

**LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE DE LA
QUALITE DE L'AIR**

QUALITE DE L'AIR

GUIDE DES BONNES PRATIQUES

DE RACCORDEMENT

DES RESULTATS DE MESURE AUX ETALONS

INTRODUCTION GENERALE

L'adoption de la Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie le 30 décembre 1996 et la mise à disposition de crédits importants pour l'achat d'équipements de surveillance de la qualité de l'air se sont traduits par un accroissement exceptionnel du nombre de stations et d'équipements d'analyse en fonctionnement dans les réseaux.

Il convenait de prendre des dispositions afin que ceux-ci soient adéquatement maintenus et étalonnés. Dans ce but et sous l'impulsion du MEDD et de l'ADEME, un dispositif appelé « chaîne nationale d'étalonnage » a été conçu et mis en place dans le domaine de la qualité de l'air afin d'assurer un raccordement fiable et pérenne entre les étalons de stations et les étalons de référence nationaux gérés par le LNE dans le cadre de ses missions au sein du LCSQA.

Compte tenu du nombre élevé d'Associations Agréées pour la Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), il était peu raisonnable d'envisager un raccordement direct des étalons de référence de chaque association aux étalons de référence nationaux, malgré les avantages métrologiques évidents de cette procédure.

Pour pallier cette difficulté, il a été décidé de mettre en place des étalons intermédiaires gérés par un nombre restreint de laboratoires d'étalonnage régionaux ou inter-régionaux (des étalons de transfert permettant d'effectuer les raccordements entre les trois niveaux). Dans ce contexte, les coopérations inter-régionales entre réseaux furent fortement encouragées et se sont traduites par la création de 7 laboratoires d'étalonnage mis en place pour couvrir l'ensemble du territoire français.

Toutefois, il est rapidement apparu que les AASQA appliquaient des procédures qui pouvaient être parfois très différentes d'un réseau à l'autre.

Pour cette raison, le LNE et les laboratoires d'étalonnage (niveaux 2) ont décidé d'un commun accord de rédiger un "Document de référence pour la mise en place des chaînes nationales d'étalonnage dans le domaine de la qualité de l'air en France – Version 1" qui a été diffusé en novembre 2001.

Cependant, il s'est avéré que ce document de référence était trop complet pour pouvoir être remis à jour régulièrement : il n'y aura donc pas d'autre version que la version 1 pour ce document de référence.

Or, il s'avère que les AASQA ont besoin au quotidien d'un document sur les raccordements pouvant être révisé rapidement.

Par conséquent, le LNE et les laboratoires d'étalonnage ont décidé de rédiger un document plus succinct à partir d'éléments déjà existants dans le "Document de référence" : ce guide a pour objectif final de décrire dans le détail les procédures de raccordement des mesures de concentrations effectuées par les AASQA aux étalons de référence nationaux, ainsi que les calculs d'incertitudes liés à la chaîne d'étalonnage.

A ce titre, il est donc destiné à évoluer relativement souvent en fonction des nouvelles orientations prises.

Cette première version du guide s'adresse essentiellement aux laboratoires d'étalonnage (niveaux 2) et rend compte :

- ∅ de l'ensemble des protocoles techniques à mettre en œuvre par les laboratoires d'étalonnage pour raccorder les étalons de transfert 2-3 (CO, SO₂, NO/NO_x et O₃) qui sont ensuite utilisés par les niveaux 3 (stations de mesure) pour régler les analyseurs de station,
- ∅ des calculs à effectuer pour estimer les incertitudes de mesure associées aux concentrations des étalons de transfert 2-3 et liées à la chaîne d'étalonnage.

SOMMAIRE

1. OBJECTIFS.....	1
2. SYMBOLES ET ABREVIATIONS	1
3. RAPPEL DE QUELQUES DEFINITIONS.....	2
3.1. Définition de la traçabilité (VIM 6.10) _____	3
3.2. Définitions des différents étalons intervenant dans la chaîne nationale d'étalonnage ____	3
3.3. Définitions des opérations pouvant être effectuées sur les analyseurs _____	3
3.4. Définitions des principaux termes liés à l'expression des résultats de mesurage _____	5
4. DESCRIPTION DE LA CHAINE NATIONALE D'ETALONNAGE MISE EN PLACE DANS LE DOMAINE DE LA QUALITE DE L'AIR	7
4.1. Schéma général _____	7
4.2. Principe _____	8
4.3. Spécificités de la chaîne nationale d'étalonnage _____	9
4.4. Couverture géographique _____	9
4.5. Concentrations usuelles de raccordement _____	10
4.6. Etalons de transfert et de référence préconisés _____	11
4.7. Cas particulier des polluants Benzène / Toluène _____	11
4.8. Pratiques d'utilisation préconisées pour le matériel _____	12
5. PROCEDURES TECHNIQUES MISES EN OEUVRE POUR DETERMINER LES CONCENTRATIONS EN CO, NO/NO_x, SO₂ ET O₃ DES ETALONS DE TRANSFERT 2-3 AU POINT ECHELLE.....	13
5.1. Enoncés des règles de réglage des analyseurs et de détermination de la concentration de mélanges gazeux à titrer _____	13
5.2. Détermination des concentrations en SO ₂ , en NO/NO _x , en CO et en O ₃ des étalons de transfert 2-3 au point echelle _____	14

