



**Retour d'expérience
des premiers essais d'évaluation
réalisés selon les projets de normes CEN**

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Convention 115/03

C. RAVENTOS – Y. GODET

*Unité Qualité de l'Air
Direction des Risques Chroniques*

DÉCEMBRE 2003

Retour d'expérience des premiers essais d'évaluation réalisés selon les projets de normes CEN

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Convention 115/03
financée par la Direction de la Prévention
des Pollutions et des Risques (DPPR)

DECEMBRE 2003

C. RAVENTOS - Y. GODET

Ce document comporte 34 pages (hors couverture et annexes)

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	C. RAVENTOS	R. PERRET	M. RAMEL
Qualité	Ingénieur de la DRC	Responsable unité AIRE DRC	Coordination LCSQA INERIS
Visa			

TABLE DES MATIERES

1. INTRODUCTION	3
2. LES NORMES CEN.....	3
2.1 Contexte normatif.....	4
2.2 Contenu des normes	4
3. COMPARAISON DES TESTS D'ÉVALUATION DE LA NORME FRANÇAISE NF X 20-300 ET DE CEUX DES NORMES CEN	4
3.1 Conditions d'environnement pendant les essais.....	6
3.2 Qualité des gaz d'essai	7
3.3 Caractéristiques de performance des analyseurs évaluées	7
3.3.1 Principe de mise en œuvre des protocoles d'essais	9
3.3.2 Caractéristiques de performance évaluées	10
3.3.3 Calcul de l'incertitude élargie.....	15
4. RETOUR D'EXPERIENCE DE LA MISE EN ŒUVRE DES TESTS D'ÉVALUATION DES ANALYSEURS	16
4.1 Gaz d'essais.....	16
4.2 Critères de performance	17
4.3 Protocoles d'essais	19
4.4 Cas particulier des oxydes d'azote	26
5. RETOUR D'EXPERIENCE RELATIF AU CALCUL DE L'INCERTITUDE	27
5.1 Méthode de calcul de l'incertitude	28
5.2 Comparaison aux résultats interlaboratoires	31
6. CONCLUSION	33

1. INTRODUCTION

Les deux dernières campagnes d'évaluations d'analyseurs d'air ambiant réalisées à l'INERIS dans le cadre des travaux du LCSQA, ont été conduites conformément aux protocoles d'essais définis dans les projets de normes européennes élaborés au sein du CEN/TC 264/WG12. Elles ont consisté en l'évaluation comparée de quatre modèles d'analyseurs d'oxydes d'azote (2002-2003) et de quatre modèles d'analyseurs d'ozone (2003).

Outre des tests supplémentaires en laboratoire par rapport à ceux qui étaient prévus dans la norme NF X 20-300 (« Qualité de l'air – Evaluation des caractéristiques des analyseurs de gaz sur banc d'essai ») jusque là utilisée, les projets de normes européennes prévoient également un test d'une durée de 3 mois sur site, ainsi que l'établissement d'un budget d'incertitude pour vérifier que les dispositifs de mesure peuvent répondre aux exigences des Directives Européennes, en terme d'incertitude des mesures au niveau des valeurs limites.

Les deux évaluations mises en œuvre selon les normes européennes, permettent de tirer un certain nombre d'enseignements, synthétisés dans le présent rapport, en ce qui concerne :

- la mise en œuvre de nouveaux tests pour déterminer des caractéristiques de performances qui n'étaient pas prises en compte dans la norme NF X 20-300 ;
- les différences des protocoles d'essais définis dans les projets de norme CEN et dans la norme NF X 20-300 pour une même caractéristique testée ;
- l'identification d'un certain nombre de points à revoir dans les normes du CEN portant :
- soit sur des protocoles d'essais qui ne paraissent pas adaptés ou incomplets,
 - soit sur le choix des critères de performance auxquels doivent être conformes les caractéristiques métrologiques des appareils,
 - soit sur les conditions d'essais (conditions environnementales, exigences sur les gaz d'étalonnage) ;
- l'établissement de budgets d'incertitude.

En outre lors de la réunion de normalisation de la Commission X43D « Air Ambiant » en octobre, il a été procédé au dépouillement de l'enquête sur les projets de norme. Les commentaires des experts français portant sur la partie « évaluation des analyseurs », complémentaires aux enseignements tirés de la mise en application pratique des essais d'approbation de type, sont également donnés.

D'autres commentaires portant sur la mise en œuvre de la méthode de mesure sur site ont été faits par des experts, mais ne sont pas intégrés au présent rapport relatif au retour d'expérience des premiers essais d'évaluation.

2. LES NORMES CEN

Les normes élaborées par le groupe de travail CEN/TC 264/WG12 concernent les méthodes de mesurage pour la détermination, dans l'air ambiant :

- de l'ozone par photométrie UV – projet de norme EN 14625 ;
- des oxydes d'azote par chimiluminescence – projet de norme EN 14211 ;
- du monoxyde de carbone par absorption dans l'infra-rouge – projet de norme 14626 ;
- du dioxyde de soufre par fluorescence UV – projet de norme 14625.

2.1 CONTEXTE NORMATIF

Les textes étaient en enquête CEN au cours du second semestre de l'année 2003. C'est à cette étape que les pays membres peuvent émettre des commentaires techniques. Au niveau français, les commentaires proposés par les experts ont été examinés au sein de la Commission X43D « Air ambiant », les 21 et 22 octobre 2003.

Le dépouillement de l'enquête au niveau CEN aura lieu au cours du 1^{ier} trimestre 2004. Les commentaires et les décisions qui seront prises par le groupe de travail, conduiront probablement à modifier les textes, lesquels engendreront à leur tour des modifications des procédures d'essais pour les laboratoires d'évaluation.

2.2 CONTENU DES NORMES

Les normes élaborées par le groupe de travail intègrent dans la description des méthodes de mesure, non seulement des exigences de qualité pour les caractéristiques métrologiques des analyseurs, mais également des dispositions pour assurer la qualité des mesures lors de la mise en œuvre de la méthode « en routine ».

On peut distinguer quatre grandes parties :

- Le principe de mesure et l'équipement complet nécessaire, avec des spécifications relatives à la ligne de prélèvement et une description des différentes parties de l'analyseur ;
- Les essais « d'approbation de type », c'est à dire les essais d'évaluation des analyseurs à mettre en œuvre en laboratoire et sur site pour déterminer les caractéristiques métrologiques des appareils et leur sensibilité aux conditions environnementales (grandeur d'influence interférents physiques et chimiques), et pour s'assurer qu'elles répondent aux critères de performance donnés dans les normes ; ces essais sont plus particulièrement décrits dans le chapitre 3 de ce rapport ;
- La méthode de calcul de l'incertitude élargie associée au résultat de la mesure au niveau de la valeur limite réglementaire, afin de vérifier que l'analyseur choisi est conforme à l'exigence de la Directive pour le polluant considéré ; le calcul est basé sur les performances métrologiques déterminées lors de l'essai d'approbation de type, et doit tenir compte des conditions de site auxquelles les analyseurs sont susceptibles d'être soumis ;
- Les exigences en matière d'assurance qualité et de contrôles qualité à effectuer en routine afin de garantir que l'incertitude des résultats de mesure reste inférieure aux seuils fixés dans les Directives.

3. COMPARAISON DES TESTS D'EVALUATION DE LA NORME FRANÇAISE NF X 20-300 ET DE CEUX DES NORMES CEN

Au cours des dix dernières années, les évaluations d'analyseurs à l'INERIS ont été réalisées selon la norme française NF X 20-300 « Evaluation des caractéristiques des analyseurs de gaz sur banc d'essai ». Il s'agit d'une norme élaborée en 1982 et révisée en 1994. Le domaine d'application de cette norme est beaucoup plus large que celui de chacune des normes CEN. En effet, alors que les normes CEN concernent un composé spécifique, la norme française définit les principes et les procédures d'évaluation applicables à tout analyseur de gaz fonctionnant en continu ou en discontinu.

La norme NF X 20-300 est une norme générique qui peut être appliquée :

- pour une évaluation d'analyseur en vue d'une approbation de type ou d'une certification d'analyseur comme dans le cas des normes CEN ; les caractéristiques sont alors déterminées au niveau de la valeur limite réglementaire ;
- mais aussi pour déterminer les caractéristiques d'un analyseur nécessaires au calcul de l'incertitude associée à un résultat de mesure sur site ; dans ce cas les caractéristiques doivent être déterminées pour les niveaux de concentrations susceptibles d'être mesurés.

Du fait du caractère générique de la norme française, la gamme sur laquelle est testé l'analyseur n'est pas imposée. Dans le cas des normes CEN, l'objectif est de décrire la méthode de référence pour la mesure du composé considéré, en application des Directives européennes¹ fixant les valeurs limites dans l'air ambiant. Par conséquent l'évaluation de l'analyseur doit être réalisée sur une gamme donnée, fixée en fonction du seuil réglementaire, et les performances de l'analyseur sont évaluées au niveau de cette valeur limite. L'inconvénient de fixer une gamme d'essai est que cela signifie qu'il faudrait utiliser l'analyseur sur cette plage ; or selon l'emplacement des stations, une gamme plus faible peut être plus appropriée.

Il est à noter cependant, que sur la plupart des analyseurs actuels, la gamme choisie et affichée, ne sert qu'à limiter la sortie analogique ; du point de vue de la mesure, l'analyseur n'a en fait qu'une gamme (par exemple 50 - 100 000 ppb) et si celle affichée (par exemple 0-500 ppb) est inférieure à la gamme de l'appareil, l'analyseur continue à faire la mesure même lorsqu'il est en dépassement de la pleine échelle de la plage choisie (par exemple à 600 ppb) ; en revanche il affichera une valeur correspondant à la pleine échelle (c'est à dire 500 ppb).

Dans la norme NF X 20-300, les protocoles de tests décrits correspondent à des essais à réaliser en laboratoire. Comme il est indiqué dans le domaine d'application, le document ne porte pas sur l'évaluation sur site.

Dans le cas des normes CEN, l'approbation de type prévoit des essais en laboratoire sur un analyseur, mais aussi un essai sur site pendant trois mois avec deux analyseurs identiques échantillonnant l'air au même point.

Les normes françaises et la partie « approbation de type » des normes européennes présentent des différences à plusieurs niveaux :

- les conditions d'environnement dans lesquelles doivent être placés les analyseurs présentent des écarts,
- les normes CEN fixent des exigences de qualité pour les gaz utilisés lors des essais en laboratoires et sur site, en terme d'incertitudes et de pureté des gaz,
- la norme française et les normes CEN ne couvrent pas exactement les mêmes caractéristiques métrologiques pour les essais en laboratoire,
- les protocoles de test ne sont pas toujours identiques pour une même caractéristique.

¹ Pour le NO₂ et le SO₂ : Directive 1999/30/CE du 22 avril 1999.

Pour le CO : Directive 2000/69/CE du 16 novembre 2000.

Pour l'O₃ : Directive 2002/3/CE du 12 février 2002.

3.1 CONDITIONS D'ENVIRONNEMENT PENDANT LES ESSAIS

La comparaison des conditions d'environnement fixées dans la norme française d'une part et dans les textes CEN d'autre part est donnée dans le tableau 1.

Les conditions s'entendent pour les essais autres que celui correspondant au test de l'influence du paramètre considéré.

Tableau 1 : comparaison des conditions d'environnement requises

Paramètre	Norme NF X 20-300	Normes CEN
Pression du gaz prélevé ^(a)		Spécification du fabricant Stabilité : ± 0,2 kPa
Pression	Pression atmosphérique locale	
Température du gaz prélevé		Entre 20°C et 23°C Stabilité : ± 2 °C
Température de l'air environnant	Entre 18°C et 25°C Stabilité : ± 1°C	Entre 20 C et 23°C Stabilité : ± 2°C
Tension électrique d'alimentation	Entre 220V et 230V Stabilité : ± 1%	Tension nominale et selon les spécifications du fabricant Stabilité : ± 1%
Débit de l'échantillon dans l'analyseur		Spécification du fabricant ^(b)
Humidité relative	Entre 15% et 75% Stabilité : ± 10%	

(a) **Pression du gaz prélevé** : la pression du gaz prélevé (en entrée d'analyseur) est fonction de la pression atmosphérique, et de la pression relative, positive ou négative selon la configuration du système de prélèvement de l'air analysé de l'analyseur. La pression atmosphérique ne variant pas ou peu au cours d'un essai en laboratoire (excepté pour l'essai de dérive à court terme sur 12 h, qui est plus long), lors des deux dernières évaluations réalisées à l'INERIS, la stabilité de la pression du gaz prélevé a été suivie en contrôlant la pression relative dans le manifold dans lequel sont injectés les mélanges de gaz et sur lesquels sont connectés les analyseurs.

