



PREAMBULE

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

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

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

RESUME

Lors de la mesure de la qualité de l'air, il est important d'assurer la traçabilité des mesures par une succession d'étalons jusqu'à l'étalon national de référence.

Il apparaît tout aussi nécessaire de vérifier la qualité du prélèvement réalisé. En effet, si des pertes du polluant étudié se produisent lors du prélèvement, la mesure sera biaisée.

Le LNE a développé une méthode de contrôle du prélèvement qui permet de s'assurer qu'il n'y a pas de perte dans le système de prélèvement qui pourrait être causée par des fuites ou des matériaux qui ne sont pas bien adaptés.

Après développement de cette méthode en laboratoire et validation en grandeur réelle avec des conditions météorologiques différentes sur la terrasse du LNE, il a été décidé d'appliquer cette méthode dans **trois réseaux de mesure** appartenant à des régions différentes.

Ce rapport présente donc les résultats obtenus au sein de 3 réseaux de mesure, à savoir **Arémartois, ASPA et AAPS** que nous remercions particulièrement pour leur chaleureux accueil sur site, leur aide technique et leurs remarques formulées sur le projet de rapport.

Les résultats de ces premiers essais sur site sont résumés ci-après :

- Ø Cette méthode a permis de mettre en évidence des **phénomènes** au niveau des crépines.
- Ø Il **n'a pas été observé de différence notable** entre les lignes monopolluant et multipolluants.
- Ø Le polluant qui est le plus souvent piégé est **l'ozone**.
- Ø Au niveau des conditions climatiques, aucune différence importante n'a été observée sauf dans le cas de **pluie importante**. En effet, lors des essais, il y a eu deux jours de pluie sur un des sites et l'on a noté que le signal ne se stabilisait pas. Les mesures étaient très bruitées pour le SO₂.
- Ø Ces premiers essais ont pu apparaître comme lourds de mise en place car les appareils de mesure du LNE devaient être envoyés sur place. Les premiers essais étant concluants et la méthode validée, il est envisageable d'utiliser maintenant les analyseurs des réseaux de mesure pour réaliser les mesures.
- Ø Actuellement, un système qui permettrait d'utiliser cette méthode de manière automatique est en cours de test sur le toit du LNE.

Pour l'année 2004, on se propose de finaliser l'optimisation de la méthode dans d'autres stations de mesure.

SOMMAIRE

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUCTION | 1 |
| 2. CONTEXTE GENERAL | 1 |
| 2.1. Démarche scientifique | 1 |
| 2.2. Principe de la méthode des ajouts dosés | 2 |
| 3. RESULTATS DES ESSAIS MENES AU SEIN DE TROIS RESEAUX DE MESURE | 3 |
| 3.1. Démarche suivie | 3 |
| 3.2. Résultats obtenus | 3 |
| 4. CONCLUSIONS..... | 5 |
| 5. PERSPECTIVES..... | 6 |
| 6. ANNEXES..... | 7 |
| 6.1. Annexe n°1 : Validation de la méthode des ajouts dosés sur le toit du LNE | 7 |
| 6.2. Annexe n°2 : Résultats obtenus sur la ligne de prélèvement multipolluants SFI | 9 |
| 6.2.1. Résultats obtenus pour le NO | 9 |
| 6.2.2. Résultats obtenus pour le SO ₂ | 11 |
| 6.2.3. Résultats obtenus pour l'ozone | 13 |
| 6.3. Annexe n°3 : Résultats obtenus sur la ligne de prélèvement monopolluant PMGI (avec crépine) | 15 |
| 6.3.1. Résultats obtenus pour le NO | 15 |
| 6.3.2. Résultats obtenus pour le SO ₂ | 17 |
| 6.3.3. Résultats obtenus pour l'ozone | 19 |
| 6.4. Annexe n°4 : Résultats obtenus sur la ligne de prélèvement monopolluant Allo Jacques (tête en inox) | 22 |
| 6.4.1. Résultats obtenus pour le NO | 22 |
| 6.4.2. Résultats obtenus pour le SO ₂ | 24 |
| 6.4.3. Résultats obtenus pour l'ozone | 26 |

1. INTRODUCTION

Lors de la mesure de la qualité de l'air, il est important d'assurer la traçabilité des mesures par une succession d'étalons jusqu'à l'étalon national de référence.

Il apparaît tout aussi nécessaire de vérifier la qualité du prélèvement réalisé. En effet, si des pertes du polluant étudié se produisent lors du prélèvement, la mesure sera biaisée.

Le LNE a développé une méthode de contrôle du prélèvement qui permet de s'assurer qu'il n'y a pas de perte dans le système de prélèvement qui pourrait être causée par des fuites ou des matériaux qui ne sont pas bien adaptés.

Les différentes applications de cette méthode sont :

- Ø La vérification de l'installation d'une nouvelle ligne de prélèvement (fuite, passivation ...),
- Ø La vérification de l'encrassement d'une ligne (permet de déterminer la nécessité ou non d'une intervention : nettoyage d'une ligne ...),
- Ø L'évaluation de l'incertitude de prélèvement.

Dans un premier temps, le contexte général de l'étude sera présenté ainsi qu'un rappel de la méthode.

Dans un second temps, les résultats obtenus au sein de 3 réseaux de mesure seront exposés.

Le LNE remercie les réseaux de mesure Arémartois, ASPA et AAPS pour leur chaleureux accueil sur site, leur aide technique et leurs remarques formulées sur le projet de rapport.

2. CONTEXTE GENERAL

2.1. DEMARCHE SCIENTIFIQUE

Cette étude a été menée en trois étapes :

- Ø La première étape a été de **développer une méthode en laboratoire** en gardant la matrice air ambiant ce qui présente l'avantage de tester la ligne de prélèvement dans des conditions proches de la réalité (cf. Rapport final : « Investigation sur les lignes d'échantillonnage » Janvier 2002-Convention N° C370J09).
- Ø Une fois cette méthode optimisée en laboratoire, elle a été mise en place sur **la terrasse du LNE** afin de la valider en grandeur réelle avec des conditions météorologiques différentes (cf. Annexe n°1).
- Ø Enfin, les essais sur la terrasse du LNE validés, il a été décidé d'appliquer cette méthode dans **trois réseaux de mesure** appartenant à des régions différentes.

2.2. PRINCIPE DE LA METHODE DES AJOUTS DOSES

Cette méthode de test des lignes de prélèvement avec **la matrice air ambiant** a été mise au point sur le SO₂, le NO, le NO₂ et l'ozone. Un mélange gazeux de haute concentration est injecté dans une chambre en verre avec un débit 4 fois plus important d'air ambiant. La dilution est alors effectuée au niveau de la chambre et le mélange est propulsé au niveau de la tête de prélèvement. Les débits en sortie de la chambre de mélange sont suffisamment en excès par rapport à l'aspiration de la ligne pour que la concentration soit répartie de façon homogène autour de la tête.