6. MOYENS MATHÉMATIQUES ET STATISTIQUES MIS EN ŒUVRE POUR L'ESTIMATION DES INCERTITUDES	21
6.1. Règles d'arrondissement utilisées _____	21
6.2. Nombre de chiffres significatifs et présentation des résultats _____	22
6.3. Incertitude-type de répétabilité _____	22
6.4. Incertitude-type due au réglage d'un appareil de mesure _____	23
7. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ÉLARGIE DUE À LA CHAÎNE D'ÉTALONNAGE SUR LA CONCENTRATION DES ÉTALONS DE TRANSFERT 2-3 AU POINT ÉCHELLE.....	27
7.1. Démarche suivie _____	27
7.2. Procédure d'estimation de l'incertitude élargie due à la chaîne d'étalonnage sur la concentration moyenne de l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle _____	29
7.3. Procédure d'estimation de l'incertitude élargie due à la chaîne d'étalonnage sur la concentration moyenne des étalons de transfert 2-3 au point échelle _____	35

1. OBJECTIFS

Les objectifs de la chaîne nationale d'étalonnage mise en place dans le domaine de la qualité de l'air dès 1997, sont les suivants :

- ∅ Le raccordement des mesures effectuées en station aux étalons de référence nationaux via des laboratoires d'étalonnage par l'intermédiaire d'une chaîne ininterrompue de comparaisons, ce qui permet d'assurer la traçabilité des mesures aux étalons de référence nationaux,
- ∅ La maîtrise des moyens de mesure mis en œuvre par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air,
- ∅ L'estimation des incertitudes de mesure à chaque étape,
- ∅ L'amélioration de l'assurance qualité du dispositif de surveillance de la qualité de l'air,
- ∅ La préparation à l'accréditation des organismes impliqués dans l'évaluation de la qualité de l'air (associations de surveillance et laboratoires).

2. SYMBOLES ET ABREVIATIONS

AR 2	Analyseur de référence du niveau 2
ET ₁₋₂	Etalon de transfert 1-2 au point échelle
ET ₂₋₃	Etalon de transfert 2-3 au point échelle
ER 2	Etalon de référence du niveau 2 au point échelle
C	Concentration
C ₀	Concentration du gaz de zéro
C _{ET 1-2}	Concentration de l'étalon de transfert 1-2 au point échelle
$\bar{C}_{ER 2}$	Concentration moyenne de l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle
$\bar{C}_{ET 2-3}$	Concentration moyenne de l'étalon de transfert 2-3 au point échelle
L	Lecture obtenue sur l'analyseur de référence du niveau 2
L ₀	Lecture obtenue pour le gaz de zéro sur l'analyseur de référence du niveau 2
L _{ET 1-2}	Lecture obtenue pour l'étalon de transfert 1-2 au point échelle sur l'analyseur de référence du niveau 2
L _{ER 2}	Lecture obtenue pour l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle sur l'analyseur de référence du niveau 2

$u_r^2(L_0)$	Variance de répétabilité de l'analyseur de référence du niveau 2 au point zéro
u_{r1}^2	Variance de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de transfert 1-2 au point échelle]
$u^2(C_0)$	Variance sur la concentration du gaz de zéro
u_{r2}^2	Variance de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de référence du niveau 2 au point échelle]
$u^2(\bar{C}_{ER2})$	Variance sur la concentration moyenne de l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle
u_{r3}^2	Variance de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de transfert 2-3 au point échelle]
u_e^2	Variance due à l'échelon
$u_r(L_0)$	Incertitude-type de répétabilité de l'analyseur de référence du niveau 2 au point zéro
u_{r1}	Incertitude-type de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de transfert 1-2 au point échelle]
$u(C_0)$	Incertitude-type sur la concentration du gaz de zéro
u_{r2}	Incertitude-type de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de référence du niveau 2 au point échelle]
$u(\bar{C}_{ER2})$	Incertitude-type sur la concentration moyenne de l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle
u_{r3}	Incertitude-type de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de transfert 2-3 au point échelle]
u_e	Incertitude-type due à l'échelon
$U(C)$	Incertitude élargie (k=2) due à la chaîne d'étalonnage sur la concentration

3. RAPPEL DE QUELQUES DEFINITIONS

Ces définitions sont tirées :

- Ø Soit du Vocabulaire International des Termes Fondamentaux et Généraux de Métrologie de 1993 (VIM),
- Ø Soit du Guide pour l'Expression de l'Incertitude de Mesure de 1995 (GUM).