Les fabricants d'appareils ne donnent pas toujours de spécifications sur la pression du gaz échantillonné. Cependant, les analyseurs sont plus ou moins sensibles, selon le principe de mesure et selon la conception du circuit fluïdique, aux variations de pression différentielle entre entrée et sortie d'analyseur. En général la pression en aval de l'analyseur qui est fixée par la configuration de la sortie (sortie directe à l'air libre ou utilisation d'une ligne pour rejeter les gaz dans un évènement) ne varie pas ; les variations de pression différentielle entre entrée et sortie d'analyseur sont donc essentiellement dues aux variations de pression en entrée d'analyseur.

Dans le cadre des essais en laboratoire, il est donc important que la pression relative en entrée d'analyseur soit maintenue constante, en particulier quand on change de mélange gazeux (par exemple lors de l'essai du temps de réponse quand on passe de gaz zéro à un mélange étalon, ou lors des tests d'influence d'interférents). De même lors des essais sur site, les calibrages et contrôles de calibrage doivent être effectués dans les mêmes conditions de pression afin qu'une apparente dérive ne soit pas due à des variations des conditions d'injection.

Cela implique également lors de mesures « en routine », que les débits et pression d'injection des mélanges étalons lors des calibrages soient les mêmes que ceux d'injection de l'air ambiant échantillonné.

- (b) **Débit de l'échantillon dans l'analyseur** : lors des essais en laboratoire, afin que le débit de l'échantillon corresponde aux spécifications de l'appareil, le gaz à analyser est généré en excès dans le manifold ; chaque analyseur prélève avec sa pompe interne le débit de gaz qui lui est nécessaire, et l'excès de gaz injecté au niveau du manifold est rejeté par un événement.

3.2 QUALITE DES GAZ D'ESSAI

Les normes CEN fixent des exigences en terme de pureté et d'incertitude des gaz utilisés pour les essais en laboratoire et pour le calibrage et le contrôle des analyseurs au cours de l'essai sur site.

Le seuil d'incertitude des gaz est fixé à 1%. L'un des commentaires français émis par la Commission X43D est que cette exigence est trop contraignante, car difficile à respecter, voire non atteignable pour certains composés. Il est donc proposé de fixer l'incertitude des gaz étalons à 3%. En outre la plupart des tests consistent en des mesures différentielles ; ce qui importe est donc la répétabilité de génération des mélanges gazeux. Il est proposé d'ajouter une exigence sur le banc de génération des mélanges de gaz égale à 1,5%.

En ce qui concerne les critères de pureté, les seuils fixés sont également trop sévères, car pas toujours quantifiables, et il est donc demandé, dans le cadre de l'enquête sur les normes, qu'ils soient revus.

3.3 CARACTERISTIQUES DE PERFORMANCE DES ANALYSEURS EVALUEES

Les caractéristiques de performance référencées dans la norme NF X 20-300 et dans les normes CEN sont listées dans le tableau 2.

En ce qui concerne les caractéristiques de performance qui doivent être testées dans le cas des normes CEN, les principales différences par rapport à la norme NF X 20-300 sont :

- Un nombre plus important de caractéristiques métrologiques à déterminer en laboratoire ;
- Un essai sur site pendant trois mois avec deux analyseurs ;
- Un budget d'incertitudes à établir sur la base des résultats des essais en laboratoires et sur site et sur la base de l'estimation des variations des grandeurs d'influence ;
- Une exigence de performance métrologique des appareils : les valeurs de chacune des caractéristiques testées doivent respecter des critères de performance fixés dans les normes. Le respect de ces seuils est exigé afin que les appareils puissent être conformes au critère imposé sur l'incertitude, qui correspond à la valeur d'incertitude maximale fixée dans les Directives Européennes réglementant les composés visés. Les critères sont donnés dans le tableau 2.

Dans le cas des normes CEN, on peut distinguer 4 catégories de caractéristiques : celles testées en laboratoire dont l'influence est prise en compte dans le calcul d'incertitude, celles testées en laboratoire qui sont seulement comparées à un critère de performance, et de même pour l'essai sur site.

Les caractéristiques non prises en compte dans le calcul d'incertitude sont : le temps de réponse, la différence entre le port de prélèvement et le port de calibrage, la période de fonctionnement sans intervention, la disponibilité de l'analyseur et les dérives à court terme.

Tableau 2 : Caractéristiques de performances à déterminer

	Norme NF X 20-300	Projets de normes CEN (version janvier 2003)			
		Caractéristiques de performance	Caractéristiques de performance	Critères de performance (inférieur ou égal à)	
				SO ₂ , NO _x , O ₃	CO
ESSAIS EN LABORATOIRE					
Temps de réponse	X	X	180 s		
Différence relative entre temps de réponse à la montée et à la descente		X	10%		
Linéarité	X	X	2 ppb à 0 5% de la valeur mesurée	0,2 ppm à 0 5% de la valeur mesurée	
Limite de décision	X				
Limite de détection	X				
Limite de quantification	X				
Répétabilité		X	1 ppb à 0 3 ppb à la VLH ^(a)	0,1 ppm à 0 0,3 ppm à la VLH	
Dérive « à court terme »	X	X	2 ppb à zéro 6 ppb à 80% PE ^(b)	0,1 ppm à zéro 0,6 ppm 80% PE	
Facteurs d'influence ^(c)	X	X	Téchantillon Tambiante Pression atmo Tension élec.	0,5 ppb/K 0,5 ppb/K 1% de val mes/kPa 0,3 ppb/V	
Interférents	X	X	Fonction du mesurande ^(d) et des interférents		
Hystérésis	X				
Essai de moyennage		X	7% de la valeur mesurée		
Différence entre ports de prélèvement et de calibrage		X	1%		
<i>Pour NO_x : rendement convertisseur</i>		X	≥ 98%		
<i>Pour NO_x : augmentation de la conc. en NO₂ due au temps séjour dans l'analyseur</i>		X	2% de la valeur mesurée		
ESSAI SUR SITE					
Dérive à long terme		X	5 ppb à zéro 5% de la valeur mesurée	0,5 ppm à zéro 5% de la valeur mesurée	
Reproductibilité		X	5% de la moyenne sur 3 mois		
Période de fonctionnement sans intervention		X	≥ 2 semaines		
Période de disponibilité de l'analyseur		X	≥ 90%		
CALCUL D'INCERTITUDE					
Incertitude élargie		X	15%		

(a) VLH : valeur limite horaire ou autre valeur limite réglementaire de référence

(b) PE : pleine échelle de certification

(c) Testés à 70-80% de la PE

(d) Mesurande : composé faisant l'objet de la mesure, c'est à dire CO, NO-NO₂, SO₂ ou O₃

3.3.1 Principe de mise en œuvre des protocoles d'essais

Mesurages « élémentaires », mesurages « indépendants »

Selon l'objet d'une mesure, l'acquisition de données peut être programmée avec une fréquence variable : 1 s, 2 s, 10 s, 1 min ... : pour déterminer le temps de réponse de l'analyseur dans le cas d'une évaluation de l'appareil, la fréquence sera la plus rapide possible ; pour une mesure en routine la fréquence peut être beaucoup plus grande. Et selon la fréquence d'acquisition, la valeur enregistrée à chaque pas peut correspondre à une valeur instantanée fournie par l'analyseur (qui en général est déjà une valeur moyennée sur une période qui dépend par exemple de la programmation du filtre électronique), ou à une concentration moyenne sur une période égale à l'intervalle de temps entre deux pas. Le mode d'acquisition et de traitement des données a donc une influence sur les valeurs obtenues.

Et pour un test de détermination d'une caractéristique de performance dans le cadre de l'évaluation d'un analyseur, le résultat final du test dépend aussi de la séquence de mesure choisie : nombre de mesurages pris en compte, intervalle entre les mesurages, délai entre l'injection d'un mélange de gaz et le premier mesurage.

La norme française NF X 20-300, sans imposer de conditions d'acquisition des données, souligne que le principe de la méthode d'acquisition et de traitement des données, et les séquences de mesure, doivent être précisés.

Dans les normes CEN, la fréquence d'acquisition des données n'est pas imposée, mais les séquences de mesurages sont bien précisées. Pour s'assurer que les concentrations prises en compte dans le calcul des caractéristiques de performance sont des valeurs mesurées avec un analyseur ayant atteint des conditions de stabilité (notamment lors de l'injection d'échelons de concentrations), il a été défini, la notion de « mesurage indépendant » : un mesurage indépendant est un mesurage élémentaire qui n'est pas influencé par un mesurage précédent. Deux mesurages élémentaires sont indépendants s'ils sont séparés par au moins quatre temps de réponse. Et le « mesurage élémentaire » est un mesurage moyenné sur une période de temps égale au temps de réponse de l'analyseur.

Ainsi chaque essai comprend une séquence de mesurages, la première valeur prise en compte étant un mesurage indépendant, qui est suivi selon les tests, par plusieurs mesurages élémentaires ou plusieurs autres mesurages indépendants. Chaque mesurage est une moyenne sur une période égale au temps de réponse. Et, en début d'essai ou après tout changement de concentration, les données ne sont considérées comme valides qu'après un temps d'attente équivalent à 4 temps de réponse.

D'où l'importance de l'essai de détermination du temps de réponse sur lequel sont basés, de façon indirecte, les autres essais.

Il est à noter que dans les commentaires examinés à la Commission X43D, il a été proposé d'attendre, en début de chaque essai avant la prise en compte du premier mesurage, 4 fois le temps de réponse maximal admissible, soit 4 fois 180 s, plutôt que 4 fois le temps de réponse de l'analyseur.

Remarque : dans la norme ISO 9169 « *Qualité de l'air – Définition et détermination de caractéristiques de fonctionnement des systèmes automatiques de mesure dans des conditions spécifiées* » (en cours de révision) qui définit également des protocoles d'évaluation des caractéristiques de performances des analyseurs, un temps d'attente égal à quatre temps de réponse est également prévu en début d'essai ou lors d'un changement de concentration.

En revanche, un mesurage ne correspond pas à une moyenne calculée sur un temps équivalent à 1 temps de réponse, mais sur une période au moins égale à 4 temps de réponse, appelée « temps de moyennage pour test en laboratoire ».

Concentration du mesurande (composé mesuré) pendant les essais :

Dans les normes européennes, les concentrations d'essai auxquelles doivent être effectués les essais sont fixées précisément. Les caractéristiques sont en général déterminées à deux concentrations : au niveau zéro, et à 70-80% de l'échelle de certification, sauf pour la répétabilité et les interférents qui sont testés pour la 2^{ème} concentration, au niveau de la valeur réglementaire de référence, et pour l'essai de moyennage effectué à 2 fois la valeur limite réglementaire.

En fixant les valeurs des concentrations en plus de la gamme d'essai, on rend possible la comparaison des performances de différents analyseurs en sachant qu'ils ont été évalués de la même façon. En effet, l'hypothèse que la valeur des caractéristiques métrologiques est proportionnelle à la concentration du composé n'est pas toujours vérifiée.

Mais d'un autre côté, dans la pratique, beaucoup de stations travaillent dans un domaine de concentration plus bas et plus restreint que celui de la gamme prévue pour l'approbation de type. Et il n'est pas vérifié que les caractéristiques de performance peuvent être extrapolées à ces teneurs.

3.3.2 Caractéristiques de performance évaluées

Essais en laboratoires

- En ce qui concerne les temps de réponse, outre un critère de performance sur la valeur, les normes CEN fixent également un seuil sur la différence relative entre temps de réponse à la montée et temps de réponse à la descente. La prise en compte de ce paramètre permet d'attirer l'attention sur d'éventuels écarts de mise en équilibre selon que l'appareil mesure des échelons croissants ou décroissants de concentration. Mais le critère, tel que fixé aujourd'hui n'est pas satisfaisant. En effet, il est d'autant plus pénalisant que les analyseurs ont un temps de réponse court (voir chapitre 4).
- Ecart de linéarité : la détermination de cette caractéristique métrologique est prévue dans la norme française et dans les normes CEN mais selon des protocoles différents.

Protocole d'essai :

- Dans la norme française 10 mesurages doivent être effectués à au moins 6 niveaux de concentration, avec un retour à zéro entre deux mesurages.
- Dans les normes CEN, les mesures sont effectuées à 6 niveaux de concentration dont le zéro, et à chaque niveau 5 mesurages indépendants sont effectués, sans retour à zéro. Le fait de ne pas revenir à zéro entre deux mesures évite d'introduire à chaque fois l'erreur de répétabilité du banc d'essai, et d'allonger l'essai ce qui peut entraîner une dérive.

Les traitements des données sont les suivants :

- Dans la norme française, on calcule, à chaque niveau de concentration, la différence entre la moyenne des concentrations mesurées et la valeur donnée par la droite « de calibrage ».

