Estimation de l'incertitude élargie sur un mesurage ¼ horaire de NO₂

La concentration volumique quart-horaire en NO₂ dans l'air ambiant est alors déterminée selon l'équation suivante :

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

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

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

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

L'application de la loi de propagation des incertitudes conduit à :

$$\begin{aligned}
 u^2((C_{Mass,QH})_{NO_2}) = & \left[\frac{100 \times F_{Conversion}}{\eta} \right]^2 \times u^2((C_{Vol,QH})_{NO_x}) + \left[\frac{100 \times F_{Conversion}}{\eta} \right]^2 \times u^2((C_{Vol,QH})_{NO}) \\
 + & \left[\frac{100 \times F_{Conversion}}{\eta} \right]^2 \times u^2(C_{Ligne\ de\ prélèvement\ t}) + \left[\frac{100 \times F_{Conversion}}{\eta} \right]^2 \times u^2(C_{Système\ d'acquisition}) \\
 + & \left[\frac{((C_{Vol,QH})_{NO_x} - (C_{Vol,QH})_{NO} + C_{Ligne\ de\ prélèvement\ t} + C_{Système\ d'acquisition}) \times 100}{\eta} \right]^2 \times u^2(F_{Conversion}) \\
 + & \left[\frac{((C_{Vol,QH})_{NO_x} - (C_{Vol,QH})_{NO} + C_{Ligne\ de\ prélèvement\ t} + C_{Système\ d'acquisition}) \times 100 \times F_{Conversion}}{\eta^2} \right]^2 \times u^2(\eta) \\
 - & 2 \times \left[\frac{100 \times F_{Conversion}}{\eta} \right]^2 \times u((C_{Vol,QH})_{NO_x}) \times u((C_{Vol,QH})_{NO}) \times r((C_{Vol,QH})_{NO_x}, (C_{Vol,QH})_{NO})
 \end{aligned}$$

Incertitude-type $u(\eta)$

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

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

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

$$u(\eta) = s_{valeurs}$$

Avec :

- $u(\eta)$ l'incertitude-type sur le rendement du four de conversion,
- $s_{valeurs}$ l'écart-type des valeurs des mesurages de rendement de four de conversion obtenues par l'utilisateur au cours du temps,

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

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

Expression finale du résultat

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

L'incertitude élargie absolue (exprimée en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) et l'incertitude élargie relative (exprimée en % de la concentration) associée à la concentration massique $(C_{\text{Mass,QH}})_{\text{NO}_2}$ sont calculées comme suit :

$$U((C_{\text{Mass,QH}})_{\text{NO}_2}) = 2 \times \sqrt{u^2((C_{\text{Mass,QH}})_{\text{NO}_2})}$$

$$U_{\text{rel}}((C_{\text{Mass,QH}})_{\text{NO}_2}) = \frac{U((C_{\text{Mass,QH}})_{\text{NO}_2})}{(C_{\text{Mass,QH}})_{\text{NO}_2}} \times 100$$

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

Les valeurs instantanées fournies par les analyseurs sont moyennées sur un pas de temps choisi par l'utilisateur ; ce pas de temps est le quart-horaire dans le cas des AASQA.

Les valeurs ainsi obtenues, considérées comme des résultats de mesure individuels, sont utilisées afin de déterminer des valeurs horaires, elles-mêmes utilisées pour déterminer des valeurs moyennes sur des périodes plus grandes (jour, mois, année...).

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

De plus, l'estimation de l'incertitude de la moyenne temporelle doit prendre en compte le système de mesure d'une part, et la couverture temporelle incomplète des données d'autre part, chacun contribuant de façon indépendante à l'incertitude de la moyenne temporelle.

La norme NF ISO 11222 « Détermination de l'incertitude de mesure de la moyenne temporelle de mesurages de la qualité de l'air » décrit une méthode d'estimation de l'incertitude sur la moyenne temporelle d'une série de données obtenues à partir d'un point de mesure spécifié sur une période de temps définie.

Toutefois, cette méthode n'est applicable qu'à condition que les données utilisées pour calculer la moyenne temporelle soient représentatives des variations temporelles du mesurande sur la période de temps définie, c'est-à-dire à condition que la variance des données disponibles soit équivalente à la variance de l'ensemble des données de la période temporelle considérée.

Soit la moyenne temporelle calculée en appliquant l'équation suivante :

$$\bar{C}_T = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N C_{\text{Ind},i}$$

Avec :

- $\overline{C_T}$ la moyenne temporelle sur la période de moyennage T ,
- N le nombre de mesurages relevés sur la période de moyennage considérée,
- $C_{Ind,i}$, $i=1$ à N les concentrations individuelles à partir desquelles est calculée $\overline{C_T}$.