3.1. DEFINITION DE LA TRAÇABILITE (VIM 6.10)

Propriété du résultat d'un mesurage ou d'un étalon tel qu'il puisse être relié à des références déterminées, généralement des étalons nationaux ou internationaux, par l'intermédiaire d'une chaîne ininterrompue de comparaisons ayant toutes des incertitudes déterminées.

NOTES :

1. Ce concept est souvent exprimé par l'adjectif traçable.
2. La chaîne ininterrompue de comparaisons est appelée **chaîne de raccordement aux étalons** ou **chaîne d'étalonnage**.
3. La manière dont s'effectue la liaison aux étalons est appelée **raccordement aux étalons**.

3.2. DEFINITIONS DES DIFFERENTS ETALONS INTERVENANT DANS LA CHAINE NATIONALE D'ETALONNAGE

3.2.1. Etalon de référence (VIM 6.6)

Etalon, en général de la plus haute qualité métrologique disponible en un lieu donné ou dans une organisation donnée, dont dérivent les mesurages qui y sont faits.

3.2.2. Etalon de transfert (VIM 6.8)

Etalon utilisé comme intermédiaire pour comparer entre eux des étalons.

NOTE : Le terme de **dispositif de transfert** doit être utilisé lorsque l'intermédiaire n'est pas un étalon.

3.2.3. Etalon de travail (VIM 6.7)

Etalon qui est utilisé couramment pour étalonner ou contrôler des mesures matérialisées, des appareils de mesure ou des matériaux de référence.

NOTES :

1. Un étalon de travail est habituellement étalonné par rapport à un étalon de référence.
2. Un étalon de travail utilisé couramment pour s'assurer que les mesures sont effectuées correctement est appelé **étalon de contrôle**.

3.3. DEFINITIONS DES OPERATIONS POUVANT ETRE EFFECTUEES SUR LES ANALYSEURS

3.3.1. Etalonnage (en anglais : calibration) (VIM 6.11)

Ensemble des opérations établissant, dans des conditions spécifiées, la relation entre les valeurs de la grandeur indiquées par un appareil de mesure ou un système de mesure, ou les valeurs représentées par une mesure matérialisée ou par un matériau de référence, et les valeurs correspondantes de la grandeur réalisées par des étalons.

NOTES :

1. Le résultat d'un étalonnage permet soit d'attribuer aux indications les valeurs correspondantes du mesurande, soit de déterminer les corrections à appliquer aux indications.
2. Un étalonnage peut aussi servir à déterminer d'autres propriétés métrologiques telles que les effets de grandeurs d'influence.
3. Le résultat d'un étalonnage peut être consigné dans un document appelé **certificat d'étalonnage** ou **rapport d'étalonnage**.

Ex :

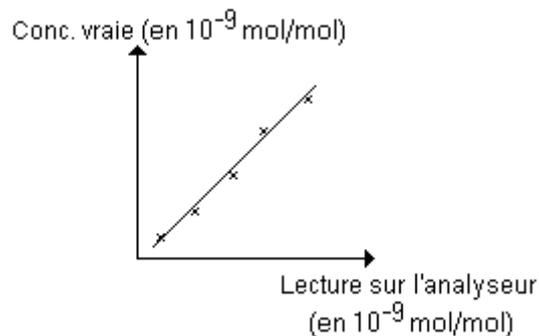


Figure 1 : Etalonnage d'un analyseur

3.3.2. Calibrage (en anglais : gauging) (VIM 4.29)

Positionnement matériel de chaque repère (éventuellement de certains repères principaux seulement) d'un instrument de mesure en fonction de la valeur correspondante du mesurande.

NOTE : Ne pas confondre « calibrage » et « étalonnage ».

Ex :

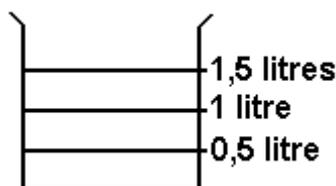


Figure 2 : Graduation de l'échelle de mesure d'un bécher

3.3.3. Ajustage (en anglais : adjustment) (VIM 4.30)

Opération destinée à amener un instrument de mesure à un état de fonctionnement convenant à son utilisation.

NOTE : L'ajustage peut être automatique, semi-automatique ou manuel.

Ex : Ajustage d'un analyseur à zéro et à un point échelle en intervenant sur des éléments situés à l'intérieur d'un analyseur

3.3.4. Réglage (en anglais : user adjustment) (VIM 4.31)

Ajustage utilisant uniquement les moyens mis à la disposition de l'utilisateur.