Il s'agit de la droite passant par la moyenne des concentrations mesurées de 2 niveaux de concentration d'essai, en général le niveau de plus faible concentration et le niveau de plus forte concentration. On privilégie ainsi deux concentrations pour lesquelles il ne peut en outre pas être calculé d'écart.

- Dans les normes CEN, on calcule, à chaque niveau de concentration, la différence (appelée « résidu ») entre la moyenne des concentrations mesurées à chaque niveau de concentration et la valeur donnée par la droite de régression linéaire déterminée en prenant en compte l'ensemble des points d'essai y compris le zéro ($Y_{mes}=a.C+b$, où Y_{mes} est la valeur estimée et C le niveau de concentration). On peut donc calculer un résidu à chaque niveau de concentration. Il est à noter que pour le niveau zéro, l'un des commentaires dans le cadre de l'enquête sur les projets de normes, est que la droite de régression linéaire ne passe pas forcément par zéro, et donc que la moyenne des concentrations ne doit pas être comparée à la concentration donnée par la droite de régression mais qu'il est plus cohérent de la comparer à la valeur zéro.

Interprétation des résultats :

- Dans la norme française, la spécification de linéarité est acceptée si, pour chaque niveau de concentration, l'écart est compris dans un intervalle défini dans la norme.
- Les normes CEN fixent deux critères pour la linéarité : un seuil pour le résidu exprimé en relatif hors niveau zéro (5%), et un seuil pour le résidu exprimé en absolu au niveau zéro (2 ppb).

Le test d'écart de linéarité effectué selon les deux méthodes peut conduire à des résultats sensiblement différents.

Remarque : si les concentrations mesurées lors du fonctionnement en routine des analyseurs ne sont pas corrigées en tenant compte du résultat de la régression linéaire (c'est à dire $Y_{corr}=Y_{mes}/a-b/a$), cela peut conduire à une sous-estimation du résidu calculé par rapport à l'écart entre la concentration mesurée et la concentration « réelle » dans l'air ambiant. L'incertitude élargie de la méthode, calculée à partir de ce résidu, peut par voie de conséquence être également sous-estimée.

- Limites de détection, décision, quantification et répétabilité au niveau zéro : il est fait référence dans la norme NF X 20-300 aux limites de détection, décision, quantification, et dans les normes CEN à la répétabilité à zéro. En fait ces grandeurs correspondent à la même caractéristique métrologique. La limite de détection est considérée en général comme égale à 2 fois (parfois 3 fois dans certains documents) l'écart-type de répétabilité au niveau zéro.

D'après le protocole d'essai et le mode de calcul des limites de décision et détection dans la norme NF X 20-300, c'est plutôt la limite de décision qui correspond à la définition ci-dessus (2 fois l'écart-type). La limite de détection est calculée en multipliant la pente de la droite de régression linéaire par la limite de décision.

- Hystérésis : le test, prévu uniquement dans la norme NF X 20-300, a pour but de déterminer l'influence de l'analyseur lorsqu'il est soumis à une concentration très élevée. Il consiste à mesurer l'écart de lecture de l'analyseur provoqué par l'injection d'une forte concentration, et le temps nécessaire pour que la concentration mesurée revienne à sa valeur initiale.

Le test n'est pas prévu dans les nouvelles évaluations d'analyseurs.

Il est à noter que sur les analyseurs équipés d'un filtre électronique, une moyenne glissante sur les « x » dernières valeurs mesurées est calculée. Les valeurs en sortie d'analyseur correspondent donc à des concentrations moyennes. Le nombre de valeurs moyennées est variable d'un appareil à l'autre. Le filtre se désactive lorsqu'une variation de concentration supérieure à une valeur choisie est détectée.

Le temps nécessaire pour que l'analyseur revienne à la valeur attendue après l'injection d'une concentration très élevée dépend donc de la programmation du filtre : nombre de valeurs prises en compte pour le calcul des moyennes glissantes, et conditions d'arrêt du filtre (valeur de l'écart de concentration déclenchant l'arrêt, et nombre de valeurs sur lesquelles l'écart doit être observé).

- Dérive : les protocoles d'essai dans les différentes normes sont les suivants :
 - Dans la norme NF X 20-300, la période sur laquelle est effectué le test n'est pas imposée. L'essai doit être effectué à une concentration proche de zéro et à une ou plusieurs autres concentrations. Dans les évaluations effectuées à l'INERIS en application de cette norme, l'essai était effectué en général sur 15 jours, correspondant à la période maximum entre deux contrôles de calibrage pour un fonctionnement d'analyseur en routine, et à deux niveaux de concentration : un proche de zéro et un deuxième à environ 80% de la gamme d'essai. Au cours de la période de dérive, un contrôle de calibrage doit être effectué périodiquement (dans les essais réalisés à l'INERIS, en général quotidiennement), et la droite de régression linéaire des points de contrôle en fonction du temps est calculée. La dérive est estimée par la pente de la droite de régression linéaire à un niveau de confiance $n-2$, n étant le nombre de points utilisés pour la détermination de la droite (voir §6.3 de la norme).
 - Dans le cas des normes CEN : la dérive à « court terme » sur 12h est déterminée en laboratoire, au niveau zéro et à 70-80% de la pleine échelle de certification. Le test consiste à effectuer une série de mesurages à chaque niveau de concentration au temps zéro, et en fin de période de dérive. La dérive à court terme est calculée en comparant les écarts de réponse de l'analyseur entre le début et la fin de la période de dérive. La période étant très courte, il n'est pas effectué de mesurages intermédiaires au cours de la période de dérive. Ce mode opératoire n'est pas satisfaisant (voir chapitre 4).
- Facteurs d'influence :
 - La norme NF X 20-300 donne une liste non exhaustive des facteurs susceptibles d'avoir une influence sur la réponse de l'analyseur, les grandeurs testées étant laissées au choix : température, tension électrique, vibrations, chocs, décharges électrostatiques, interférences électromagnétiques, débit, température, pression de l'échantillon.
 - Dans le cas des projets de normes CEN, les facteurs d'influence à tester et les gammes de variation sont imposés.
 - L'influence de la température ambiante doit être testée aux températures maximales et minimales spécifiées par le fabricant.
 - Pour la sensibilité à la température de l'échantillon, les températures de test prévues, -30°C et $+40^{\circ}\text{C}$, se veulent refléter les conditions climatiques extérieures extrêmes qui peuvent être rencontrées. Mais ce qui importe est la température de l'échantillon au niveau de l'entrée de l'analyseur.

Or les analyseurs sont placés à l'abri, en général dans un local climatisé, et la température à l'entrée de l'analyseur dépend essentiellement de la longueur de la ligne d'échantillonnage depuis le point de prélèvement à l'extérieur jusqu'à l'analyseur, du débit de prélèvement et de la température du local dans lequel se trouve l'analyseur.

Dans les commentaires français envoyés au CEN dans le cadre de l'enquête sur les textes, il est montré par calcul que la température de l'air échantillonné s'équilibre à la température du local au bout d'une très faible distance par échanges thermiques : pour une température extérieure de 34°C, une température du local de 20°C, un débit d'échantillonnage de 1 l/min et une ligne de prélèvement en PTFE de diamètre 4/6 mm, la température de l'air échantillonné est égale à celle du local après 1 m de parcours dans le local. Des mesures ont également été effectuées en station et corroborent les calculs. Les experts français ont donc demandé que le test soit éliminé car non pertinent.

- Pour la sensibilité à la tension électrique d'alimentation, la plage de variation correspond à la variation maximale à laquelle on peut s'attendre sur un site, soit la tension nominale $\pm 10\%$.
 - Pour la sensibilité à la pression du gaz prélevé, le test doit être effectué à 80 kPa et 110 kPa ; l'essai doit être mis en oeuvre dans une chambre de pressurisation, ou au cours d'une période dont les conditions climatiques conduisent à une forte variation de pression atmosphérique, ce qui est beaucoup plus aléatoire ; en outre dans ce dernier cas, la durée de l'essai nécessaire pour atteindre la variation de pression requise, peut être relativement longue et un effet de dérive peut s'ajouter à l'effet d'influence de la pression atmosphérique.
- Interférents : les normes CEN prévoient un test de sensibilité à l'humidité et à d'autres interférents qui diffèrent selon la nature du mesurande. On constate que l'humidité est considérée comme un interférent majeur : en effet, dans le calcul d'incertitude de la méthode de mesure, on doit prendre en compte l'incertitude associée à la somme des interférents ayant un impact positif ou la somme des interférents ayant un impact négatif selon la plus grande des deux, excepté pour l'interférent humidité, dont la contribution est prise en compte systématiquement et de façon individuelle. La nature et la concentration à tester pour les interférents autres que l'humidité, sont fonction du composé visé et du principe de mesure. Dans les commentaires émis par la France, il est apparu nécessaire de revoir à la fois les interférents et les concentrations qui ne paraissent pas toujours cohérents.
 - Essai de moyennage : cet essai décrit uniquement dans les normes CEN a pour but de déterminer l'erreur de mesure sur la valeur de concentration moyenne, lors de variations rapides de concentrations. Selon son temps de réponse et, le cas échéant, selon la programmation de son filtre électronique, un analyseur répond plus ou moins vite aux changements de concentration ; dans le cas de variations croissantes et décroissantes alternativement, la réponse est plus ou moins tronquée, ce qui peut induire des écarts sur la valeur moyenne horaire par exemple.
 - Différence entre ports de calibrage et de prélèvement : décrit dans les normes CEN, l'essai permet de s'assurer que l'introduction du gaz par l'un ou l'autre des ports ne conduit pas à un écart de concentration mesurée supérieur à 1%. Il est en effet nécessaire qu'il n'y ait pas de différence significative dans le cas où le calibrage ou les contrôles de calibrage de l'analyseur sont effectués par injection des mélanges pour étalonnage via les ports calibrages, par exemple lors du fonctionnement en station.

- Dans le cas de l'évaluation des analyseurs d'oxyde d'azote, des tests spécifiques sont prévus dans la norme CEN : le rendement du convertisseur, et l'augmentation de la concentration en NO₂, ou de la perte en NO, due au temps de séjour dans la ligne de prélèvement et dans l'analyseur.

Pour ce deuxième test, l'augmentation de la concentration en NO₂ est déterminée par calcul en appliquant l'équation modélisant la cinétique de la réaction entre O₃ et NO donnée en annexe A du projet de norme (issue de la norme ISO 13964). Le calcul est basé sur les valeurs des concentrations en O₃ et NO au niveau de la tête de prélèvement, et sur le temps de séjour dans la ligne de prélèvement et dans l'analyseur.

Remarque : *la détermination du temps de séjour peut être délicate dans certaines configurations de lignes de prélèvement : par exemple si la ligne de prélèvement comprend un manifold, le débit du gaz au niveau de celui-ci est difficile à maîtriser car il dépend du débit des gaz entre le point de prélèvement et le manifold et du débit de(s) la ligne(s) entre le manifold et l'analyseur(s). Or l'erreur sur la détermination du temps de séjour a une influence significative sur le calcul de perte en NO dans la ligne (dans les rapports d'évaluation des NOx, un écart de ± 0,1 s conduit à un écart de 15%-17% sur la perte en NO – voir par exemple le rapport DRC-03-39214-AIRE-n°441c/YGo).*

Essai sur site

Un essai sur site de 3 mois avec deux analyseurs identiques prélevant au même point a pour objectif de déterminer :

- la reproductibilité sur site,
- la dérive sur la période d'essai de 3 mois,
- la période de fonctionnement sans intervention définie comme la période pendant laquelle le critère de dérive à long terme est rempli,
- et la période de disponibilité de l'analyseur, c'est à dire la période pendant laquelle des résultats exploitables sont obtenus.

L'essai sur site est prévu avec deux analyseurs en parallèle et l'essai en laboratoire avec un seul. Suite aux deux dernières évaluations mises en œuvre à l'INERIS, il apparaît qu'il serait préférable d'effectuer aussi les essais en laboratoire avec les deux analyseurs. En effet il est plus facile de détecter un éventuel dysfonctionnement d'un appareil lors d'essais en laboratoires d'une part, et cela permettrait de s'assurer que les écarts entre les mesurages parallèles sur site ne sont pas dus à un problème sur l'un des appareils ou à une caractéristique de performance significativement différente entre les deux appareils.

- Reproductibilité : la reproductibilité sur site est obtenue en calculant l'écart type des différences entre les mesurages en parallèle de deux analyseurs identiques, après que les concentrations mesurées aient été corrigées mathématiquement d'un effet de dérive éventuel. Elle permet donc de caractériser un modèle d'analyseur du point de vue des écarts entre deux appareils fonctionnant en parallèle.