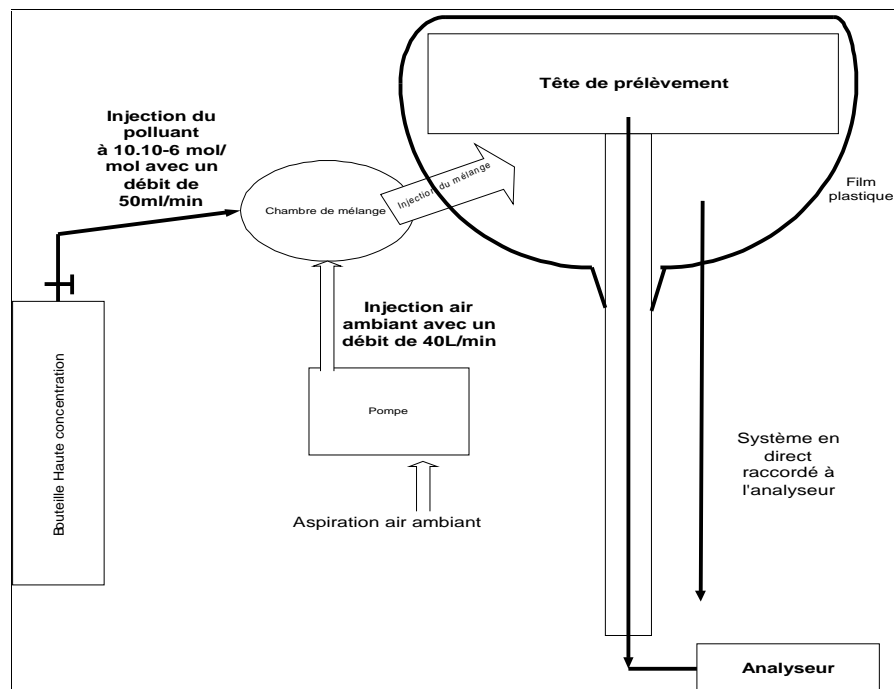


Figure n°1 : Méthode des ajouts dosés

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

Pour l'ozone, le principe est le même, mais la bouteille est remplacée par un générateur Ansyco modifié. Par contre, la génération d'ozone est limitante car le générateur utilisé ne peut pas générer des concentrations et débits aussi importants, ce qui explique des concentrations générées aussi faibles de l'ordre de 20.10⁻⁹ mol/mol.

Note : pour les premiers essais réalisés dans les réseaux de mesure, les analyseurs du LNE ont été utilisés, car leurs caractéristiques et dérives causées par l'humidité de l'air avaient été particulièrement étudiées.

3. RESULTATS DES ESSAIS MENES AU SEIN DE TROIS RESEAUX DE MESURE

3.1. DEMARCHE SUIVIE

Les essais sur la terrasse du LNE ayant été validés, la méthode a été appliquée dans **trois réseaux de mesure**. Les réseaux sélectionnés sont ceux qui ont répondu le plus rapidement à la proposition du LNE de réaliser les essais dans leurs sites.

Les trois réseaux de mesure sont :

- Air de l'Ain et des Pays de Savoie
- Aspa- Mulhouse
- Arémartois.

Ces réseaux de mesure présentaient des **configurations différentes** avec des lignes de prélèvement monopolluant (chaque polluant possède sa ligne de prélèvement) et une ligne de prélèvement multipolluants (un prélèvement commun pour tous les polluants).

Les têtes de prélèvement étaient :

- une tête multipolluants de type SFI,
- une tête monopolluant de type Allo jacques (acier inoxydable),
- une tête monopolluant de type PMGI avec une crépine en téflon.

Des conditions de température, d'humidité et de pression complètement différentes ont été observées.

Une fois les résultats obtenus, une validation statistique en plusieurs étapes a été réalisée avant d'aboutir à la détermination de l'incertitude type de prélèvement.

3.2. RESULTATS OBTENUS

Les résultats sont détaillés dans les annexes n°2, 3 et 4.

Lors de ces essais, une **comparaison entre les moyennes** obtenues d'une part avec la ligne de prélèvement du réseau et d'autre part en direct, c'est à dire sans passer par la ligne et tête de prélèvement de la station de mesure est réalisée. Les moyennes sont celles de 10 prélèvements d'une minute après 20 minutes de génération. Cet essai est répété au minimum trois fois.

Dans les tableaux ci-dessous, la moyenne représente la moyenne des écarts entre le système en direct et le système avec la ligne de prélèvement. Si cette moyenne est proche de zéro cela signifie qu'il n'y a pas d'écart entre la ligne de prélèvement et le système en direct et donc pas d'influence de la ligne de prélèvement.

Pour le NO, les résultats obtenus sont :

| Type de ligne | Moyenne des écarts (10 ⁻⁹ mol/mol) | Incertitude type (10 ⁻⁹ mol/mol) | Phénomène d'adsorption |
|---------------|--|--|---------------------------|
| SFI | -0,5 | 1,2 | Non |
| PMGI | -0,1 | 0,5 | Non |
| Allo Jacques | -0,2 | 0,9 | Non |

Tableau n°1 : Résultats pour le NO

Pour le SO₂, les résultats obtenus sont :

| Type de ligne | Moyenne des écarts (10 ⁻⁹ mol/mol) | Incertitude type (10 ⁻⁹ mol/mol) | Phénomène d'adsorption |
|---------------|--|--|---------------------------|
| SFI | 0,7 | 0,9 | Non |
| PMGI | 0,7 | 1,8 | Non |
| Allo Jacques | 0,5 | 1,3 | Non |

Tableau n°2 : Résultats pour le SO₂

Pour l'ozone, les résultats obtenus sont :

| Type de ligne | Moyenne des écarts (10 ⁻⁹ mol/mol) | Incertitude type (10 ⁻⁹ mol/mol) | Phénomène d'adsorption |
|---------------|--|--|---------------------------|
| SFI | 0,8 | 0,6 | Non |
| PMGI | 2,6 | - | Oui |
| Allo Jacques | 0,6 | 0,2 | Non |

Tableau n°3 : Résultats pour l'ozone

Pour l'ozone, la ligne de prélèvement PMGI adsorbait de l'ozone. Des essais complémentaires ont été réalisés en enlevant les crépines au niveau de la tête de prélèvement.

Les résultats obtenus sont :

| | Moyenne (10 ⁻⁹ mol/mol) | Ecart type (10 ⁻⁹ mol/mol) | Moyenne en direct (10 ⁻⁹ mol/mol) | Ecart (10 ⁻⁹ mol/mol) |
|--|---------------------------------------|--|---|-------------------------------------|
| Direct (**) 19 06 03 ss crépine | 31 | 0,5 | | |
| Ligne(*) 19 06 03-ss crépine | 31 | 0,3 | 30,5 | -0,5 |
| Direct 19 06 03 ss crépine | 30 | 0,3 | | |
| Ligne 19 06 03-ss crépine | 30 | 0,5 | | |

Tableau n°4 : Résultats obtenus pour l'ozone sur la ligne de prélèvement PMGI avec et sans crépine.

(*) : Valeurs obtenues avec la ligne de prélèvement de la station de mesure

(**) : Valeurs obtenues en direct c'est à dire sans passer par la ligne et tête de prélèvement de la station de mesure.

Les moyennes représentent la moyenne de 10 prélèvements de 10 minutes après une génération de 20 minutes.

La moyenne en direct est la moyenne des 2 moyennes obtenues sans passer par la ligne de prélèvement avant et après essais avec la ligne de prélèvement.

L'écart est la différence entre la moyenne des deux moyennes en direct et la moyenne avec la ligne et la tête de prélèvement de la station de mesure.

Les résultats montrent que l'écart est de $-0,5 \cdot 10^{-9}$ mol/mol. Cet écart peut être considéré comme négligeable. Aucune influence de la ligne de prélèvement n'a été constatée lorsqu'il n'y a plus de crépine.

Ces résultats sont à prendre avec beaucoup de précaution. Une hypothèse peut être posée : ne serait-ce pas des phénomènes de passivation en lien avec la méthode d'essai ? Pour conclure, des essais complémentaires devraient être réalisés.

4. CONCLUSIONS

Les différents essais sur site ont permis de valider la méthode et d'adapter le mode opératoire et le traitement des résultats aux essais sur le terrain.