Ex : Réglage d'un analyseur à zéro et à un point échelle en utilisant les moyens mis à la disposition de l'utilisateur (éléments en façade ou à l'arrière de l'analyseur)

3.3.5. Indépendance des mesures

On considérera que le fait de retourner à une concentration voisine de zéro est suffisant pour rendre les mesures indépendantes.

3.4. DEFINITIONS DES PRINCIPAUX TERMES LIES A L'EXPRESSION DES RESULTATS DE MESURAGE

3.4.1. Répétabilité (des résultats de mesurage) (VIM 3.6)

Etroitesse de l'accord entre les résultats des mesurages successifs du même mesurande, mesurages effectués dans la totalité des mêmes conditions de mesure

NOTES :

1. Ces conditions sont appelées **conditions de répétabilité**.
2. Les conditions de répétabilité comprennent :
 - même mode opératoire
 - même observateur
 - même instrument de mesure utilisé dans les mêmes conditions
 - même lieu
 - répétition durant une courte période de temps.
3. La répétabilité peut s'exprimer quantitativement à l'aide des caractéristiques de dispersion des résultats.

3.4.2. Reproductibilité (des résultats de mesurage) (VIM 3.7)

Etroitesse de l'accord entre les résultats des mesurages du même mesurande, mesurages effectués en faisant varier les conditions de mesure

NOTES :

1. Pour qu'une expression de la reproductibilité soit valable, il est nécessaire de spécifier les conditions que l'on fait varier.
2. Les conditions que l'on fait varier peuvent comprendre :
 - principe de mesure
 - méthode de mesure
 - observateur
 - instrument de mesure
 - étalon de référence
 - lieu
 - conditions d'utilisation
 - temps.
3. La reproductibilité peut s'exprimer quantitativement à l'aide des caractéristiques de dispersion des résultats.
4. Les résultats considérés ici sont habituellement les résultats corrigés.

3.4.3. Echelon/Valeur d'une division (VIM 4.22)

Différence entre les valeurs correspondant à deux repères successifs

NOTE : L'échelon est exprimé en unité marquée sur l'échelle, quelle que soit l'unité du mesurande

3.4.4. Incertitude de mesure (GUM 2.2.3)

Paramètre, associé au résultat d'un mesurage, qui caractérise la dispersion des valeurs qui pourraient raisonnablement être attribuées au mesurande

NOTES :

1. Le paramètre peut être, par exemple, un écart-type (ou un multiple de celui-ci) ou la demi-largeur d'un intervalle de niveau de confiance déterminé.
2. L'incertitude de mesure comprend, en général, plusieurs composantes. Certaines peuvent être évaluées à partir de la distribution statistique des résultats de séries de mesurages et peuvent être caractérisées par des écart-types expérimentaux. Les autres composantes, qui peuvent aussi être caractérisées par des écart-types, sont évaluées en admettant des distributions de probabilité, d'après l'expérience acquise ou d'après d'autres informations.
3. Il est entendu que le résultat du mesurage est la meilleure estimation de la valeur du mesurande, et que toutes les composantes de l'incertitude, y compris celles qui proviennent d'effets systématiques, telles que les composantes associées aux corrections et aux étalons de référence, contribuent à la dispersion.

3.4.5. Incertitude-type (GUM 2.3.1)

Incetitude du résultat d'un mesurage exprimée sous la forme d'un écart-type.

3.4.6. Incertitude élargie (GUM 2.3.5)

Grandeur définissant un intervalle, autour du résultat d'un mesurage, dont on puisse s'attendre à ce qu'il comprenne une fraction élevée de la distribution des valeurs qui pourraient être attribuées raisonnablement au mesurande.

NOTES :

1. La fraction peut être considérée comme la probabilité ou le niveau de confiance de l'intervalle.
2. L'association d'un niveau de confiance spécifique à l'intervalle défini par l'incertitude élargie nécessite des hypothèses explicites ou implicites sur la loi de probabilité caractérisée par le résultat de mesure et son incertitude-type composée. Le niveau de confiance qui peut être attribué à cet intervalle ne peut être connu qu'avec la même validité que celle qui se rattache à ces hypothèses.
3. L'incertitude élargie est appelée « incertitude globale » au paragraphe 5 de la Recommandation INC-1 (1980).

3.4.7. Facteur d'élargissement (GUM 2.3.6)

Facteur numérique utilisé comme multiplicateur de l'incertitude-type composée pour obtenir l'incertitude élargie

NOTE : un facteur d'élargissement k a sa valeur typiquement comprise entre 2 et 3.