La variance associée à la moyenne temporelle est donnée par l'équation suivante :

$$u^2(\overline{C_T}) = u_M^2(\overline{C_T}) + u_S^2(\overline{C_T})$$

Avec :

- $u^2(\overline{C_T})$ la variance associée à la moyenne temporelle,
- $u_M^2(\overline{C_T})$ la contribution liée au système de mesure (mode opératoire, matériels...),
- $u_S^2(\overline{C_T})$ la contribution liée à une couverture incomplète de la période de moyennage par les concentrations $C_{Ind,i}$.

9.1 Incertitude due à une couverture temporelle incomplète ($u_S^2(\overline{C_T})$)

La contribution des données manquantes sur l'incertitude associée à la moyenne temporelle est donnée par l'équation suivante :

$$u_S^2(\overline{C_T}) = \left(1 - \frac{N}{N_{max}}\right) \times \frac{1}{N} \times s^2(C_{Ind,i})$$

Avec :

- $u_S(\overline{C_T})$ la contribution liée à une couverture incomplète de la période de moyennage par les concentrations $C_{Ind,i}$,
- N le nombre de concentrations moyennées sur la période de moyennage T ,
- N_{max} le nombre maximal de concentrations correspondant à une couverture totale de la période de moyennage T ,
- $s(C_{Ind,i})$ l'écart-type des concentrations moyennées.

La variance $s^2(C_{Ind,i})$ dépend de la variabilité des concentrations massiques des polluants. De ce fait, pour les polluants primaires (ayant des régimes transitoires élevés), la norme ISO 11222 ne s'applique pas pour un moyennage inférieur au pas de temps journalier.

9.2 Incertitude due au système de mesure ($u_M^2(\overline{C}_T)$)

L'incertitude-type $u_M(\overline{C}_T)$ sur la moyenne temporelle due au système de mesure utilisé est composée d'incertitudes aléatoires et systématiques et est donnée par :

$$u_M^2(\overline{C}_T) = \frac{1}{N^2} \times \sum_{i=1}^N u_r^2(C_{Ind,i}) + u_{nr}^2(C_{Ind,i})$$

Avec :

- $u_M(\overline{C}_T)$ la contribution liée au système de mesure utilisé lors de la période de moyennage,
- N le nombre de concentrations moyennées sur la période de moyennage T ,
- $u_r^2(C_{Ind,i})$ la variance due à des éléments susceptibles de fluctuer dans le temps (reproductibilité du système...),
- $u_{nr}^2(C_{Ind,i})$ la variance due à des éléments ne fluctuant pas dans le temps (réglage, linéarité, acquisition des données).

La variance $u_r^2(C_{Ind,i})$ peut s'exprimer sous la forme d'une constante comme par exemple, l'incertitude-type de reproductibilité d'où l'expression $u_r^2(C_{Ind,i}) = C_{Ind,i} \times v_r$.

Avec :

- v_r l'incertitude-type relative constante de $C_{Ind,i}$.

Dans ce cas, la formule ci-dessus devient :

$$u_M^2(\overline{C}_T) = \frac{v_r^2}{N^2} \times \sum_{i=2}^N C_{Ind,i}^2 + u_{nr}^2(C_{Ind,i})$$

La difficulté d'estimation de l'incertitude-type $u_M^2(\overline{C}_T)$ réside dans le « classement » de chaque variance en variance aléatoire ou systématique sur la période de moyennage considérée.

Ce classement dépend principalement des méthodes de travail Atmo BFC.

Au vu des limites de l'outil Excel, l'estimation des incertitudes de mesures sur des pas de temps différents du quart horaire est réalisée via l'outil incert'R **IN028**. L'estimation sur le quart horaire est réalisée sur la trame **EN078**.

	Raccordement niv 2->3				Répétabilité		Dérive	Reproductibilité sur site	Coefficients de sensibilité	Interférents	Acquisition des données	Arrondissement des données
	Etalonnage	Reproductibilité du gaz de zéro	Reproductibilité du gaz de point d'échelle	Zéro	Point échelle							
Moyenne Horaire	Syst.	Syst.	Syst.	Aléa.	Aléa.	Syst.	Syst.	Syst.	Syst.	Syst.	Syst.	Syst.
Moyenne Journalière	Syst.	Syst.	Syst.	Aléa.	Aléa.	Syst.	Syst.	Aléa.	Aléa.	Aléa.	Syst.	Syst.
Moyenne Mensuelle	Aléa.	Syst.	Syst.	Aléa.	Aléa.	Aléa.	Aléa.	Syst.	Aléa.	Aléa.	Aléa.	Aléa.
Moyenne Annuelle	Aléa.	Syst.	Syst.	Aléa.	Aléa.	Aléa.	Aléa.	Syst.	Aléa.	Aléa.	Aléa.	Aléa.