Les observations suivantes ont été faites :

- Ø Les **temps d'analyse** de trente minutes peuvent être diminués. Les 30 minutes correspondent à la génération de 20 minutes et le relevé des valeurs durant 10 minutes.
- Ø Il est préférable **d'encadrer la concentration** obtenue avec la ligne de prélèvement du réseau par les concentrations obtenues en direct (sans la ligne de prélèvement). Ce traitement permet d'éliminer les fluctuations dues aux appareils et dérives éventuelles.
- Ø La **première journée d'essai n'est pas exploitable**. En effet, si l'on prend en compte cette première journée l'incertitude type est surévaluée. Des essais complémentaires ont permis de montrer que ce phénomène était surtout causé par le matériel du LNE (analyseur, pompe ...) et correspondait au temps de mise en fonctionnement des appareils (temps de chauffe). En effet, ce phénomène n'apparaît pas si les analyseurs des stations sont utilisés.
- Ø Statistiquement, il avait été déterminé que trois moyennes étaient suffisantes pour estimer l'incertitude. Afin de comparer les différents systèmes de prélèvement dans les mêmes conditions, seules trois moyennes ont été utilisées mais l'expérience montre qu'il serait préférable **d'en utiliser 5**.

En ce qui concerne les essais sur site :

- Ø Cette méthode a permis de mettre en évidence des **phénomènes** au niveau des crépines.
- Ø Il **n'a pas été observé de différence notable** entre les lignes monopolluant et multipolluants.
- Ø Le polluant qui est le plus souvent piégé est **l'ozone**.
- Ø Au niveau des conditions climatiques, aucune différence importante n'a été observée sauf dans le cas de **pluie importante**. En effet, lors des essais, il y a eu deux jours de pluie sur un des sites et l'on a noté que le signal ne se stabilisait pas. Les mesures étaient très bruitées pour le SO₂.
- Ø Ces premiers essais ont pu apparaître comme lourds de mise en place car les appareils de mesure du LNE devaient être envoyés sur place. Les premiers essais étant concluants et la méthode validée, il est envisageable d'utiliser maintenant les analyseurs des réseaux de mesure pour réaliser les mesures.
- Ø Actuellement, un système qui permettrait d'utiliser cette méthode de manière automatique est en cours de test sur le toit du LNE.

5. PERSPECTIVES

La méthode des ajouts dosés ayant maintenant été **validée en laboratoire et sur site**, elle peut être appliquée pour vérifier les systèmes de prélèvement et déterminer l'incertitude de prélèvement en station. On se propose pour l'année 2004, d'appliquer le projet de norme du TC 264/WG12 à différentes stations de mesure.

Pour ce faire, des essais seront réalisés au sein des stations de mesure en accord avec le projet de norme du TC 264/WG12 :

- Ø pour valider les systèmes de prélèvement et déterminer l'**incertitude type de prélèvement** par le biais de la méthode des ajouts dosés,
- Ø pour réaliser un **contrôle de linéarité** des appareils de mesure sur site,
- Ø pour vérifier le bon fonctionnement de **la chaîne d'étalonnage** en comparant la mesure de l'analyseur à la concentration d'une bouteille étalon directement raccordée au LNE.

Les essais sur site étant réalisés, il suffira alors de calculer l'incertitude globale de mesure.

6. ANNEXES

6.1. ANNEXE N°1 : VALIDATION DE LA METHODE DES AJOUTS DOSES SUR LE TOIT DU LNE

La validation des essais sur le toit a nécessité plusieurs mois. En effet, il a été nécessaire d'une part, d'adapter la méthode en laboratoire à l'air ambiant et d'autre part de l'appliquer à l'ozone.

La démarche a été la suivante :

- Ø Dans un premier temps, deux lignes de prélèvement ont été mises en place sur la terrasse du LNE. Il a été nécessaire d'avoir un certain nombre d'autorisation d'assurance pour installer la ligne sur la terrasse.
- Ø Les autorisations obtenues, il a fallu imaginer puis réaliser un système de protection contre les intempéries de la chambre d'injection au niveau de la tête de prélèvement.
- Ø La méthode a alors été appliquée sur le NO et SO₂. Les premiers résultats ont montré de nombreuses variations sur un quart d'heure.
 - Hypothèse 1 : la matrice air ambiant varie beaucoup plus rapidement qu'en laboratoire.
 - Cette hypothèse a été vérifiée : de nombreuses recherches sur le système de filtration ont été réalisées.
 - De nombreux systèmes de filtration ont été testés (type d'adsorbant, quantité, granulométrie...) et un système particulier a été validé.
- Ø Les variations sur un quart d'heure ont été éliminées mais des variations à long terme sur huit heures étaient toujours constatées.
 - Hypothèse n°1 : Les variations observées proviennent de l'humidité et de la température des gaz entrant dans les analyseurs. Phénomènes de condensation.
 - § Pour vérifier cette hypothèse, un système de prélèvement a été installé à l'intérieur de la station.
 - § Constat : mêmes variations.
 - § Conclusion : les variations ne proviennent pas de la matrice air ambiant.
 - Hypothèse n°2 : Les débits du système d'injection ne sont pas stables et dérivent.
 - § Les débits ont été vérifiés sur les 8 heures de mesure.
 - § Les débits dérivent au cours du temps.
 - § Conclusion : il a été décidé de changer de système d'injection.

- Ø S'étant affranchi de la dérive sur 8 heures, il est alors apparu des variations de 50.10^{-9} mol/mol en quelques minutes. Ce problème a été difficile à identifier car il était aléatoire.
 - o Hypothèse n°1 : Le vent s'engouffre au niveau de la tête de prélèvement
 - § Un sac a été ajouté sur le système de prélèvement
 - § Conclusion : les variations sont toujours présentes.
 - o Hypothèse n°2 : Le problème est électrique ; certains analyseurs entraînent des perturbations sur le réseau électrique.
 - § Chaque analyseur a été testé individuellement puis ils ont été testés deux par deux.
 - § Conclusion : le phénomène est aléatoire, mais il ne semble pas provenir de l'électricité.
 - o Hypothèse n°3 : Il existe un double phénomène.
 - o Hypothèse n°4 : La pompe d'aspiration varie de manière aléatoire.
 - § La pompe a été changée et le phénomène a disparu.
- Ø Les premiers essais sur l'ozone ont été réalisés sur le toit du LNE.
 - § Les premiers essais ont été réalisés avec un système de génération SONIMIX 3001A. Les résultats n'étaient pas concluants.
 - § Les essais ont alors été réalisés avec un système de génération SYCOS (Ansyco) : la méthode est validée.

6.2. ANNEXE N°2 : RESULTATS OBTENUS SUR LA LIGNE DE PRELEVEMENT MULTIPOLLUANTS SFI

6.2.1. Résultats obtenus pour le NO

| | | Moyenne (en 10^{-9} mol/mol) | Ecart type (en 10^{-9} mol/mol) | Moyenne en direct (en 10^{-9} mol/mol) | Ecart (en 10^{-9} mol/mol) |
|-----------------------------|-------------|--------------------------------------|---|--|------------------------------------|
| Résultats du 20 mai 2003 | Ligne (*) | 142 | 1,1 | | |
| | Direct (**) | 137 | 1,2 | | |
| | Ligne | 141 | 0,8 | 137 | -4 |
| | Direct | 137 | 0,8 | | |
| | Ligne | 139 | 2,6 | 137 | -2 |
| | Direct | 137 | 0,5 | | |
| | Ligne | 138 | 2,5 | 138 | 0 |
| | Direct | 139 | 1,6 | | |
| Résultats du 21 mai 2003 | Direct | 138 | 0,4 | | |
| | Ligne | 137 | 0,5 | 137,5 | 0,5 |
| | Direct | 137 | 1,8 | | |
| | Ligne | 140 | 0,8 | 139,5 | -0,5 |
| | Direct | 142 | 0,5 | | |
| | Ligne | 144 | 1,6 | 142,5 | -1,5 |
| | Direct | 143 | 0,7 | | |
| | Ligne | 141 | 2,0 | | |

Tableau n°5 : Résultats obtenus pour le NO

(*) : Valeurs obtenues avec la ligne de prélèvement de la station de mesure

(**) : Valeurs obtenues en direct c'est à dire sans passer par la ligne et tête de prélèvement de la station de mesure.