4. DESCRIPTION DE LA CHAÎNE NATIONALE D'ÉTALONNAGE MISE EN PLACE DANS LE DOMAINE DE LA QUALITÉ DE L'AIR

4.1. SCHEMA GENERAL

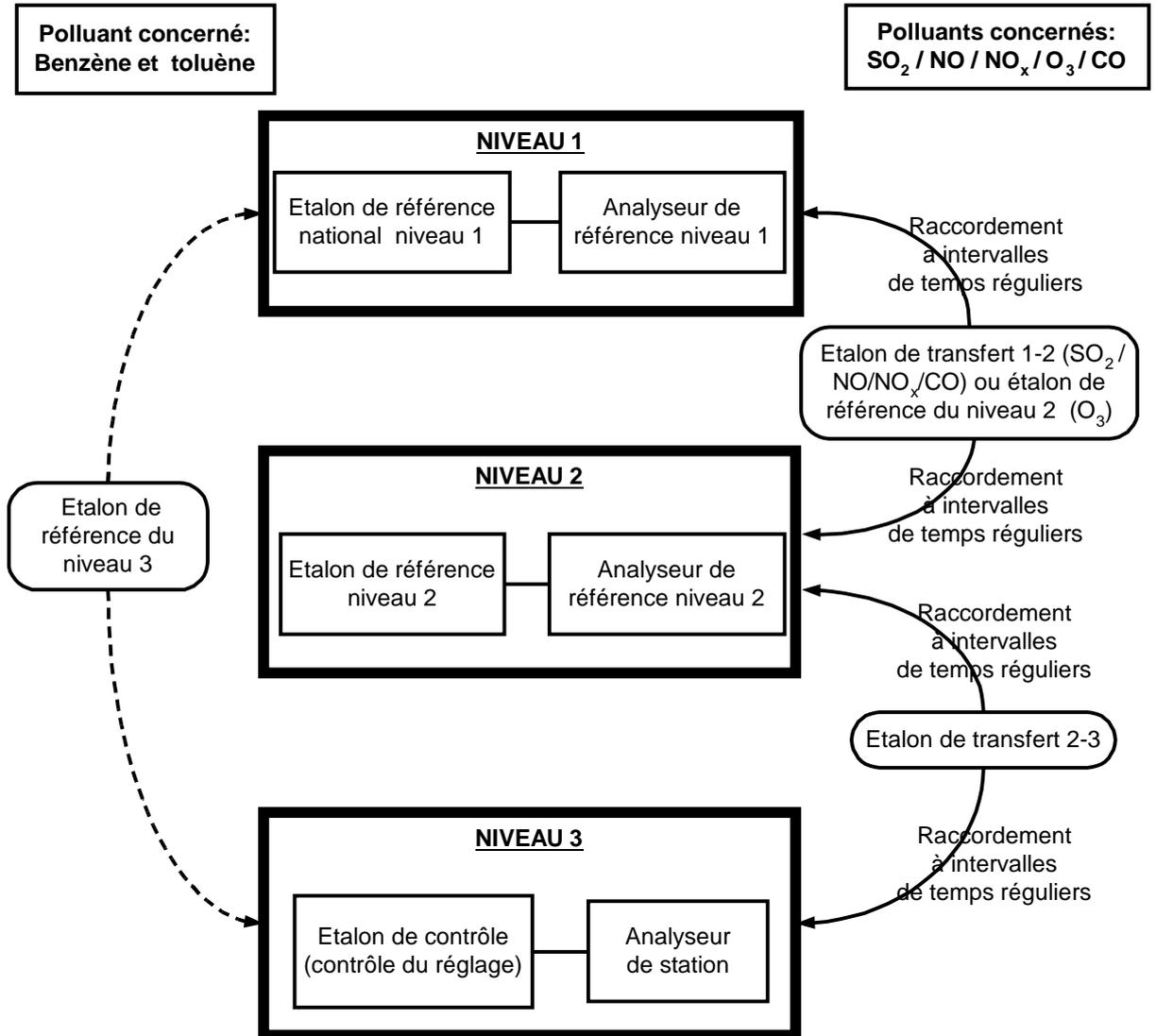


Figure 3 : Schéma général de la chaîne nationale d'étalonnage dans le domaine de la pollution atmosphérique

4.2. PRINCIPE

Dans le cadre de la chaîne d'étalonnage,

∅ **Le niveau 1** est le LNE, Laboratoire National de Métrologie du Bureau National de Métrologie (BNM).

Le rôle du LNE au sein du LCSQA est d'assurer la cohérence des mesures de pollution atmosphérique dans l'air ambiant sur le long terme :

- Sa première mission est de mettre en place et de maintenir les étalons de référence nationaux dans le domaine de la qualité de l'air.
- Sa seconde mission est d'assurer la cohérence des étalons de référence nationaux vis-à-vis des autres pays d'Europe et du monde en participant à des comparaisons interlaboratoires.
- Sa troisième mission est de décliner des chaînes nationales d'étalonnage en France pour différents composés, de façon à assurer la traçabilité des concentrations mesurées par les analyseurs des stations des réseaux de surveillance de la qualité de l'air par rapport aux étalons de référence nationaux. A ce titre, le rôle du LNE/LCSQA est de raccorder les étalons de transfert 1-2.
- Sa quatrième mission est d'estimer les incertitudes de mesure à chaque maillon des chaînes nationales d'étalonnage, de façon à pouvoir ensuite diffuser les concentrations mesurées par les analyseurs de station accompagnées de leurs incertitudes de mesure.
- Sa cinquième mission est d'organiser des comparaisons avec les niveaux 2 et avec les niveaux 3 pour s'assurer de la traçabilité des résultats français.