Mais ce calcul ne quantifie pas l'écart par rapport à la « valeur vraie » : si les analyseurs ont par exemple une forte sensibilité à un ou plusieurs paramètres d'environnement (pression atmosphérique, tension électrique d'alimentation), les écarts de réponse des analyseurs, par rapport à la concentration réelle en mesurande, liés aux variations de ces grandeurs ne seront pas détectés.

Lors de la mise en œuvre de plusieurs modèles d'analyseurs simultanément dans le cadre d'une évaluation d'appareils, il serait intéressant de calculer une reproductibilité avec l'ensemble des modèles d'analyseurs. La sensibilité aux grandeurs d'influence variable d'un modèle d'analyseur à l'autre, les temps de réponse et les filtres électroniques différents, peuvent conduire à des différences de réponse systématiques entre eux, même si tous les appareils sont conformes aux critères de performance fixés.

Le calcul d'une reproductibilité avec l'ensemble des résultats apporterait une information complémentaire en terme de dispersion des concentrations mesurées pour chaque paramètre par rapport à une concentration moyenne et sur l'incertitude de mesure associée aux résultats de mesure d'un appareil isolé.

Cette reproductibilité pourrait être par ailleurs comparée à des résultats d'essais interlaboratoires où les participants mettent en œuvre divers matériels ; cela donnerait une idée de la dispersion des mesures imputable aux analyseurs et de la part imputable à la mise en œuvre de la méthode : ligne de prélèvement, calibrage des analyseurs, traitement des résultats....

- Dérive à long terme : dans le cas de la dérive à long terme, sur trois mois, des contrôles de calibrage doivent être effectués au niveau zéro et à environ 90% de la valeur maximale de l'étendue de mesure certifiée, toutes les deux semaines. Mais la détermination de la dérive à long terme doit être effectuée, comme pour la dérive à court terme, en ne tenant compte que des mesurages en début et en fin de période de dérive. Lors des deux dernières évaluations, le calcul de la dérive à long terme n'a pas été effectué selon les prescriptions des normes CEN, mais en prenant en compte l'ensemble des points de contrôle de calibrage (voir chapitre 4).

3.3.3 Calcul de l'incertitude élargie

Dans les nouvelles normes décrivant des méthodes de mesure de référence qui sont élaborées au CEN, le mode de calcul de l'incertitude élargie associée aux mesures doit être donné.

Dans le domaine de l'air ambiant, le but est de vérifier que les méthodes de mesure mises en œuvre répondent aux exigences des Directives européennes qui fixent un seuil d'incertitude à ne pas dépasser au niveau des valeurs limites réglementaires : 15% au niveau de la valeur limite du CO, au niveau de la valeur limite horaire du NO₂ et du SO₂, et au niveau du seuil d'alerte horaire de l'O₃.

Dans le cas des normes élaborées par le groupe de travail CEN/TC 264/WG12, deux calculs d'incertitude élargie sont effectués : le premier en prenant en compte les caractéristiques de performances testées en laboratoire, le deuxième en intégrant en plus celles testées sur site. Les deux résultats doivent être conformes au seuil de 15%. Le calcul de l'incertitude effectué dans le cadre des essais d'approbation de type a pour but de qualifier le système de mesure et de s'assurer qu'il est apte à mesurer le composé visé au niveau de la valeur limite réglementaire en respectant l'incertitude fixée par les Directives.

Il s'agit donc d'un contrôle d'aptitude à l'emploi de l'analyseur choisi, avant sa mise en place sur le site, par comparaison à une incertitude de mesure requise. La qualification de l'appareil au niveau de la valeur limite réglementaire est à déterminer en prenant en compte les caractéristiques de performances de l'analyseur et des conditions « standards » de variation des paramètres d'influence ; par exemple : pour la température environnante, variation entre les températures maximale et minimale spécifiées par le fabricant ; pour la tension électrique d'alimentation : tension nominale $\pm 10\%$; pour les interférents, les plages de variation à utiliser par défaut peuvent être prises dans la norme NF EN ISO 14956² (en annexe A).

4. RETOUR D'EXPERIENCE DE LA MISE EN ŒUVRE DES TESTS D'EVALUATION DES ANALYSEURS

La mise en œuvre des tests d'approbation de type pour deux composés (NO/NO₂ et O₃) selon les normes CEN a permis d'identifier un certain nombre de points à revoir dans les essais portant essentiellement :

- sur les gaz d'essai,
- sur des critères de performance fixé
- sur les procédures de certains essais.

4.1 GAZ D'ESSAIS

Comme il a été noté au chapitre 3.2, les normes CEN fixent des exigences en terme de pureté et d'incertitude des gaz utilisés pour les essais en laboratoire sur site très contraignantes.

Pour l'incertitude des gaz étalons, il est préférable que le seuil fixé soit moins bas et donc plus réaliste avec la qualité des gaz étalons commercialisés. Mais il est important en revanche de fixer un critère de qualité sur le banc utilisé pour générer les gaz afin d'assurer une bonne répétabilité des mélanges, car la plupart des essais consistent en des mesures différentielles.

En ce qui concerne la pureté des gaz, il faut que les critères fixés soient compatibles avec les niveaux actuellement détectables dans les mélanges.

Enfin, l'évaluation des analyseurs d'ozone, sensibles à l'humidité des gaz mesurés, a mis en évidence la nécessité d'utiliser des mélanges étalons de même humidité en particulier pour le test de temps de réponse : le test consiste à mesurer le temps nécessaire pour atteindre un pallier de concentration quand on passe d'un niveau de concentration à un autre ; il ne faut donc pas qu'une humidité différente des deux mélanges de gaz ait une influence sur la mise en équilibre de l'analyseur.

Pour les autres essais, si le test prévoit des échelons de concentration et que les mélanges étalons ont un écart d'humidité, il convient de s'assurer que l'analyseur s'est stabilisé avant de prendre en compte les concentrations mesurées, indépendamment du délai d'attente prévu en début de chaque test égal à 4 fois le temps de réponse.

² NF EN ISO 14956 : « Qualité de l'air – Evaluation de l'aptitude à l'emploi d'une procédure de mesurage par comparaison avec une incertitude de mesure requise »

De même, lors du passage d'un gaz sec (comme la plupart des mélanges étalons) à un gaz humide (par exemple mesure d'air ambiant) ou inversement, un temps d'attente peut être nécessaire pour la mise en équilibre de l'analyseur.

4.2 CRITERES DE PERFORMANCE

Les critères de performance que doivent respecter les caractéristiques des analyseurs ont été fixés par le groupe travail WG12 sur la base :

- Du retour d'expérience des analyseurs en fonctionnement,
- De la contribution de chaque caractéristique au calcul de l'incertitude. Les critères tels que fixés conduisent, si on combine les incertitudes-types associées à chacune des caractéristiques prises égales aux critères, à une incertitude élargie égale à environ deux fois le seuil fixé par les Directives. Cela laisse la possibilité aux fabricants de compenser certains points faibles de l'analyseur, par de bonnes performances sur d'autres caractéristiques, pour qu'au final l'incertitude élargie du système de mesure respecte l'exigence réglementaire.

Néanmoins, certains des critères de performance paraissent trop sévères et difficiles à respecter pour la plupart des matériels commercialisés aujourd'hui.

C'est le cas des critères relatifs aux caractéristiques de performance suivantes :

- différence relative entre temps de réponse à la montée et temps de réponse à la descente,
- sensibilité à la température ambiante,
- reproductibilité sur site.

Différence relative entre temps de réponse à la montée et temps de réponse à la descente

Le critère « différence relative entre temps de réponse à la montée et temps de réponse à la descente » est d'autant plus difficile à respecter que l'analyseur a un temps de réponse court.

En effet pour respecter le critère de 10% dans le cas d'un analyseur dont le temps de réponse est de l'ordre de 30 s, cela implique que la différence absolue entre les 2 temps de réponse ne dépasse pas 3 s, alors que si le temps de réponse est de 180 s l'analyseur peut avoir un écart absolu des temps de réponse de 18 s.

Aussi a-t-il été proposé dans les commentaires français transmis au CEN de modifier le critère de performance comme suit : < 10% ou <10 s.

Sensibilité à la température ambiante

Dans les quatre normes CEN, le seuil est fixé à 0,5 ppb/K pour l'O₃, les NO_x et le SO₂, et 0,3 ppm/K pour le CO, le test étant effectué à une concentration en mesurande de 70-80% de la valeur maximale de l'échelle de certification.

Les évaluations effectuées à l'INERIS depuis une dizaine d'année ont montré que les performances de la plupart des analyseurs en service permettaient de respecter un critère de performance de 0,3% de la PE (pleine échelle)/K.

Le critère fixé dans les normes CEN exprimé en % d'échelle est équivalent aux valeurs suivantes :

- pour les analyseurs d'ozone : l'échelle de certification est 0-250 ppb ; le critère 0,5 ppb/K est équivalent à 0,2% de la PE/K ;
- pour les analyseurs d'oxydes d'azote : l'échelle de certification est 0-960 ppb ; le critère 0,5 ppb/K est équivalent à 0,05% de la PE/K ;

- pour les analyseurs de dioxyde de soufre : l'échelle de certification est 0-375 ppb ; le critère 0,5 ppb/K est équivalent à 0,15% de la PE/K ;
- pour les analyseurs de monoxyde de carbone : l'échelle de certification est 0-85 ppm ; le critère 0,3 ppm/K est équivalent à 0,35% de la PE/K .

Pour les analyseurs d'oxydes d'azote en particulier et pour les analyseurs de SO₂, le critère fixé par les normes CEN paraît donc trop sévère. D'ailleurs, lors de l'évaluation des analyseurs d'oxydes d'azote selon le projet de norme CEN, aucun des quatre modèles testés n'a pu respecter le critère de 0,5 ppb/K, alors que deux appareils auraient été conformes à un seuil de 0,3% de la PE/K.

Reproductibilité dans les conditions de site

La reproductibilité dans les conditions de site doit être inférieure à 5% de la concentration moyenne mesurée du mesurande mesurée pendant trois mois.

Les normes prévoient de réaliser l'essai sur site à un emplacement où on peut supposer que les concentrations du mesurande considéré sont élevées : par exemple pour les NO_x, les analyseurs en test doivent être placés à proximité d'un axe de circulation automobile.

Mais aucune spécification de concentration moyenne minimale n'est explicitement imposée. Or plus celle-ci est faible, plus le critère de reproductibilité relative est difficile à respecter. Dans les commentaires français envoyés au CEN, il a été suggéré d'imposer une concentration moyenne sur trois mois supérieure à 30% de la valeur limite réglementaire du composé mesuré.

Mais il est à noter que pour le laboratoire qui réalise l'évaluation des analyseurs, il n'est pas possible pour des raisons pratiques de placer les analyseurs sur un site trop éloigné, une surveillance régulière devant être effectuée pour s'assurer du bon déroulement de l'essai, et pour des raisons de fonctionnement en sécurité des matériels en essai. Ainsi dans le cas de l'évaluation des analyseurs de NO_x, il n'a pas été possible de mettre en œuvre l'essai en dehors du site de l'INERIS, alors qu'il avait été initialement envisagé de se placer à proximité d'un péage d'autoroute.

Par ailleurs il a été constaté une erreur de calcul dans la détermination de la reproductibilité R_{abs} dans les conditions de site :

$$R_{\text{abs}} = t_{n-1;0,05} \times s_R \times \sqrt{2} \quad \text{et non pas} \quad R_{\text{abs}} = t_{n-1;0,05} \times s_R / \sqrt{2}$$

où

$t_{n-1, 0,975}$ est le facteur bilatéral de Student t à un niveau de confiance de 95%, avec $n-1$ degrés de liberté ($t_{n-1, 0,975}=1,96$),

s_R est l'écart-type de reproductibilité, correspondant à l'écart-type des différences entre les mesurages en parallèle.

Si le critère de performance (5%) porte sur la valeur de reproductibilité, cela signifie que l'écart-type de reproductibilité ne doit pas dépasser 1,8% de la concentration moyenne mesurée ($5/(1,96 \times \sqrt{2}) = 1,8\%$). Dans le cas de l'O₃, du SO₂ et du NO₂ dont les valeurs limites réglementaires horaires sont respectivement égales à 120 ppb, 133 ppb et 104 ppb, cela signifie que l'écart-type absolu doit être inférieur à 1,8 ppb si la concentration moyenne mesurée sur 3 mois pendant l'essai sur site est égale à 100 ppb, et 1ppb pour une concentration moyenne de 55 ppb sur 3 mois. De façon analogue pour le CO dont la valeur limite (maximum journalier sur 8 heures) est de 8,6 ppm, l'écart-type absolu doit être inférieur à 0,2 ppm pour une concentration moyenne sur 3 mois de 10 ppm.