Les moyennes représentent la moyenne de 10 prélèvements de 10 minutes après une génération de 20 minutes.

La moyenne en direct est la moyenne des 2 moyennes obtenues sans passer par la ligne de prélèvement avant et après essais avec la ligne de prélèvement.

L'écart est la différence entre la moyenne des deux moyennes en direct et la moyenne avec la ligne et la tête de prélèvement de la station de mesure.

6.2.1.1. Répartition graphique des écarts autour du zéro :

La répartition des écarts permet d'évaluer graphiquement le comportement général.

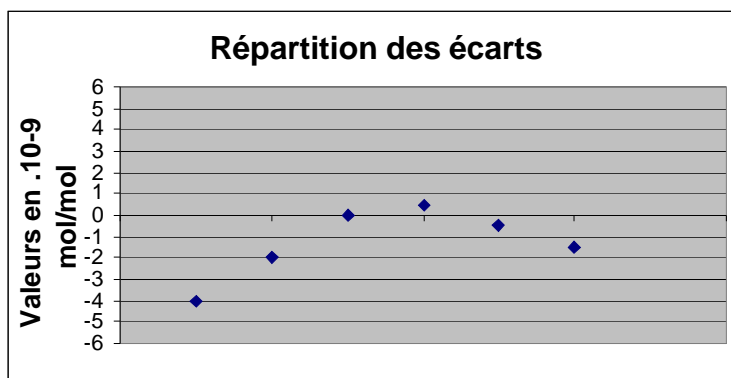


Figure 1: Répartition des écarts autour de zéro

6.2.1.2. Evaluation des pertes

Remarque : afin d'homogénéiser les résultats des trois réseaux, seules les trois premières valeurs du deuxième jour seront traitées.

La moyenne des écarts est de $-0,5 \cdot 10^{-9}$ mol/mol avec un écart type de $1,2 \cdot 10^{-9}$ mol/mol. Afin de vérifier qu'il n'y a pas de différence significative entre le système sans ligne de prélèvement et le système avec ligne de prélèvement, le test statistique de la comparaison des moyennes de deux variables appariées est appliqué.

Test statistique : Emploi de la loi de student.

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

Postulat : *La population des écarts est normale.*

La fonction discriminante est :

$$t = \frac{\bar{y}}{\frac{S_y}{\sqrt{n}}} = 0,7$$

avec $\bar{y} = -0,5$

\bar{y} : moyenne des écarts

S_y : Ecart – type

n : nombre d'écarts

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

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

Dans notre cas, $t_{0,005} = 4,303$

Le t expérimental est inférieur au t calculé.

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

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

6.2.1.3. Détermination de l'incertitude type :

L'incertitude type calculée est une incertitude évaluée selon une méthode de type A. Elle est obtenue en effectuant l'écart type des écarts.

$$u = 1,2 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol}$$

6.2.2. Résultats obtenus pour le SO₂

| | | Moyenne (en 10 ⁻⁹ mol/mol) | Ecart type (en 10 ⁻⁹ mol/mol) | Moyenne en direct (en 10 ⁻⁹ mol/mol) | Ecart (en 10 ⁻⁹ mol/mol) |
|-------------------------------------|--------|---|--|---|---|
| Résultats obtenus le 22 mai 2003 | Direct | 160 | 0,3 | | |
| | Ligne | 161 | 0,5 | 160,5 | -0,5 |
| | Direct | 161 | 0,5 | | |
| | Ligne | 161 | 0,6 | 161,5 | -0,5 |
| | Direct | 162 | 0,5 | | |
| | Ligne | 160 | 0,3 | | |
| Résultats obtenus le 23 mai 2003 | Direct | 155 | 0,9 | | |
| | Ligne | 157 | 0,3 | 157 | 0 |
| | Direct | 159 | 0,3 | | |
| | Ligne | 158 | 0,3 | 158,5 | 0,5 |
| | Direct | 158 | 0,3 | | |
| | Ligne | 157 | 0,3 | 158,5 | 1,5 |
| | Direct | 159 | 0,3 | | |
| | | | | | |
| | Direct | 158 | 0,5 | | |
| | Ligne | 158 | 0,5 | | |

Tableau n°6 : Résultats obtenus pour le SO₂

(*) : Valeurs obtenues avec la ligne de prélèvement de la station de mesure

(**) : Valeurs obtenues en direct c'est à dire sans passer par la ligne et tête de prélèvement de la station de mesure.

Les moyennes représentent la moyenne de 10 prélèvements de 10 minutes après une génération de 20 minutes.

La moyenne en direct est la moyenne des 2 moyennes obtenues sans passer par la ligne de prélèvement avant et après essais avec la ligne de prélèvement.

L'écart est la différence entre la moyenne des deux moyennes en direct et la moyenne avec la ligne et la tête de prélèvement de la station de mesure.

6.2.2.1. Répartition graphique des écarts autour du zéro :

La répartition des écarts permet d'évaluer graphiquement le comportement général.

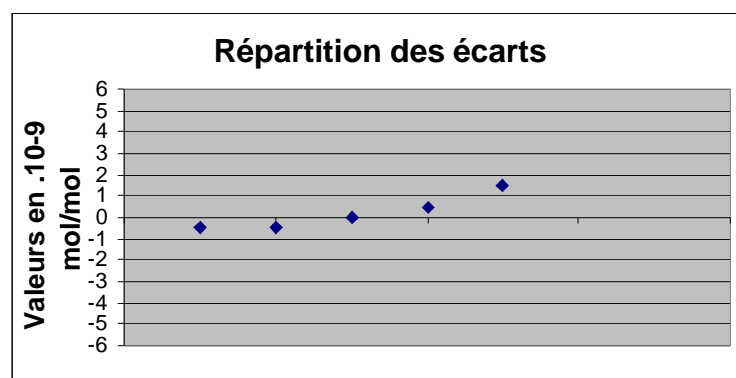


Figure n°2 : Répartition des écarts autour de zéro

6.2.2.2. Evaluation des pertes

Remarque : afin d'homogénéiser les résultats des trois réseaux, seules les trois premières valeurs du deuxième jour seront traitées.

La moyenne des écarts est de $0,67 \cdot 10^{-9}$ mol/mol avec un écart type de $0,89 \cdot 10^{-9}$ mol/mol. Afin de vérifier qu'il n'y a pas de différence significative entre le système sans ligne de prélèvement et le système avec ligne de prélèvement, le test statistique de la comparaison des moyennes de deux variables appariées est appliqué.

Test statistique : Emploi de la loi de student.

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

Postulat : *La population des écarts est normale.*

La fonction discriminante est :

$$t = \frac{\bar{y}}{\frac{S_y}{\sqrt{n}}} = 1,3$$

avec $\bar{y} = 0,67$

\bar{y} : moyenne des écarts

S_y : Ecart – type

n : nombre d'écarts

Le risque de première espèce ou le risque de refuser à tort l'hypothèse, est fixé à 5% et partagé en deux risques égaux $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,025$.

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

Dans notre cas, $t_{0,005} = 4,303$

Le t expérimental est inférieur au t calculé.