∅ **Des étalons de transfert 1-2** circulent entre les niveaux 1 et 2.

∅ **Les niveaux 2** sont des laboratoires d'étalonnage dont le rôle est :

- de maintenir les étalons de référence du niveau 2,
- de raccorder les étalons de référence du niveau 2 avec les étalons de transfert 1-2 (détermination de la concentration et de l'incertitude associée),
- de raccorder les étalons de transfert 2-3 avec les étalons de référence du niveau 2 (détermination de la concentration et de l'incertitude associée).

∅ **Des étalons de transfert 2-3** circulent entre les niveaux 2 et 3.

∅ **Les niveaux 3** gèrent les stations de mesure.

Leur rôle est de raccorder avec les étalons de transfert 2-3 :

- les mesures réalisées par les analyseurs de station,
- les étalons de contrôle des stations.

NOTE : Les étalons de contrôle en station ne servent qu'à contrôler le bon fonctionnement des analyseurs.

4.3. SPECIFICITES DE LA CHAINE NATIONALE D'ETALONNAGE

- ∅ Les raccordements actuellement mis en place concernent le dioxyde de soufre (SO₂), les oxydes d'azote (NO/NO_x), l'ozone (O₃) et le monoxyde de carbone (CO).
- ∅ L'air zéro est une bouteille d'air comprimé de qualité supérieure ou égale à 99,9995% dont on considérera que les concentrations en SO₂, O₃, NO/NO_x et CO sont nulles (n'étant pas pour l'instant en mesure de quantifier les concentrations voisines de zéro).
- ∅ Dans les mélanges gazeux de NO/NO_x utilisés, les concentrations en NO_x sont voisines de celles en NO.
Lors de l'analyse de ces mélanges, la procédure analytique mise en œuvre conduit à ce que la concentration molaire en NO du mélange gazeux à titrer soit égale à la valeur indiquée par l'analyseur. Quant à celle en NO_x, elle est égale à la valeur indiquée par l'analyseur après transformation du NO₂ en NO (cette concentration est égale à la concentration molaire de NO augmentée de la concentration molaire de NO₂ transformé en NO).
- ∅ Les périodicités de raccordement sont déterminées pour chaque maillon de la chaîne nationale d'étalonnage et pour chaque type de polluant.
- ∅ Des chaînes totalement différenciées sont mises en place pour chaque polluant.
- ∅ L'étalon de référence du niveau 2 lorsqu'il est constitué d'une bouteille haute concentration et d'un diluteur peut être raccordé de 2 façons différentes :
 - soit par réattribution d'une nouvelle concentration au mélange gazeux généré par l'étalon de référence du niveau 2 en utilisant l'étalon de transfert 1-2,
 - soit par mesure des débits du diluteur et ensuite par redétermination de la concentration de la bouteille haute concentration en utilisant l'étalon de transfert 1-2 dans le cas où le niveau 2 dispose de moyens de mesure de débit raccordés.

4.4. COUVERTURE GEOGRAPHIQUE

La chaîne nationale d'étalonnage couvre les 7 zones géographiques suivantes :

- ∅ **Ouest :**
 - Niveau 2 : le laboratoire d'étalonnage d'Air Pays de la Loire,
 - Niveaux 3 : les stations de mesure des réseaux Air Pays de la Loire, AIR BREIZH et Air C.O.M.
- ∅ **Est :**
 - Niveau 2 : le laboratoire d'étalonnage LIM à l'ASPA,
 - Niveaux 3 : les stations de mesure des réseaux ASPA, AIRLOR, ESPOL, ARPAM, ASQAB, AERFOM et ATMO Champagne Ardenne.

Ø **Bassin Parisien :**

Niveau 2 : le laboratoire d'étalonnage d'AIRPARIF,

Niveaux 3 : les stations de mesure des réseaux AIRPARIF, AIR NORMAND, ATMOSF'AIR, LIG'AIR et ATMO PICARDIE.

Ø **Grand Sud-Ouest :**

Niveau 2 : le laboratoire d'étalonnage d'ORAMIP,

Niveaux 3 : les stations de mesure des réseaux ORAMIP, ATMO AUVERGNE, AIRAQ, ATMO Poitou Charentes et LIMAIR.

Ø **Nord :**

Niveau 2 : le laboratoire d'étalonnage de l'Ecole des Mines de Douai,

Niveaux 3 : les stations de mesure des réseaux AREMALM, REMARTOIS, REMASSE et OPAL'AIR.