Le respect de cette exigence paraît difficile voire impossible, d'autant plus qu'il est fort probable que les concentrations moyennes sur 3 mois soient inférieures à 100 ppb pour l'O₃, le NO₂ ou le SO₂, et à 10 ppm pour le CO. A titre indicatif, la concentration moyenne mesurée sur 3 mois pour l'évaluation des analyseurs de NO_x a été inférieure à 10 ppb de NO₂, et pour l'évaluation des analyseurs d'ozone, la concentration a été inférieure à 30 ppb au cours du premier mois d'évaluation qui a été ensoleillé et donc favorable à la génération d'ozone. Il semblerait plus réaliste d'appliquer le critère de performance à l'écart-type de reproductibilité. En outre ce serait plus logique dans la mesure où c'est l'écart-type de reproductibilité qui est calculé à partir des résultats d'essai, la reproductibilité étant déduite de l'écart-type. C'est ce qui a été considéré dans les deux évaluations d'analyseurs d'oxydes d'azote et d'ozone : ce sont les écarts-types de reproductibilité qui ont été comparés au seuil de 5%.

En conclusion, le critère de performance relatif à la reproductibilité exprimé en pourcentage de la concentration moyenne sur 3 mois, est d'autant plus difficile à respecter que celle-ci est faible ; un niveau de concentration minimum pendant l'essai sur site est donc requis. En outre, le seuil ne peut être vraisemblablement respecté que s'il est imposé à l'écart-type de reproductibilité plutôt qu'à la valeur de reproductibilité.

4.3 PROTOCOLES D'ESSAIS

En ce qui concerne les procédures d'essais, les deux évaluations qui ont été mises en œuvre ont montré qu'un certain nombre de points étaient à revoir.

Temps de réponse de l'analyseur

Pour calculer le temps de réponse t_{90} c'est à dire déterminer le temps au bout duquel 90% de la lecture finale stabilisée est atteinte, il est nécessaire de définir au préalable le temps au bout duquel on estime avoir atteint cette lecture finale. Or l'évaluation du temps de stabilisation de l'analyseur n'est pas décrite dans les normes CEN. Il a été constaté que si les analyseurs atteignent relativement rapidement une concentration d'environ 90% de la teneur du gaz étalon injecté, le temps pour que la concentration se stabilise peut en revanche être long (jusqu'à plus de 30 fois t_{90}).

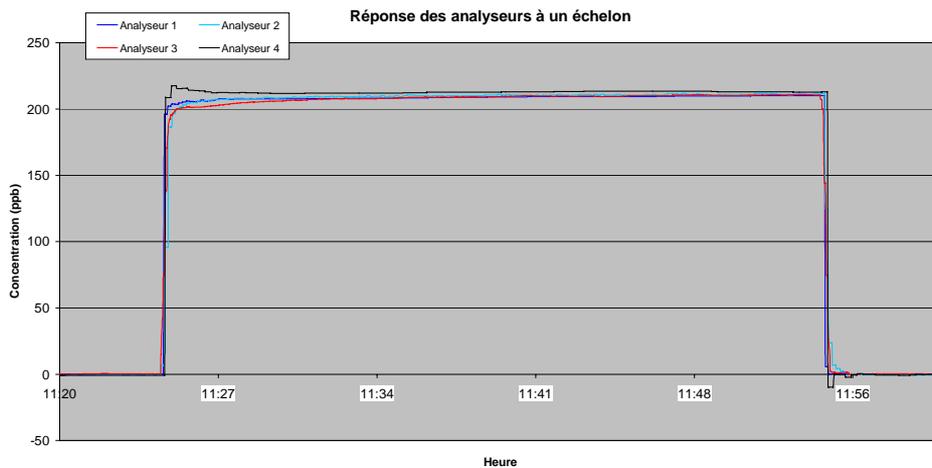
Dans les deux évaluations mises en œuvre, le protocole décrit ci-dessous a été appliqué.

Le temps de stabilisation a été calculé de la façon suivante :

- après 5 minutes d'enregistrement, la pente de la courbe [concentration en fonction du temps] a été calculée en chaque valeur d'acquisition en prenant en compte les valeurs d'acquisition des 5 minutes précédant le point considéré et les valeurs d'acquisition des 5 minutes suivantes ;
- le temps de stabilisation a été pris égal au temps nécessaire pour atteindre une valeur de pente égale à 0,02 en valeur absolue (soit une valeur proche de zéro) ;
- la concentration correspondante a été considérée comme égale à la concentration finale.

Un exemple correspondant à l'une des 4 répétitions d'échelon croissant puis décroissant effectuée lors de l'évaluation des analyseurs d'ozone est donné ci-dessous.

Temps de réponse de 4 analyseurs



Détermination du temps de stabilisation des analyseurs

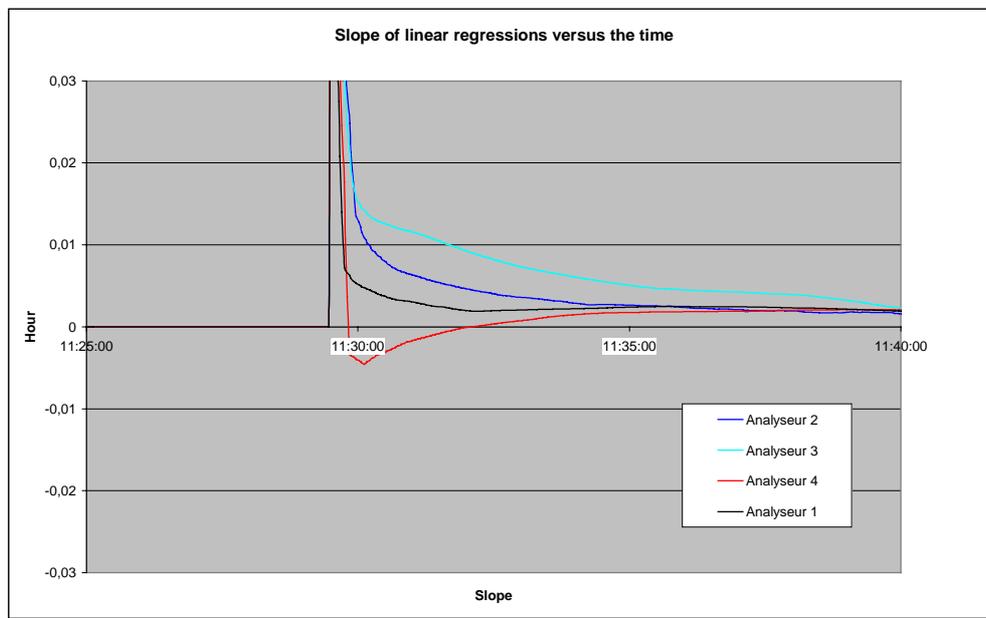


Tableau récapitulatif des résultats

	t_{100} (pente = 0,02)	C_{100}	$C_{90} = 90\% \text{ de } C_{100}$	t_{90}	Première mesure indépendante (après 4 t_{90})
Analyseur 1	312 s	208 ppb	187 ppb	10 s	206 ppb
Analyseur 2	324 s	208 ppb	188 ppb	28 s	206 ppb
Analyseur 3	322 s	206 ppb	185 ppb	24 s	202 ppb
Analyseur 4	314 s	212 ppb	191 ppb	19 s	214 ppb

On peut noter que :

- le ratio entre le temps de stabilisation et le temps de réponse varie entre 11 et 31 ;
- en attendant 4 fois le temps de réponse avant le premier mesurage au lieu d'attendre la stabilisation de l'analyseur, le résultat du mesurage est compris entre 98 et 99% de la concentration finale stabilisée.

Lors de la réunion de la Commission X43D au cours de laquelle ont été examinés les commentaires sur les normes, il a été proposé une autre méthode de détermination du temps de réponse : en considérant que l'on a atteint la concentration finale C_{100} après 4 fois 180 s ($t_{100} = 4 \times 180$ s). A partir de C_{100} on calcule C_{90} et on détermine t_{90} .

Ecart de linéarité à zéro

Comme il est écrit au chapitre 3.3.2 du présent document, la droite de régression linéaire ne passe pas forcément par zéro, mais pour le test au niveau zéro c'est bien à la valeur zéro que devrait être comparée la réponse de l'analyseur, et non pas à la valeur donnée par la droite de régression.

Sensibilité à la température de l'échantillon

Comme il a été écrit au chapitre 3.3.2 du présent document, ce test pourrait être éliminé dans la mesure où les analyseurs sont placés à l'abri, en général dans un local climatisé, et la température de l'échantillon devient rapidement égale à la température du local.

Interférents

Pour les interférents autres que l'humidité, leur nature et leur concentration de test seraient à revoir pour chaque norme, en fonction du mesurande et du principe de mesure.

Par exemple :

- Dans la norme relative à la mesure d'ozone, il est cité au chapitre 7 « équipement des analyseurs », les interférences de la mesure d'ozone par photométrie UV provoquées par des concentrations données de dioxyde de soufre, de dioxyde d'azote, et de mercure. Mais il n'est prévu de tester aucun de ces interférents dans l'essai d'approbation de type ; le seul composé hormis l'humidité devant faire l'objet d'un test est le benzène. Et pour ce composé, la concentration de test est fixée à 1 ppm, ce qui est très élevé et non réaliste si on la compare à la valeur limite annuelle qui est de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ soit 1,5 ppb. (Lors de l'évaluation, deux essais ont donc été réalisés, avec des concentrations en benzène beaucoup plus faibles, de 1 et 10 ppb).
- Dans le cas de la norme relative à la mesure des oxydes d'azote, l'un des interférents à tester est l'ozone, à une concentration de 200 ppb. Or un mélange de 200 ppb d'ozone et de 100 ppb de NO ne peut pas être rencontré dans la pratique en équilibre et n'est donc pas représentatif des conditions réelles de fonctionnement des analyseurs. En outre ce choix d'une concentration de 200 ppb n'est pas réaliste puisque supérieure au seuil d'alerte horaire de l'ozone fixé à 120 ppb.

Dans le cas du test de l'influence de la sensibilité à l'humidité, l'évaluation des analyseurs d'ozone très sensibles aux variations brusques d'humidité, a mis en évidence que le protocole n'était pas défini assez précisément et que selon les modalités de sa mise en œuvre des résultats différents pouvaient être obtenus.

Dans les projets de norme CEN il est indiqué qu'un mélange de gaz contenant l'ozone et une concentration définie d'interférent (80% d'humidité relative pour l'interférent vapeur d'eau) doit être introduit dans l'analyseur, et qu'il doit être effectué un mesurage indépendant suivi de deux mesurages élémentaires. Le mode opératoire appliqué lors des deux dernières évaluations (et également pour les autres interférents testés) a été le suivant : injection d'un échantillon sans interférent, puis application d'un échelon d'interférent à la concentration spécifiée, soit dans le cas de l'humidité, injection de gaz sec, puis application d'un échelon de 80% d'humidité. Cette méthodologie correspond à celle qui était appliquée pour les évaluations selon la norme NF X 20-300.

Or le test ainsi mis en œuvre, n'est pas représentatif des conditions de mesure sur site : si l'air échantillonné peut avoir des teneurs en humidité relative de 80% ou plus, les variations en revanche ne sont en général pas aussi brutales pour une telle amplitude (sauf lors des opérations de calibrages). L'influence de l'humidité est donc le plus souvent maximisée. Et ceci d'autant plus dans le cas des analyseurs d'ozone, qu'il semblerait que la sensibilité à l'humidité et donc l'écart de réponse de l'analyseur soit lié, tout au moins en partie, à des phénomènes d'absorption / désorption de l'humidité lors d'une variation brusque du taux de vapeur d'eau, au niveau du scrubber ou d'autres éléments du circuit fluide ; on peut donc supposer qu'avec un temps d'attente suffisamment long à ce taux d'humidité, l'écart de concentration mesuré diminuerait. Des résultats différents ont également été obtenus par un fabricant d'analyseurs lorsque avant de réaliser des échelons à 80% d'humidité, l'analyseur est préalablement balayé par de l'air ambiant donc avec un taux d'humidité non nul.

Donc indépendamment de la sensibilité de l'analyseur à l'humidité, le protocole du test en lui-même peut avoir une forte influence sur la réponse de l'analyseur.

Il est par conséquent nécessaire de figer un protocole d'essai plus précis qui puisse être applicable par les laboratoires réalisant des évaluations d'analyseurs, par les fabricants d'appareils et le cas échéant par les utilisateurs des appareils, afin que les résultats des tests ne soient pas contestables. Ce protocole doit rester en accord avec le projet de norme, mais les conditions de mise en œuvre doivent aussi correspondre à celles rencontrées sur site (cf programme LCSQA 2004).