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

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

6.2.2.3. Détermination de l'incertitude type :

L'incertitude type calculée est une incertitude évaluée selon une méthode de type A. Elle est obtenue en effectuant l'écart type des écarts.

$$u = 0,89 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol}$$

6.2.3.2. Evaluation des pertes

Remarque : afin d'homogénéiser les résultats des trois réseaux, seules les trois premières valeurs du deuxième jour seront traitées.

La moyenne des écarts est de $0,8 \cdot 10^{-9}$ mol/mol avec un écart type de $0,6 \cdot 10^{-9}$ mol/mol. Afin de vérifier qu'il n'y a pas de différence significative entre le système sans ligne de prélèvement et le système avec ligne de prélèvement, le test statistique de la comparaison des moyennes de deux variables appariées est appliqué.

Test statistique : Emploi de la loi de student.

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

Postulat : *La population des écarts est normale.*

La fonction discriminante est :

$$t = \frac{\bar{y}}{\frac{S_y}{\sqrt{n}}} = 2,5$$

avec $\bar{y} = 0,8$

\bar{y} : moyenne des écarts

S_y : Ecart – type

n : nombre d'écarts

Le risque de première espèce ou le risque de refuser à tort l'hypothèse, est fixé à 5% et partagé en deux risques égaux $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,025$.

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

Dans notre cas, $t_{0,005} = 4,303$

Le t expérimental est inférieur au t calculé.

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

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

6.2.3.3. Détermination de l'incertitude type :

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

$$u = 0,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol}$$

6.3. ANNEXE N°3 : RESULTATS OBTENUS SUR LA LIGNE DE PRELEVEMENT MONOPOLLUANT PMGI (AVEC CREPINE)

6.3.1. Résultats obtenus pour le NO

| | | Moyenne (en 10 ⁻⁹ mol/mol) | Ecart type (en 10 ⁻⁹ mol/mol) | Moyenne en direct (en 10 ⁻⁹ mol/mol) | Ecart (en 10 ⁻⁹ mol/mol) |
|------------------------------|--------|---|--|---|---|
| Résultats du 13 juin 2003 | Direct | 127,6 | 0,5 | | |
| | Ligne | 125,8 | 0,9 | 126,4 | 0,6 |
| | Direct | 125,2 | 1,4 | | |
| | Ligne | 125,6 | 1,2 | 124,5 | -1,1 |
| | Direct | 123,8 | 0,4 | | |
| | Ligne | 122 | 1,4 | 123,1 | 1,1 |
| | Direct | 122,4 | 1,1 | | |
| | Ligne | 124,6 | 1,0 | 122,5 | -2,1 |
| | Direct | 122,6 | 2,4 | | |
| Résultats du 17 juin 2003 | Direct | 129,2 | 0,9 | | |
| | Ligne | 130,7 | 0,5 | 130,2 | -0,5 |
| | Direct | 131,2 | 0,6 | | |
| | Ligne | 131,5 | 0,5 | 131,8 | 0,3 |
| | Direct | 132,4 | 0,7 | | |
| | Ligne | 132,3 | 1,2 | 132,45 | 0,15 |
| | Direct | 132,5 | 0,5 | | |
| Résultats du 18 juin 2003 | Direct | 130,8 | 0,4 | | |
| | Ligne | 128,5 | 0,8 | 129,05 | 0,55 |
| | Direct | 127,3 | 0,7 | | |

Tableau n°8 : Résultats obtenus pour le NO

(*) : Valeurs obtenues avec la ligne de prélèvement de la station de mesure

(**) : Valeurs obtenues en direct c'est à dire sans passer par la ligne et tête de prélèvement de la station de mesure.

Les moyennes représentent la moyenne de 10 prélèvements de 10 minutes après une génération de 20 minutes.

La moyenne en direct est la moyenne des 2 moyennes obtenues sans passer par la ligne de prélèvement avant et après essais avec la ligne de prélèvement.

L'écart est la différence entre la moyenne des deux moyennes en direct et la moyenne avec la ligne et la tête de prélèvement de la station de mesure.

6.3.1.1. Répartition graphique des écarts autour du zéro :

La répartition des écarts permet d'évaluer graphiquement le comportement général.

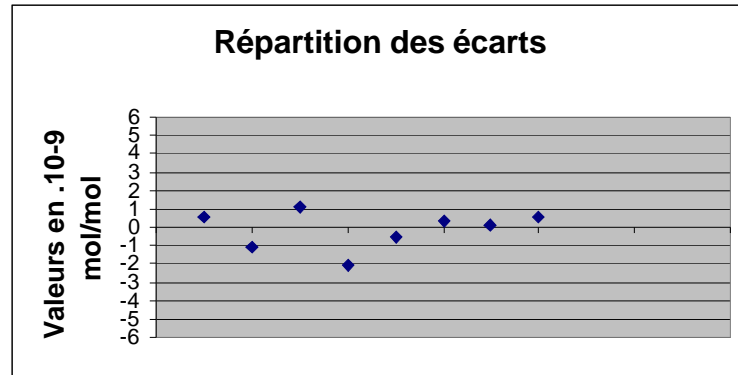


Figure n°4 : Répartition des écarts autour de zéro

6.3.1.2. Evaluation des pertes

Remarque : afin d'homogénéiser les résultats des trois réseaux, seules les trois premières valeurs du deuxième jour seront traitées.

La moyenne des écarts est de $-0,02 \cdot 10^{-9}$ mol/mol avec un écart type de $0,47 \cdot 10^{-9}$ mol/mol. Afin de vérifier qu'il n'y a pas de différence significative entre le système sans ligne de prélèvement et le système avec ligne de prélèvement, le test statistique de la comparaison des moyennes de deux variables appariées est appliqué.

Test statistique : Emploi de la loi de student.

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

Postulat : *La population des écarts est normale.*

La fonction discriminante est :

$$t = \frac{\bar{y}}{\frac{S_y}{\sqrt{n}}} = -0,06$$

avec $\bar{y} = -0,02$

\bar{y} : moyenne des écarts

S_y : Ecart – type

n : nombre d'écarts

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

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

Dans notre cas, $t_{0,005} = 4,303$

Le t expérimental est inférieur au t calculé.

Conclusion : un écart non significatif a été mis en évidence en prenant un intervalle de confiance de 95% entre les deux systèmes. Plus pratiquement, il n'y a pas de différence entre le prélèvement avec la ligne et le système en direct.

6.3.1.3. Détermination de l'incertitude type :

L'incertitude type calculée est une incertitude évaluée selon une méthode de type A. Elle est obtenue en effectuant l'écart type des écarts.

$$u = 0,47 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol}$$

6.3.2. Résultats obtenus pour le SO₂

| | | Moyenne (en 10 ⁻⁹ mol/mol) | Ecart type (en 10 ⁻⁹ mol/mol) | Moyenne en direct (en 10 ⁻⁹ mol/mol) | Ecart (en 10 ⁻⁹ mol/mol) |
|------------------------------|--------|---|--|---|---|
| Résultats du 12 juin 2003 | Direct | 131,6 | 0,5 | | |
| | Ligne | 130,2 | 0,8 | 133,2 | 3 |
| | Direct | 134,8 | 0,4 | | |
| | Ligne | 131,6 | 0,9 | 132,5 | 0,9 |
| | Direct | 130,2 | 1,9 | | |
| | | | | | |
| Résultats du 18 juin 2003 | Direct | 137,4 | 0,5 | | |
| | Ligne | 136,1 | 0,3 | 137,5 | 1,4 |
| | Direct | 137,6 | 0,8 | | |
| | Ligne | 140,9 | 0,9 | 139,8 | -1,1 |
| | Direct | 141,9 | 0,9 | | |
| | Ligne | 139,7 | 0,5 | 141,5 | 1,8 |
| | Direct | 141,1 | 0,3 | | |

Tableau n°9 : Résultats obtenus pour le SO₂

(*) : Valeurs obtenues avec la ligne de prélèvement de la station de mesure

(**) : Valeurs obtenues en direct c'est à dire sans passer par la ligne et tête de prélèvement de la station de mesure.