Ø **Rhône-Alpes :**

Niveau 2 : le laboratoire d'étalonnage de GIERSA/COPARLY,

Niveaux 3 : les stations de mesure des réseaux COPARLY, ASCOPARG, AMPASEL, ASQUADRA, AAPS et SUPAIRE.

Ø **Sud-Est :**

Niveau 2 : le laboratoire d'étalonnage d'AIRFOBEP,

Niveaux 3 : les stations de mesure des réseaux AIRFOBEP, AIRMARAIX, QUALITAIR et AIR LANGUEDOC-ROUSSILLON.

4.5. CONCENTRATIONS USUELLES DE RACCORDEMENT

Les concentrations usuelles de raccordement sont reportées dans le tableau 1.

Polluant	Concentration nominale	Matrice
SO ₂	100.10 ⁻⁹ mol/mol (fond) et/ou 200.10 ⁻⁹ mol/mol (proximité)	Air
NO/NO _x	200.10 ⁻⁹ mol/mol (fond) et/ou 800.10 ⁻⁹ mol/mol (proximité)	Azote (mélange gazeux comprimé) / Air (dilution d'une bouteille haute concentration)
CO	9 et/ou 15.10 ⁻⁶ mol/mol	Air
O ₃	100.10 ⁻⁹ mol/mol	Air

Tableau 1 : Concentrations usuelles de raccordement dans le cas des polluants SO₂, NO/NO_x, CO et O₃

4.6. ETALONS DE TRANSFERT ET DE REFERENCE PRECONISES

Le tableau récapitulatif des principes de fonctionnement des étalons (référence/transfert) préconisés est le suivant :

Type d'étalons	Polluant			
	SO ₂	NO/NO _x	CO	O ₃
Etalons de référence du niveau 1	Perméation	Dilution d'un mélange gazeux de référence gravimétrique préparé par le LNE	Dilution d'un mélange gazeux de référence gravimétrique préparé par le LNE	Photomètre SRP-24 (NIST)
Etalons de transfert 1-2	Bouteille basse concentration ou perméation portable	Bouteille basse concentration	Bouteille basse concentration	Générateur d'ozone asservi en pression et en température (*)
Etalons de référence en niveaux 2	Perméation ou dilution d'une bouteille haute concentration (RDM (**)) ou buses soniques)	Dilution d'une bouteille haute concentration (RDM (**)) ou buses soniques)	Bouteille basse concentration ou dilution d'une bouteille haute concentration (RDM (**)) ou buses soniques)	
Etalons de transfert 2-3	Bouteille basse concentration ou perméation portable ou dilution portable	Bouteille basse concentration ou dilution portable	Bouteille basse concentration	Générateur d'ozone portable asservi en pression et en température
Etalons de contrôle en niveau 3	Perméation interne ou dilution d'une bouteille haute concentration ou bouteille basse concentration	Dilution d'une bouteille haute concentration ou bouteille basse concentration	Bouteille basse concentration ou dilution d'une bouteille haute concentration	Générateur d'ozone interne ou externe

Tableau 2 : Principe des étalons (référence/transfert) préconisés pour les polluants SO₂, NO/NO_x, CO et O₃

(*) Les générateurs d'ozone de référence des niveaux 2 sont directement raccordés au photomètre SRP-24 (NIST) qui est l'étalon de référence du niveau 1. Il n'existe donc pas d'étalon de transfert 1-2 pour le polluant ozone.

(**) RDM signifie Régulateur de Débit Massique

4.7. CAS PARTICULIER DES POLLUANTS BENZENE / TOLUENE

Compte-tenu du nombre de bouteilles de COV utilisées en réseaux qui est relativement faible et afin d'éviter de créer une nouvelle chaîne inutilement lourde à gérer, une procédure provisoire est mise en place : les concentrations des bouteilles neuves achetées par les réseaux de mesure sont systématiquement déterminées par le LNE/LCSQA (ces bouteilles pourront ensuite être titrées à nouveau selon une périodicité à définir).

Les concentrations usuelles de raccordement sont reportées dans le tableau 3 ci-après.

Polluant	Concentration nominale	Matrice
Benzène Toluène	20.10 ⁻⁹ mol/mol 60.10 ⁻⁹ mol/mol	Air

Tableau 3 : Concentrations usuelles de raccordement en benzène et en toluène

Le tableau récapitulatif des principes de fonctionnement des étalons de référence préconisés est le suivant :

Type d'étalons	Polluant	
	Benzène	Toluène
Etalons de référence du niveau 1	Dilution d'un mélange gazeux de référence gravimétrique préparé par le LNE	Dilution d'un mélange gazeux de référence gravimétrique préparé par le LNE
Etalons de référence du niveau 3	Bouteille basse concentration ou dilution portable	Bouteille basse concentration ou dilution portable

Tableau 4 : Principe des étalons préconisés pour le benzène et le toluène

4.8. PRATIQUES D'UTILISATION PRECONISEES POUR LE MATERIEL

Il conviendra de respecter les bonnes pratiques d'utilisation des systèmes constitués de bouteilles de gaz et de leurs mano-détendeurs qui sont explicitées dans la norme française AFNOR XP X 43-055 "Qualité de l'air – Air ambiant – Manuel d'instruction sur le calibrage des analyseurs et des échantillonneurs de polluants atmosphériques – Gaz de calibrage" (Mars 1999).