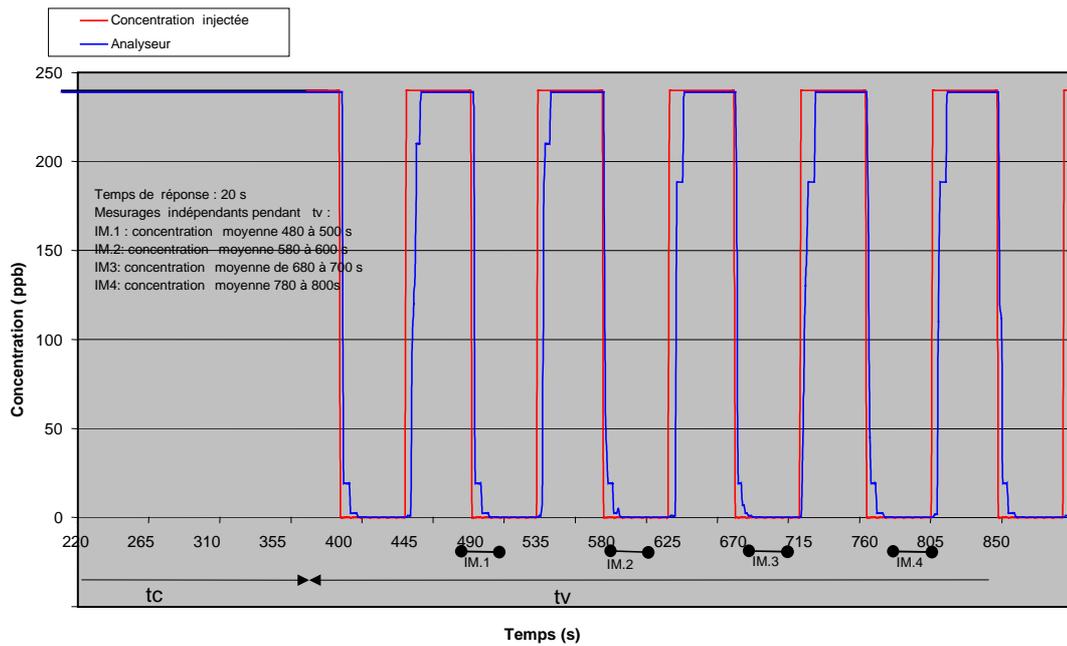
Erreur de moyennage

L'essai a pour but de déterminer l'erreur de mesure sur la valeur de concentration moyenne, lors de variations rapides de concentrations.

L'essai est effectué en deux étapes : au cours de la première, une concentration C_j constante du mesurande est injectée ; au cours de la seconde un nombre pair d'échelons d'une durée de 45 s au niveau 0 et au niveau C_j sont alternativement générés. A chaque étape au moins 4 mesurages indépendants (ou plus mais en nombre pair) doivent être effectués, et on compare la moyenne des mesurages de la 1^{ière} étape à 2 fois la moyenne des mesurages de la seconde étape. L'écart relatif entre ces deux valeurs doit être inférieur à 7%. Tel que le test est prévu, cela suppose qu'au cours de la 2^{ième} étape, la moitié des mesurages soient obtenus pendant des échelons à zéro et l'autre moitié pendant des échelons à C_j .

Or la durée des échelons a été fixée à une valeur de 45 s indépendamment des temps de réponse des analyseurs. De ce fait, selon le temps de réponse de l'appareil, les 4 mesurages qui eux sont fonction du temps de réponse, ne tombent pas forcément pour moitié sur des échelons de niveau zéro et pour moitié sur des échelons à C_j . Cela peut conduire à conclure à la non-conformité au critère de performance alors que l'analyseur est capable de suivre les variations de concentration.

Un exemple est donné ci-dessous, en supposant un analyseur qui aurait un temps de réponse de 20 s.



Avec un temps de réponse de l'analyseur de 20 s, les 4 premiers mesurages indépendants pendant la période t_v (correspondant à l'étape de génération d'échelons de concentrations alternativement égales à 0 et C_j), sont calculés aux temps suivants : IM.1 : 480 à 500 s, IM.2 : 580 à 600 s, IM.3 : 680 à 700 s, et IM.4 : 780 à 800 s.

Les concentrations sont alors égales à : $C_{IM.1}=153$ ppb, $C_{IM.2}=33$ ppb, $C_{IM.3}=0,4$ ppb et $C_{IM.4}=0,3$ ppb.

Soit une moyenne de $C_{var}^{av} = 47$ ppb, et une valeur d'écart de moyennage de

$$X_{av} = \frac{C_{const}^{av} - 2 \times C_{var}^{av}}{C_{const}^{av}} \times 100 = \frac{240 - 2 \times 47}{240} \times 100 = 61\% .$$

La conclusion serait que le critère de performance n'est pas respecté alors que l'analyseur est capable de mesurer des variations rapides de concentration.

Le test doit donc être modifié pour que les concentrations mesurages au cours de la deuxième étape soit répartis de façon égales sur des périodes correspondant à des échelons de niveau zéro et sur des échelons de niveau C_j . Deux propositions ont été faites dans les commentaires français :

- soit de modifier la durée des échelons en tenant compte du temps de réponse de l'analyseur. Si les échelons ont une durée égale à $\frac{1}{2}$ temps de réponse, un mesurage indépendant correspondra à la concentration moyenne mesurée par l'analyseur pendant un échelon à zéro + un échelon à C_j ;
- soit de modifier les mesurages si la durée des échelons ne tient pas compte du temps de réponse de l'analyseur : au lieu de prendre en compte quatre mesurages indépendants (ou plus, selon un nombre pair), prendre en compte 4 concentrations moyennes (ou plus, selon un nombre pair) calculées sur la durée de 4 échelons, 2 échelons au niveau zéro et 2 échelons au niveau C_j .

C'est cette deuxième solution qui a été appliquée dans les évaluations réalisées à l'INERIS.

Essais sur site

Il n'est pas précisé quels résultats doivent être donnés dans le rapport d'essais d'approbation de type : la moyenne des résultats des 2 analyseurs, ou les résultats les plus « mauvais » en terme de performance.

Une autre précision serait à apporter : si une défaillance accidentelle d'un analyseur a lieu au cours de l'essai nécessitant une maintenance, quels résultats doivent être pris en compte pour calculer les dérives à long terme et la reproductibilité ?

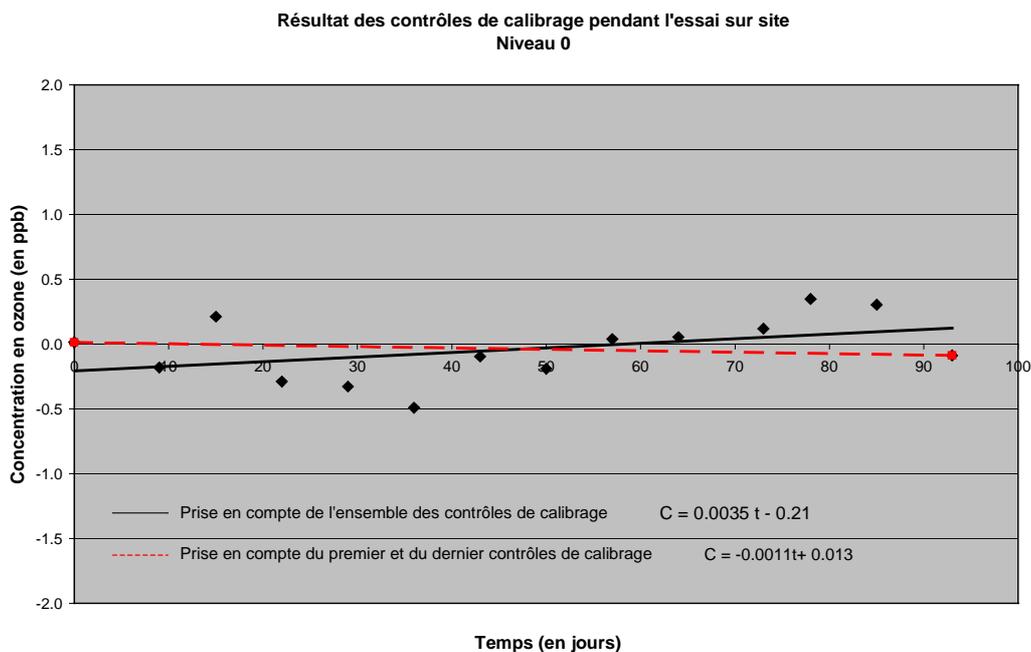
Dérive à long terme

Dans les projets de normes CEN, la dérive à long terme, comme la dérive à court terme, est calculée en prenant en compte le premier contrôle de calibrage en début d'essai et le dernier contrôle de calibrage en fin d'essai. Les contrôles intermédiaires, au cours de la période de trois mois, prévus toutes les deux semaines ne sont pas pris en compte.

Au cours des deux dernières évaluations, cette façon de calculer la dérive a été comparée à une détermination par calcul de la droite de régression linéaire des concentrations mesurées pendant les contrôles de calibrage en fonction du temps. Dans ce cas tous les contrôles de calibrage ont été pris en compte ; la dérive est alors donnée par la pente de la droite de régression linéaire.

Les résultats obtenus avec les deux méthodes peuvent être sensiblement différents et il est même possible d'obtenir des dérives de signes opposés si la dérive est faible. Les écarts s'expliquent notamment par le fait que des grandeurs d'influence peuvent avoir des valeurs différentes lors des différents contrôles de calibrage (ou dans le cas de la dérive à court terme entre le contrôle de début et le contrôle de fin) ; d'où des concentrations mesurées qui ne sont pas parfaitement alignées lorsqu'on trace la droite de régression linéaire mais réparties de part et d'autre de la droite.

L'exemple qui suit illustre cette différence de résultats selon la méthode de calcul appliquée. Il s'agit de résultats obtenus lors de l'évaluation des analyseurs d'ozone.



La dérive de zéro au bout de 90 jours est égale à 0,3 ppb si on calcule la dérive en prenant en compte tous les contrôles de calibrage, et à -0,1 ppb si on prend en compte le premier et le dernier points de calibrage.

Dans cet exemple, les deux calculs conduisent à des dérives de signes opposés parce que la dérive est très faible. Mais même dans des cas où le signe est le même, la valeur peut être significativement différente entre les deux méthodes de calcul.

On constate également avec la méthode décrite dans les normes CEN que selon que le calcul est effectué avec le premier et l'avant dernier point de contrôle par exemple, au lieu de faire le calcul avec le premier et le dernier contrôle, il peut y avoir un écart. C'est le cas dans l'exemple donné ci-dessus.

Le tracé de la droite de régression permettant de visualiser clairement le sens de la dérive (positive ou négative), et les conditions d'environnement particulières qui influencent le résultat étant moyennées du fait de la prise en compte de l'ensemble des points, les dérives à long terme ont été calculées selon cette méthode lors des deux dernières évaluations. Mais afin de disposer de suffisamment de valeurs pour tracer la droite de régression linéaire, davantage de contrôles de calibrage que ce qui est prévu dans les normes ont été nécessaires. La fréquence des contrôles a été d'une fois par semaine pour l'évaluation des analyseurs d'ozone et d'une fois tous les trois jours pour l'évaluation des analyseurs d'oxydes d'azote au lieu d'une fois toutes les deux semaines, ce qui n'aurait permis de disposer que de 7 valeurs.

Néanmoins ce protocole n'a pas été retenu, le groupe de travail CEN/TC 264/WG22 « certification » qui examine notamment les tests d'approbation de type en vue de la certification des appareils de mesure, ayant pris position en faveur de la méthode proposée dans les normes CEN pour des raisons statistiques.

Il est à noter dans le cas du calcul de dérive à long terme avec les contrôles de calibrage en début et en fin de période de dérive, qu'il faudrait alors, comme il a été noté dans les commentaires français sur les normes :

- **Répéter plusieurs fois les contrôles de calibrage en début et en fin de période de dérive afin de s'affranchir de l'erreur de répétabilité de l'appareil,**
- **Enregistrer les conditions d'environnement et autres grandeurs d'influence, au moins pour ces deux contrôles, afin de corriger les résultats de l'influence de ces paramètres avant de calculer la dérive.**

Et procéder de même dans le cas de la dérive à court terme, pour ne pas interpréter un écart entre les contrôles en début et fin d'essai comme une dérive intrinsèque de l'appareil.

Calcul de la reproductibilité sur site

Avant le calcul de l'écart-type de reproductibilité, les moyennes horaires doivent être corrigées de la dérive. Lors de la deuxième évaluation selon les normes CEN, il a été introduit un test pour s'assurer que la dérive était significative avant de corriger les données (test de pente significative sur la pente de la droite de régression linéaire).

L'équation donnée dans les normes pour le calcul de la reproductibilité a été corrigée, comme il l'a été signalé au chapitre 4.2.