Les moyennes représentent la moyenne de 10 prélèvements de 10 minutes après une génération de 20 minutes.

La moyenne en direct est la moyenne des 2 moyennes obtenues sans passer par la ligne de prélèvement avant et après essais avec la ligne de prélèvement.

L'écart est la différence entre la moyenne des deux moyennes en direct et la moyenne avec la ligne et la tête de prélèvement de la station de mesure.

6.3.2.1. Répartition graphique des écarts autour du zéro :

La répartition des écarts permet d'évaluer graphiquement le comportement général.

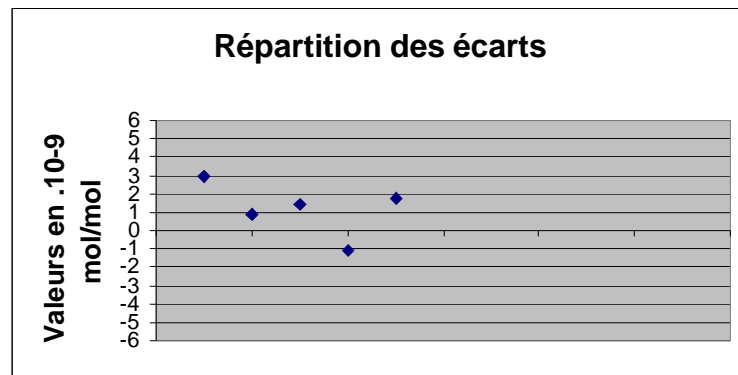


Figure n°5 : Répartition des écarts autour de zéro

6.3.2.2. Evaluation des pertes

Remarque : afin d'homogénéiser les résultats des trois réseaux, seules les trois premières valeurs du deuxième jour seront traitées.

La moyenne des écarts est de $0,7 \cdot 10^{-9}$ mol/mol avec un écart type de $1,71 \cdot 10^{-9}$ mol/mol. Afin de vérifier qu'il n'y a pas de différence significative entre le système sans ligne de prélèvement et le système avec ligne de prélèvement, le test statistique de la comparaison des moyennes de deux variables appariées est appliqué.

Test statistique : Emploi de la loi de student.

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

Postulat : La population des écarts est normale.

La fonction discriminante est :

$$t = \frac{\bar{y}}{\frac{S_y}{\sqrt{n}}} = 0,71$$

avec $\bar{y} = 0,7$

\bar{y} : moyenne des écarts

S_y : Ecart – type

n : nombre d'écarts

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

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

Dans notre cas, $t_{0,005} = 4,303$

Le t expérimental est inférieur au t calculé.

Conclusion : un écart non significatif a été mis en évidence en prenant un intervalle de confiance de 95% entre les deux systèmes. Plus pratiquement, il n'y a pas de différence entre le prélèvement avec la ligne et le système en direct.

6.3.2.3. Détermination de l'incertitude type :

L'incertitude type calculée est une incertitude évaluée selon une méthode de type A. Elle est obtenue en effectuant l'écart type des écarts.

$$u = 1,71 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol}$$

6.3.3. Résultats obtenus pour l'ozone

| | | Moyenne (en 10^{-9} mol/mol) | Ecart type (en 10^{-9} mol/mol) | Moyenne en direct (en 10^{-9} mol/mol) | Ecart (en 10^{-9} mol/mol) |
|------------------------------|--------|--------------------------------------|---|--|------------------------------------|
| Résultats du 16 juin 2003 | Direct | 17,9 | 0,99 | | |
| | Ligne | 17 | 0,94 | 18,30 | 1,30 |
| | Direct | 18,7 | 0,48 | | |
| | Ligne | 16,8 | 0,63 | 18,45 | 1,65 |
| | Direct | 18,2 | 0,42 | | |
| | Ligne | 16,3 | 0,48 | 18,40 | 2,10 |
| | Direct | 18,6 | 0,52 | | |
| | Ligne | 17 | 0,3 | 18,80 | 1,80 |
| | Direct | 19 | 0,3 | | |
| Résultats du 17 juin 2003 | Direct | 16,90 | 0,32 | | |
| | Ligne | 15,1 | 0,32 | 17,20 | 2,10 |
| | Direct | 17,5 | 0,53 | | |
| | Ligne | 14,6 | 0,52 | 17,75 | 3,15 |
| | Direct | 18 | 0,30 | | |
| | Ligne | 15,9 | 0,32 | 18,50 | 2,60 |
| | Direct | 19 | 0,30 | | |
| Résultats du 19 juin 2003 | Direct | 31 | 0,3 | | |
| | Ligne | 29 | 0,30 | 31,45 | 2,45 |
| | Direct | 31,9 | 0,32 | | |
| | Ligne | 29,8 | 0,42 | 32,1 | 2,3 |
| | Direct | 32,3 | 0,44 | | |
| | Ligne | 30,4 | 0,52 | | |

Tableau n°10 : Résultats obtenus pour l'ozone

(*) : Valeurs obtenues avec la ligne de prélèvement de la station de mesure

(**) : Valeurs obtenues en direct c'est à dire sans passer par la ligne et tête de prélèvement de la station de mesure.

Les moyennes représentent la moyenne de 10 prélèvements de 10 minutes après une génération de 20 minutes.

La moyenne en direct est la moyenne des 2 moyennes obtenues sans passer par la ligne de prélèvement avant et après essais avec la ligne de prélèvement.

L'écart est la différence entre la moyenne des deux moyennes en direct et la moyenne avec la ligne et la tête de prélèvement de la station de mesure.

6.3.3.1. Répartition graphique des écarts autour du zéro :

La répartition des écarts permet d'évaluer graphiquement le comportement général.

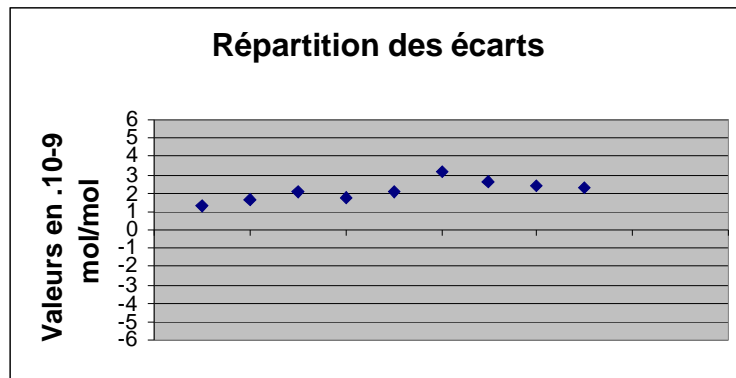


Figure 6 : Répartition des écarts autour de zéro

6.3.3.2. Evaluation des pertes

Remarque : afin d'homogénéiser les résultats des trois réseaux, seules les trois premières valeurs du deuxième jour seront traitées.

La moyenne des écarts est de $2,6 \cdot 10^{-9}$ mol/mol avec un écart type de $0,62 \cdot 10^{-9}$ mol/mol. Afin de vérifier qu'il n'y a pas de différence significative entre le système sans ligne de prélèvement et le système avec ligne de prélèvement, le test statistique de la comparaison des moyennes de deux variables appariées est appliqué.

Test statistique : Emploi de la loi de student.