Enfin, les normes prévoient un calcul de reproductibilité relative exprimée en pourcentage de la concentration moyenne calculée sur 3 mois. Or en général, la reproductibilité relative d'une méthode de mesure décroît de façon exponentielle quand la concentration augmente. Donc dans le cas d'écart important entre les concentrations mesurées pendant les trois mois de test, le fait de calculer un écart-type de reproductibilité avec l'ensemble des données, quels que soient les niveaux de concentrations mesurées, va conduire à un résultat qui n'est pas représentatif de la reproductibilité « réelle », celle-ci ne variant pas de façon linéaire avec la concentration.

En outre l'incertitude-type associée à la reproductibilité est calculée sur la base de la valeur relative de l'écart-type de reproductibilité, en extrapolant à la valeur limite réglementaire dans le cas de l'approbation de type (ou de la concentration mesurée dans le cas d'un calcul d'incertitude associée à un résultat de mesure sur site). Si la moyenne des concentrations mesurées sur les trois mois de test est faible par rapport à la valeur limite réglementaire, la valeur de reproductibilité va être surestimée par rapport à celle qui aurait été obtenue avec un essai au niveau de concentration de la valeur limite, et l'incertitude également.

Dans le cas de variations importantes des concentrations mesurées pendant l'évaluation, il serait plus approprié de calculer des valeurs de reproductibilité par classes de concentrations, et d'utiliser, dans le calcul d'incertitude, la valeur de reproductibilité obtenue pour la classe de concentration la plus proche du niveau de la valeur limite réglementaire (ou de la concentration visée).

4.4 CAS PARTICULIER DES OXYDES D'AZOTE

Le cas des analyseurs d'oxydes d'azote est particulier dans la mesure où la valeur limite réglementaire est fixée pour la teneur en NO₂, mais du fait du principe de la mesure, les essais d'approbation de type sont réalisés pour la mesure de NO.

En effet la concentration en NO₂ donnée par un analyseur à chimiluminescence est obtenue par calcul, par différence entre la mesure de NO_x (considérée comme égale à la somme des concentrations en NO et en NO₂) et la mesure de NO. Et la mesure de NO_x est elle-même une mesure de NO, car le NO₂ est transformé en NO dans le four convertisseur et la réponse de l'analyseur correspond à la mesure du NO initialement présent de l'analyseur plus la mesure du NO résultant de la conversion du NO₂.

C'est pourquoi tous les tests sont effectués sur la voie NO de l'analyseur, excepté pour la détermination du temps de réponse pour laquelle les résultats sur la voie NO₂ sont aussi pris en compte, pour les essais de sensibilité aux interférents effectués pour le NO₂ uniquement et pour la détermination du rendement du four de conversion.

Les points particuliers qui seraient à revoir sont les suivants :

- Les échelles de certification fixées pour les voies NO et NO₂ sont de 1200 µg/m³ pour le NO soit 960 ppb et de 500 µg/m³ pour le NO₂ soit 260 ppb. Or en général un analyseur d'oxydes d'azote est utilisé avec les mêmes gammes sur les voies NO, NO₂ et NO_x.
- Les tests sont effectués à deux concentrations, au niveau zéro, et soit à 70-80% de la pleine échelle de certification, soit à la valeur limite horaire. Or il n'existe pas de valeur limite horaire pour le NO ; le seuil réglementaire est de 104 ppb pour le NO₂. La norme prévoit dans ce cas d'effectuer l'essai à 560 ppb considéré comme la valeur limite horaire en NO₂ à laquelle est ajouté un offset de 400 ppb.

Le calcul de la valeur de 400 ppb + la valeur limite horaire n'est pas juste ; un ppb de NO étant équivalent à 1 ppb de NO₂ du fait du principe de mesure par chimiluminescence (la conversion au niveau du four est réalisée mole à mole), la somme serait égale à 504 ppb. Et par ailleurs, l'origine de l'offset n'est pas claire.

Dans l'évaluation des analyseurs d'oxydes d'azote réalisée à l'INERIS, la concentration de test en NO pour les essais devant être effectués à la valeur limite horaire a été fixée à 104 ppb, en considérant l'équivalence de réponse de l'analyseur entre 1 ppb de NO₂ et 1 ppb de NO.

5. RETOUR D'EXPERIENCE RELATIF AU CALCUL DE L'INCERTITUDE

D'une manière générale, l'incertitude associée au résultat d'un mesurage reflète l'impossibilité de connaître exactement la valeur du mesurande, du fait de l'existence possible de différentes sources d'erreurs plus ou moins identifiées : échantillonnage non représentatif (échantillonnage temporel, spatial, statistique), effet des conditions d'environnement, performances métrologiques du matériel de mesure, biais introduits par l'opérateur, valeurs inexactes des étalons et matériaux de référence, approximations dans la procédure de mesure...

Deux cas d'estimation de l'incertitude sont à distinguer :

- Le cas du calcul de l'incertitude effectué dans le cadre des essais d'approbation de type, qui permet de démontrer l'aptitude à l'emploi et les limites d'utilisation de l'analyseur évalué. Comme il a été vu au chapitre 3.3.3, le but est de vérifier que le système de mesure répond aux exigences des Directives européennes en terme de respect du seuil d'incertitude à ne pas dépasser au niveau des valeurs limites réglementaires.
- Le cas d'un mesurage sur site : il s'agit d'un calcul d'incertitude effectué après la mesure sur site, afin de déterminer l'incertitude associée au résultat de mesure obtenu, en prenant en compte les spécificités du site (conditions d'environnement, matrice) et la dérive de l'appareil sur la période de mesure.

L'intérêt du calcul d'incertitude dans le cadre des essais d'approbation de type, est qu'il implique l'identification des principales sources d'incertitude de la méthode de mesure et donc une analyse du processus de mesure, et qu'il permet d'évaluer la contribution de chaque paramètre ayant une influence sur la réponse de l'analyseur dans l'incertitude « globale » de la méthode. Cela permet de disposer d'indications sur les points faibles de la méthode de mesure qui sont à améliorer ou à surveiller régulièrement, ainsi que sur les limites d'utilisation ou de fonctionnement des analyseurs : par exemple, si un analyseur a une forte sensibilité à la température ambiante, une solution pour réduire la contribution de cette caractéristique à l'incertitude « globale » est d'utiliser l'analyseur dans un local climatisé en limitant la variation de température. Il est toutefois nécessaire d'identifier les caractéristiques qui peuvent évoluer dans le temps, dont la contribution à l'incertitude peut être faible au départ et augmenter au cours du temps.

Le cas de l'estimation de l'incertitude associée à un résultat de mesure sur site, est une exigence de la norme ISO 17025³ pour les laboratoires accrédités.

³ ISO 17025 : « Prescriptions générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnage et d'essais »

5.1 METHODE DE CALCUL DE L'INCERTITUDE

Quel que soit le mesurande considéré, le mode de calcul de l'incertitude de mesure associée est basé sur l'application de la loi de propagation de l'incertitude définie dans le GUM (Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure).

L'évaluation de l'incertitude de mesure d'un paramètre comprend plusieurs étapes :

- La modélisation du mesurage : le paramètre mesuré et les grandeurs qui interviennent dans le processus de mesure doivent être clairement définis : la valeur du mesurande peut ne pas être déterminée directement mais à partir d'autres grandeurs (constantes, corrections d'erreurs systématiques, autres des grandeurs mesurées ou calculées).

Une liste des sources significatives d'incertitude de la mesure doit être dressée. Pour cela il est habituellement pratique de commencer par l'équation de base utilisée pour calculer le mesurande, dans laquelle tous les paramètres peuvent avoir une incertitude associée à leur valeur qui contribue à l'incertitude globale du résultat de mesure. Mais d'autres sources n'apparaissant pas explicitement dans l'expression utilisée pour calculer le résultat de mesure peuvent aussi une influence sur le résultat : par exemple les conditions d'environnement, les interférents présents dans la matrice.

Le processus de mesure est ensuite modélisé, en établissant une relation fonctionnelle reliant la valeur du mesurande aux paramètres dont il dépend sous forme d'une équation mathématique.

- La quantification des composantes de l'incertitude : après avoir modélisé le processus de mesure, chaque source d'incertitude est évaluée pour obtenir sa contribution à l'incertitude globale.
- Le calcul de l'incertitude « globale » : l'incertitude « globale » est obtenue par combinaison des composantes individuelles de l'incertitude, en appliquant la loi de propagation des incertitudes. Avant d'être combinées, les contributions doivent être exprimées sous forme « d'incertitude-types », c'est à dire sous forme d'écart-types. L'incertitude globale appelée « incertitude-type composée » ou « combinée » est égale à la racine carrée de la variance composée $u_c(y)^2$, donnée par l'équation :

$$u_c(y)^2 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i)$$

où

f est la relation une relation fonctionnelle reliant la valeur du mesurande y aux paramètres dont il dépend x_i

$u(x_i)$ est l'incertitude-type associée à la grandeur x_i

$\frac{\partial f}{\partial x_i}$ est le coefficient de sensibilité du mesurande y à la grandeur x_i

A partir de l'incertitude-type combinée est déterminée une « incertitude élargie » égale au produit de l'incertitude-type combinée par un facteur d'élargissement. Ce dernier est choisi en fonction du niveau de confiance requis, et si l'incertitude composée est fondée sur des observations statistiques, en fonction du nombre de degrés de liberté. Dans la plupart des cas il est fixé à 2, ce qui correspond à un niveau de confiance de 95%.

Les normes CEN décrivent en annexe comment calculer l'incertitude de la méthode de mesure considérée. Elles font référence aux modes opératoires donnés dans la norme NF EN ISO 14956, qui fait elle-même référence à « la loi de propagation de l'incertitude définie dans le GUM ».

Mais elles ne décrivent pas toutes les étapes définies précédemment et notamment pas l'étape de modélisation du processus de mesure. Il est directement donné une équation mathématique de calcul de l'incertitude-type combinée, puis le détail de calcul des incertitudes-types associées à chaque caractéristique de performance prise en compte, et enfin le calcul de l'incertitude élargie.

Le fait de ne pas décrire la modélisation du processus de mesure, de ne pas passer par la relation mathématique entre le résultat de mesure et les grandeurs dont il dépend, qui doit ensuite être dérivée pour arriver à l'équation de calcul de l'incertitude-type combinée, peut induire des erreurs de calcul : en effet, on peut avoir ainsi l'impression qu'il suffit de faire une somme quadratique d'incertitudes-types des grandeurs ayant une influence sur le résultat de mesure, quelle que soit leur relation mathématique avec le résultat de mesure, et appliquer une équation équivalente à toute méthode de mesure ; la relation entre résultats de mesurage et les sources d'incertitude peut être en fait plus complexe que dans le cas d'un analyseur automatique et conduire à des interdépendances entre les grandeurs dans le calcul d'incertitude.

La notation utilisée pour l'équation et la qualification de chaque élément de l'équation d'« incertitude-type » peuvent aussi porter à confusion. Chaque élément n'est pas forcément une incertitude-type : comme le montre l'équation précédente, c'est le produit d'un facteur de sensibilité par une incertitude-type ; ce produit n'est égal à une incertitude-type que quand le facteur de sensibilité est égal à 1.

Par exemple, pour l'incertitude associée à la sensibilité de la température ambiante, le calcul et les notations donnés dans les normes sont les suivants :

$$u_{st} = ((vlh / c_j) \times b_{st}) \times (\Delta_{st} / \sqrt{12})$$

« où

- u_{st} est l'incertitude-type due à la variation de la température environnante (ppb) ;
- vlh est la valeur limite réglementaire (ppb) ;
- c_j est la concentration du gaz d'essai (70% à 80% de l'étendue de mesure certifiée) (ppb) ;
- b_{st} est le coefficient de sensibilité à la température environnante (ppb/K) ;
- Δ_{st} est la plage de température environnante utilisée au cours de l'essai en laboratoire (K). »

En fait l'incertitude-type associée à la variation de la température environnante est le terme $(\Delta_{st} / \sqrt{12})$, ainsi calculé en supposant que la variation du paramètre suit une loi de probabilité uniforme. Et le terme u_{st} « parfois appelé incertitude partielle », est égal au produit du facteur de sensibilité à la température environnante b_{st} déterminé à la concentration C_j et extrapolé à la vlh, par l'incertitude-type associée à la variation de la température environnante.

Par ailleurs, dans les commentaires français sur les normes transmis au CEN, quelques remarques ont porté sur des points à revoir dans les calculs d'incertitudes

Calcul des incertitudes-types :

- Grandeurs d'influence et interférents : si le principe de calcul appliqué doit être celui décrit dans la norme NF EN ISO 14956 pour les grandeurs d'influence chimiques et physiques, le calcul de l'incertitude-type associée à la variation d'un paramètre d'influence ΔX_j doit tenir compte de la valeur de ce paramètre $X_{j,cal}$ au moment du calibrage de l'analyseur. Il est supposé que la variation du paramètre d'influence suit une loi uniforme, et le calcul de l'incertitude-type est donné par l'équation suivante :

$$u(\Delta X_j) = \sqrt{\frac{(X_{j,max} - X_{j,cal})^2 + (X_{j,min} - X_{j,cal}) \times (X_{j,max} - X_{j,cal}) + (X_{j,min} - X_{j,cal})^2}{3}}$$

Où

$X_{j,min}$ est la valeur minimale de la grandeur d'influence X_j pendant l'essai sur site ;
 $X_{j,max}$ est la valeur maximale de la grandeur d'influence X_j pendant l'essai sur site ;
 $X_{j,cal}$ est la valeur de la grandeur d'influence X_j pendant le calibrage de l'appareil.

Si la valeur $X_{j,cal}$ est au centre de l'intervalle $[X_{j,max}; X_{j,min}]$, alors le calcul est

simplifié :
$$u(\Delta X_j) = \frac{(x_{j,max} - x_{j,min})}{\sqrt{12}}.$$

Si la valeur $X_{j,cal}$ est égale à une des bornes de l'intervalle $[X_{j,max}; X_{j,min}]$, alors le

calcul est simplifié :
$$u(\Delta X_j) = \frac{(x_{j,max} - x_{j,min})}{\sqrt{3}}.$$

Pour les grandeurs d'influence physiques, l'incertitude partielle dans les normes CEN est calculée selon le modèle d'équation qui suit ; par exemple dans le cas de la température environnante, comme vu précédemment :

$$u_{st} = \frac{b_{st} \times vlh}{C_j} \times \frac{(T_{st,max} - T_{st,min})}{\sqrt{12}}.$$

Où $T_{st,max}$ et $T_{st,min}$ sont les températures environnantes d'essai (K).

Ce qui signifie que le paramètre d'influence au moment du calibrage est considéré comme étant au centre de l'intervalle de variation qu'il peut y avoir pendant l'essai. Cette hypothèse est vraisemblable pour la tension électrique d'alimentation, ainsi que pour la température environnante si l'analyseur est dans un local climatisé ; elle l'est beaucoup moins dans le cas de la pression atmosphérique.

Pour les interférents, l'incertitude partielle dans les normes CEN est calculée selon le modèle d'équation qui suit :

$$u_{int} = |X_{int} / c_{int}| \times \sqrt{\frac{c_{int,max}^2 + c_{int,max} \times c_{int,min} + c_{int,min}^2}{3}}$$

où

X_{int} est le facteur de sensibilité à l'interférent au niveau de la valeur limite réglementaire (ppb) ;

C_{int} est la concentration de l'interférent au cours du test (ppb ou ppm) ;

$C_{int,max}$ est la concentration maximale de l'interférent pendant l'essai sur site (ppb) ;

$C_{int,min}$ est la concentration minimale de l'interférent pendant l'essai sur site (ppb).

Cette simplification signifie que l'interférent est considéré au moment du calibrage, c'est à dire dans le mélange étalon, comme ayant une concentration nulle. Ceci est vrai pour la majorité des gaz étalons. Néanmoins certains générateurs de gaz étalons ou certains diluteurs peuvent être « alimentés » avec de l'air ambiant, auquel cas le mélange étalon contient des composés qui peuvent avoir un rôle d'interférents : cela peut être par exemple le cas de la vapeur d'eau, du méthane, du dioxyde de carbone.

Dans ce cas il est nécessaire d'appliquer l'équation non simplifiée.

- Gaz de calibrage : le calcul de l'incertitude-type associée au gaz de calibrage est lié à l'incertitude du gaz de calibrage. Il est à noter que lors des deux dernières évaluations d'analyseurs, le calcul a été effectué avec l'incertitude des mélanges étalons générés disponibles en laboratoire. Mais dans le cadre d'un fonctionnement en routine, les stations de mesure ne sont pas forcément équipées de gaz pour étalonnage dont l'incertitude est aussi basse, ce qui augmente l'incertitude de la mesure.

Calcul de l'incertitude élargie :

- On introduit les résultats de dérive sur 3 mois : or sur site, les analyseurs sont calibrés selon une périodicité inférieure à trois mois ; il faudrait donc recalculer les valeurs de dérive correspondant à la période entre deux calibrages, et appliquer ces valeurs dans le calcul d'incertitude ;
- Dans l'équation de calcul de l'incertitude élargie, les normes introduisent :
 - Pour le calcul après les essais en laboratoire : à la fois la répétabilité au niveau zéro et la répétabilité au niveau de la valeur limite réglementaire
 - Pour le calcul après les essais en laboratoire et sur site : à la fois la répétabilité au niveau zéro et la répétabilité au niveau de la valeur limite réglementaire ou la reproductibilité selon la plus grande valeur des deux.

Or l'analyseur mesure à un niveau de concentration donné, et la réponse de l'analyseur ne peut donc être influencée par des valeurs de répétabilité ou reproductibilité à deux niveaux de concentration. Donc soit on introduit dans l'équation la valeur de répétabilité (ou reproductibilité) obtenue au niveau de concentration la plus proche de la concentration visée : dans le cas de l'approbation de type, la répétabilité au niveau de la valeur limite ou la reproductibilité, la répétabilité à zéro n'étant donc pas prise en compte ; soit on introduit systématiquement, quel que soit le niveau de concentration mesuré, la valeur la plus élevée entre le résultat à zéro et le résultat en concentration.

5.2 COMPARAISON AUX RESULTATS INTERLABORATOIRES

Pour répondre à l'exigence de la norme ISO 17025 relative à l'estimation des incertitudes associées aux résultats de mesure, deux approches sont possibles : par calcul en établissant un budget d'incertitude, ou par la mise en œuvre d'essais interlaboratoires.

Même si l'approche par le calcul est choisie, la comparaison des résultats du budget d'incertitudes aux résultats d'essais interlaboratoires est nécessaire, comme précisé dans la norme ISO 14956. Elle doit permettre de valider les calculs en vérifiant qu'ils sont cohérents avec les intervalles de confiance obtenus lors de la mise en application de la méthode de mesure sur site. Cette comparaison suppose que le calcul d'incertitude soit effectué en prenant en compte les caractéristiques du site considéré, du point de vue de la concentration du mesurande et des valeurs des paramètres d'influence.

Dans le cas où les deux approches conduisent à un résultat différent, l'écart peut être imputable au fait que :

- Dans le calcul, on peut être amené à maximaliser la contribution de certains paramètres d'influence. C'est le cas si les variations de ces grandeurs ne sont pas enregistrées ni connues : par défaut on prend en compte dans les calculs, des plages de variation des grandeurs d'influence suffisamment larges pour être sûr que la plage réelle est comprise dans l'intervalle choisi.

Par exemple la tension électrique d'alimentation n'est en général pas enregistrée au cours des mesures et on prendra par exemple la tension nominale $\pm 10\%$ comme pour le test en laboratoire.

En ce qui concerne les interférents, on prend en compte dans le calcul de l'incertitude élargie, l'incertitude-type associée à la somme des interférents ayant un impact positif ou la somme des interférents ayant un impact négatif selon la plus grande des deux, alors que dans la réalité les interférents ayant un effet contraire sur la réponse de l'analyseur vont partiellement se compenser. Et les interférents ne peuvent pas tous être mesurés, ce qui implique là aussi, d'estimer les plages de variation en les maximalisant, et donc une surestimation de l'incertitude.

- Dans le calcul on peut oublier certaines grandeurs présentes sur le site et ayant une influence sur le résultat, dont l'effet n'a pas été testé lors de l'évaluation de l'analyseur.
- Le budget d'incertitude est établi avec les caractéristiques de performance obtenues lors de l'essai d'approbation de type en général effectué avec un analyseur neuf. Or certaines caractéristiques de l'analyseur peuvent se dégrader au cours du temps et conduire à des erreurs plus importantes que celles initialement calculées. Les essais lors de l'évaluation, sont effectués d'une part à deux concentrations en mesurande définies : excepté pour la dérive, c'est la plus grande valeur entre les deux résultats d'essais à chaque concentration en mesurande qui est prise en compte et donnée comme résultat de l'essai d'approbation de type, puis utilisée dans le calcul d'incertitude-type associée ; d'autre part dans le cas de tests relatifs à la sensibilité à une grandeur d'influence, le test est réalisé à un niveau donné ou sur une plage de variation précise de celle-ci.

Or la concentration en mesurande et la valeur du paramètre d'influence appliquées pendant le test ne correspondent pas forcément à la concentration du mesurande et aux valeurs de paramètres d'influence sur site.

L'incertitude-type associée à chaque grandeur d'influence est ensuite calculée au niveau de la concentration visée (pour une approbation de type : au niveau de la valeur limite réglementaire ; pour associer une incertitude à une mesure sur site : au niveau de la concentration mesurée ; excepté pour la répétabilité, la reproductibilité et les dérives à long terme prises en compte aux valeurs testées). Ce mode de calcul des incertitudes-types par extrapolation du résultat obtenu pendant le test à la concentration visée, implique que l'on suppose l'effet de la grandeur d'influence comme proportionnel à la concentration en mesurande, ce qui n'est pas forcément le cas d'où un écart possible entre l'incertitude calculée et l'intervalle de confiance déduit d'un essai sur site.

De même, le facteur de sensibilité à une grandeur d'influence est déterminé pour une valeur ou une plage donnée de celle-ci, puis le calcul d'incertitude-type associée est effectué pour la valeur ou la plage de variation spécifique au site. On suppose donc que pour une valeur donnée du mesurande, l'effet du paramètre d'influence est proportionnel à sa valeur, ce qui n'est là encore, pas forcément le cas.

Cette dernière source potentielle d'écart entre calcul d'incertitude et évaluation d'intervalle de confiance par des essais interlaboratoires montre que pour établir un budget d'incertitude dans le cas d'un résultat de mesure sur site, il est nécessaire de connaître les concentrations en mesurande et les conditions pour lesquelles ont été déterminées les caractéristiques de performance. A minima, il faut que les valeurs exactes des résultats des essais d'évaluation soient fournis et pas seulement « < X », où X correspond au critère de performance imposé pour la caractéristique considérée. Idéalement il serait même nécessaire de disposer d'un maximum d'informations et pas seulement du résultat de l'approbation de type à une unique concentration du mesurande.

6. CONCLUSION

Les deux dernières campagnes d'évaluations d'analyseurs d'air ambiant réalisées à l'INERIS conformément aux protocoles d'essais d'approbation de type définis dans les projets de normes européennes du CEN/TC 264/WG12 ont conduit :

- A la mise en œuvre de nouveaux protocoles d'essais, pour déterminer des caractéristiques de performances supplémentaires par rapport à celles qui étaient prises en compte lorsque les évaluations étaient effectués selon la norme NF X 20-300 ;
- A l'établissement de budgets d'incertitude des méthodes de mesure afin de qualifier les appareils de mesure ; jusqu'à présent les incertitudes étaient évaluées plutôt pour être associées à des résultats de mesure.

La mise en pratique des essais pour deux composés différents ont permis de relever un certain nombre de points à revoir dans les normes pour la partie essais d'approbation de type, qui n'auraient probablement pas tous été identifiés à la simple lecture des projets de norme. Ces points ont été discutés lors de la réunion de la Commission X43D en octobre 2003, dans le cadre de la mise en enquête CEN des normes, et les commentaires français ont été transmis au groupe de travail WG12.

Les principaux points à revoir concernent :

- Les exigences relatives à la qualité des gaz d'essai qui doivent être compatibles avec les gaz commercialisés ;
- La nature et les concentrations des interférents pour chaque norme,
- Le protocole de l'essai d'humidité qui doit être plus précis et plus représentatif des conditions réelles de site,
- Le protocole de l'essai de moyennage,
- Le choix du site, pour l'essai sur site, en terme de concentration moyenne,
- Le calcul de la reproductibilité sur site,
- Les précautions à prendre pour la détermination de la dérive si la méthode de calcul est laissée telle que décrite dans les projets de norme,
- Des points de calculs des incertitudes-types et de l'incertitude élargie.

Malgré les points à revoir, l'évaluation prévue par les normes devrait apporter une meilleure connaissance des caractéristiques de performance des analyseurs avec davantage d'essais ; et en utilisant les résultats obtenus pour calculer l'incertitude-élargie de la mesure, cette approche permet d'identifier les paramètres ayant une influence prépondérante sur la mesure parmi les composantes de l'incertitude prises en compte dans les normes, lesquels sont liées aux caractéristiques métrologiques intrinsèques des analyseurs, à des grandeurs d'influence physique et à des interférents pouvant être présents dans la matrice gazeuse. Ainsi la détection des points faibles d'un analyseur donne la possibilité de l'améliorer ou de fixer des limites d'utilisation afin de réduire l'incertitude de mesure, sachant que celle-ci doit être inférieure au seuil fixé dans les Directives Européennes.