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

Postulat : *La population des écarts est normale.*

La fonction discriminante est :

$$t = \frac{\bar{y}}{\frac{S_y}{\sqrt{n}}} = 7,3$$

avec $\bar{y} = 2,6$

\bar{y} : moyenne des écarts

S_y : Ecart – type

n : nombre d'écarts

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

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

Dans notre cas, $t_{0,005} = 4,303$

Le t expérimental est supérieur au t calculé.

Conclusion : un écart significatif a été mis en évidence en prenant un intervalle de confiance de 95% entre les deux systèmes. Plus pratiquement, il y a des différences entre le prélèvement avec la ligne et le système en direct.

6.3.3.3. Essais complémentaires sur l'ozone

Un effet causé par les lignes de prélèvement ayant été observé, il a été décidé d'enlever les crépines situées au niveau de la tête de prélèvement.

Les résultats obtenus sont :

| | Moyenne (en 10^{-9} mol/mol) | Ecart type (en 10^{-9} mol/mol) | Moyenne en direct (en 10^{-9} mol/mol) | Ecart (en 10^{-9} mol/mol) |
|----------------------------|--------------------------------------|---|--|------------------------------------|
| Direct 19 06 03 ss crépine | 31 | 0,5 | | |
| Ligne 19 06 03-ss crépine | 31 | 0,3 | 30,5 | -0,5 |
| Direct 19 06 03 ss crépine | 30 | 0,3 | | |
| Ligne 19 06 03-ss crépine | 30 | 0,5 | | |

Tableau n°11 : Résultats obtenus pour l'ozone sur la ligne de prélèvement PMGI avec et sans crépine.

Les résultats montrent que l'écart est de $-0,5 \cdot 10^{-9}$ mol/mol. Cet écart peut être considéré comme négligeable. Aucune influence de la ligne de prélèvement a été constatée lorsqu'il n'y a plus de crépine.

6.4. ANNEXE N°4 : RESULTATS OBTENUS SUR LA LIGNE DE PRELEVEMENT MONOPOLLUANT ALLO JACQUES (TETE EN INOX)

6.4.1. Résultats obtenus pour le NO

| | | Moyenne (en 10 ⁻⁹ mol/mol) | Ecart type (en 10 ⁻⁹ mol/mol) | Moyenne en direct (en 10 ⁻⁹ mol/mol) | Ecart (en 10 ⁻⁹ mol/mol) |
|---------------------------------|--------|---|--|---|---|
| Résultats du 06 juillet 2003 | Direct | 161,89 | 1,24 | | |
| | Ligne | 162,07 | 0,54 | 161,27 | -0,80 |
| | Direct | 160,65 | 0,71 | | |
| | Ligne | 161,42 | 0,55 | 162,02 | 0,60 |
| | Direct | 163,40 | 0,48 | | |
| | Ligne | 165,46 | 0,36 | 165,23 | -0,24 |
| | Direct | 167,05 | 0,27 | | |
| | Ligne | 165,07 | 0,55 | 165,04 | -0,03 |
| | Direct | 163,03 | 1,12 | | |

Tableau n°12 : Résultats obtenus pour le NO

(*) : Valeurs obtenues avec la ligne de prélèvement de la station de mesure

(**) : Valeurs obtenues en direct c'est à dire sans passer par la ligne et tête de prélèvement de la station de mesure.

Les moyennes représentent la moyenne de 10 prélèvements de 10 minutes après une génération de 20 minutes.

La moyenne en direct est la moyenne des 2 moyennes obtenues sans passer par la ligne de prélèvement avant et après essais avec la ligne de prélèvement.

L'écart est la différence entre la moyenne des deux moyennes en direct et la moyenne avec la ligne et la tête de prélèvement de la station de mesure.

6.4.1.1. Répartition graphique des écarts autour du zéro :

La répartition des écarts permet d'évaluer graphiquement le comportement général.

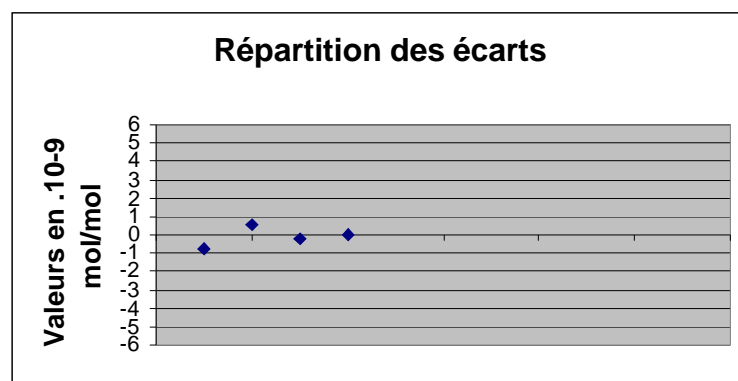


Figure n°7 : Répartition des écarts autour de zéro

6.4.1.2. Evaluation des pertes

Remarque : afin d'homogénéiser les résultats des trois réseaux, seules les trois premières valeurs du deuxième jour seront traitées.

La moyenne des écarts est de $-0,15 \cdot 10^{-9}$ mol/mol avec un écart type de $0,8 \cdot 10^{-9}$ mol/mol. Afin de vérifier qu'il n'y a pas de différence significative entre le système sans ligne de prélèvement et le système avec ligne de prélèvement, le test statistique de la comparaison des moyennes de deux variables appariées est appliqué.

Test statistique : Emploi de la loi de student.

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

Postulat : *La population des écarts est normale.*

La fonction discriminante est :

$$t = \frac{\bar{y}}{\frac{S_y}{\sqrt{n}}} = -0,31$$

avec $\bar{y} = -0,15$

\bar{y} : moyenne des écarts

S_y : Ecart - type

n : nombre d'écarts

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

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

Dans notre cas, $t_{0,005} = 4,303$

Le t expérimental est inférieur au t calculé.

Conclusion : un écart non significatif a été mis en évidence en prenant un intervalle de confiance de 95% entre les deux systèmes. Plus pratiquement, il n'y a pas de différence entre le prélèvement avec la ligne et le système en direct.

6.4.1.3. Détermination de l'incertitude type :

L'incertitude type calculée est une incertitude évaluée selon une méthode de type A. Elle est obtenue en effectuant l'écart type des écarts.

$$u = 0,83 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol}$$

6.4.2. Résultats obtenus pour le SO₂

| | | Moyenne (en 10 ⁻⁹ mol/mol) | Ecart type (en 10 ⁻⁹ mol/mol) | Moyenne en direct (en 10 ⁻⁹ mol/mol) | Ecart (en 10 ⁻⁹ mol/mol) |
|---------------------------------|--------|---|--|---|---|
| Résultats du 07 juillet 2003 | Direct | 158,09 | 3,36 | | |
| | Ligne | 158,36 | 0,67 | 159,41 | 1,04 |
| | Direct | 160,72 | 0,78 | | |
| | Ligne | 158,7 | 0,67 | 160 | 1,3 |
| | Direct | 159,27 | 0,47 | | |
| | Ligne | 160,4 | 0,52 | 159,59 | -0,81 |
| | Direct | 159,91 | 0,94 | | |
| | Ligne | 159,73 | 0,65 | 159,59 | -0,14 |
| | Direct | 159,27 | 0,65 | | |

Tableau n°13 : Résultats obtenus pour le SO₂

(*) : Valeurs obtenues avec la ligne de prélèvement de la station de mesure

(**) : Valeurs obtenues en direct c'est à dire sans passer par la ligne et tête de prélèvement de la station de mesure.

Les moyennes représentent la moyenne de 10 prélèvements de 10 minutes après une génération de 20 minutes.

La moyenne en direct est la moyenne des 2 moyennes obtenues sans passer par la ligne de prélèvement avant et après essais avec la ligne de prélèvement.

L'écart est la différence entre la moyenne des deux moyennes en direct et la moyenne avec la ligne et la tête de prélèvement de la station de mesure.

6.4.2.1. Répartition graphique des écarts autour du zéro :

La répartition des écarts permet d'évaluer graphiquement le comportement général.

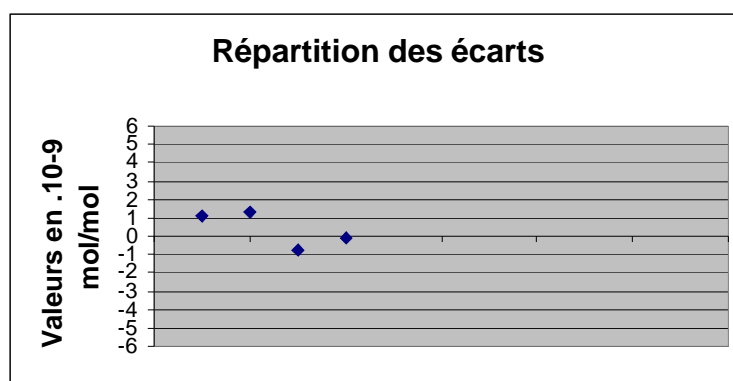


Figure n°8 : Répartition des écarts autour de zéro

6.4.2.2. Evaluation des pertes

Remarque : afin d'homogénéiser les résultats des trois réseaux, seules les trois premières valeurs du deuxième jour seront traitées.

La moyenne des écarts est de $0,51 \cdot 10^{-9}$ mol/mol avec un écart type de $1,24 \cdot 10^{-9}$ mol/mol. Afin de vérifier qu'il n'y a pas de différence significative entre le système sans ligne de prélèvement et le système avec ligne de prélèvement, le test statistique de la comparaison des moyennes de deux variables appariées est appliqué.

Test statistique : Emploi de la loi de student.

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

Postulat : *La population des écarts est normale.*

La fonction discriminante est :

$$t = \frac{\bar{y}}{\frac{S_y}{\sqrt{n}}} = 0,71$$

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

\bar{y} : moyenne des écarts

S_y : Ecart – type

n : nombre d'écarts

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

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

Dans notre cas, $t_{0,005} = 4,303$

Le t expérimental est inférieur au t calculé.

Conclusion : un écart non significatif a été mis en évidence en prenant un intervalle de confiance de 95% entre les deux systèmes. Plus pratiquement, il n'y a pas de différence entre le prélèvement avec la ligne et le système en direct.

6.4.2.3. Détermination de l'incertitude type :

L'incertitude type calculée est une incertitude évaluée selon une méthode de type A. Elle est obtenue en effectuant l'écart type des écarts.

$$u = 1,24 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol}$$

6.4.3. Résultats obtenus pour l'ozone

| | | Moyenne (en 10 ⁻⁹ mol/mol) | Ecart type (en 10 ⁻⁹ mol/mol) | Moyenne en direct (en 10 ⁻⁹ mol/mol) | Ecart (en 10 ⁻⁹ mol/mol) |
|---|--------|---|--|---|---|
| Résultats obtenus le 01 juillet 2003 | Direct | 30,7 | 0,48 | | |
| | Ligne | 31,3 | 0,48 | 32 | 0,7 |
| | Direct | 33,3 | 0,48 | | |
| | Ligne | 33 | 0 | 33,25 | 0,25 |
| | Direct | 33,2 | 0,42 | | |
| | Ligne | 33 | 1,15 | 32,5 | -0,5 |
| | Direct | 31,8 | 0,42 | | |
| | Ligne | 32,1 | 0,57 | 33,5 | 1,4 |
| | Direct | 35,2 | 0,42 | | |
| | Ligne | 31,1 | 2,13 | 32,1 | 1 |
| | Direct | 29 | 0,67 | | |
| Résultats obtenus le 02 juillet 2003 | Direct | 33,3 | 0,67 | | |
| | Ligne | 32,8 | 0,42 | 33,6 | 0,8 |
| | Direct | 33,9 | 0,6 | | |
| | Ligne | 33,1 | 0,57 | 33,5 | 0,4 |
| | Direct | 33,1 | 0,74 | | |
| | Ligne | 32,9 | 0,31 | 33,4 | 0,5 |
| | Direct | 33,7 | 0,48 | | |
| | Ligne | 32,8 | 1,03 | 33,2 | 0,4 |
| | Direct | 32,7 | 0,48 | | |
| | Ligne | 33,2 | 0,42 | 33,25 | 0,05 |
| | Direct | 33,8 | 0,42 | | |
| | Ligne | 33,8 | 0,63 | 34,05 | 0,25 |
| | Direct | 34,3 | 0,48 | | |

Tableau n°14 : Résultats obtenus pour l'ozone

(*) : Valeurs obtenues avec la ligne de prélèvement de la station de mesure

(**) : Valeurs obtenues en direct c'est à dire sans passer par la ligne et tête de prélèvement de la station de mesure.

Les moyennes représentent la moyenne de 10 prélèvements de 10 minutes après une génération de 20 minutes.

La moyenne en direct est la moyenne des 2 moyennes obtenues sans passer par la ligne de prélèvement avant et après essais avec la ligne de prélèvement.

L'écart est la différence entre la moyenne des deux moyennes en direct et la moyenne avec la ligne et la tête de prélèvement de la station de mesure.

6.4.3.1. Répartition graphique des écarts autour du zéro :

La répartition des écarts permet d'évaluer graphiquement le comportement général.

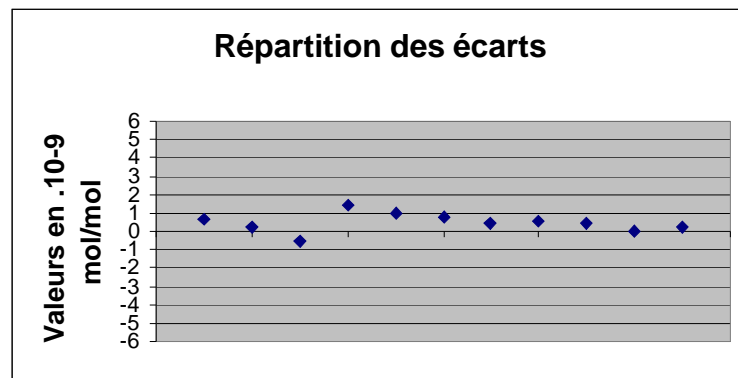


Figure n°9 : Répartition des écarts autour de zéro

6.4.3.2. Evaluation des pertes

Remarque : afin d'homogénéiser les résultats des trois réseaux, seules les trois premières valeurs du deuxième jour seront traitées.

La moyenne des écarts est de $0,57 \cdot 10^{-9}$ mol/mol avec un écart type de $0,2 \cdot 10^{-9}$ mol/mol. Afin de vérifier qu'il n'y a pas de différence significative entre le système sans ligne de prélèvement et le système avec ligne de prélèvement, le test statistique de la comparaison des moyennes de deux variables appariées est appliqué.

Test statistique : Emploi de la loi de student.

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

Postulat : *La population des écarts est normale.*

La fonction discriminante est :

$$t = \frac{\bar{y}}{\frac{S_y}{\sqrt{n}}} = 4,1$$

avec $\bar{y} = 0,57$

\bar{y} : moyenne des écarts

S_y : Ecart – type

n : nombre d'écarts

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

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

Dans notre cas, $t_{0,005} = 4,303$

Le t expérimental est inférieur au t calculé.

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

6.4.3.3. Détermination de l'incertitude type :

L'incertitude type calculée est une incertitude évaluée selon une méthode de type A. Elle est obtenue en effectuant l'écart type des écarts.

$$u = 0,2 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol}$$