Les principales recommandations sont résumées ci-après :

- ∅ Choisir le mano-détendeur en fonction des constituants du mélange gazeux contenu dans la bouteille (§4.2. page 6 de la norme AFNOR XP X 43-055),
- ∅ Dédier le mano-détendeur à une bouteille de gaz du début à la fin de son utilisation sans jamais le retirer (§4.3. page 7 de la norme AFNOR XP X 43-055),
- ∅ Avant chaque mise en service d'une nouvelle bouteille de gaz, purger le mano-détendeur 2 fois de suite (§4.3. page 6 de la norme AFNOR XP X 43-055),
- ∅ Après cette mise en service, laisser toujours le mano-détendeur sous pression de gaz (§4.3. page 7 de la norme AFNOR XP X 43-055).

En plus des recommandations fournies par la norme AFNOR XP X 43-055, on pourra éventuellement prendre en compte les points suivants :

- Ø En utilisation courante, lorsque le mano-détendeur est constamment laissé sous pression de gaz, une ou deux purges peuvent être effectuées avant d'utiliser le mélange gazeux de la bouteille,
- Ø Conditionner les systèmes (bouteilles de gaz et mano-détendeurs) pendant au moins 24 heures à la température du laboratoire avant de les utiliser.

5. PROCEDURES TECHNIQUES MISES EN OEUVRE POUR DETERMINER LES CONCENTRATIONS EN CO, NO/NO_x, SO₂ ET O₃ DES ETALONS DE TRANSFERT 2-3 AU POINT ECHELLE

Remarque d'introduction :

Dans une même journée, on considère que toutes les mesures sont effectuées dans des conditions de répétabilité.

Par conséquent, pour les comparer, on utilisera la limite de répétabilité r qui est la valeur au-dessous de laquelle est située, avec une probabilité de 95 %, la valeur absolue de la différence entre deux résultats d'essai, obtenus sous des conditions de répétabilité (cf. norme NF ISO 5725-1 "Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure – Partie 1 : Principes généraux et définitions" (Déc. 1994)).

Cette limite de répétabilité r est égale à $2,8 \times u_r$, u_r étant l'incertitude-type de répétabilité (cf. norme NF ISO 5725-6 "Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure – Partie 6 : Utilisation dans la pratique des valeurs d'exactitude" (Déc. 1994)).

Dans les calculs, la valeur de la limite de répétabilité sera toujours arrondie au nombre entier inférieur.

5.1. ENONCES DES REGLES DE REGLAGE DES ANALYSEURS ET DE DETERMINATION DE LA CONCENTRATION DE MELANGES GAZEUX A TITRER

5.1.1. Règle 1 concernant le réglage d'un analyseur

A chaque fois qu'un analyseur est utilisé pour effectuer un raccordement, ce dernier doit être réglé systématiquement.

Cette règle s'applique dans les cas suivants :

- Ø En niveau 1 : Réglage de l'analyseur de référence du niveau 1 avec l'étalon de référence du niveau 1 lors de chaque raccordement des étalons de transfert 1-2,
- Ø En niveau 2 : Réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 avec l'étalon de transfert 1-2 lors de chaque raccordement des étalons de référence du niveau 2,
- Ø En niveau 2 : Réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 avec l'étalon de référence du niveau 2 lors de chaque raccordement des étalons de transfert 2 vers 3.

5.1.2. Règle 2 concernant la détermination de la concentration d'un mélange gazeux à titrer

Le mélange gazeux à titrer est injecté dans l'analyseur après réglage (règle 1). La concentration du mélange gazeux à titrer est égale à la valeur lue sur l'afficheur de l'analyseur.

⇒ Cette règle implique qu'**à chaque raccordement, on affecte au mélange gazeux à titrer une nouvelle valeur de concentration.**

⇒ Cette règle implique que lors du raccordement d'un système de génération (perméation, dilution...), le réglage du générateur ne doit pas être modifié.

Ce réglage ne pourra être modifié que dans certains cas de maintenance, à la suite d'une panne ou lors d'une dérive trop importante de l'étalon de référence du niveau 2 par rapport aux concentrations nominales.

Cette règle s'applique dans les cas suivants :

- Ø En niveau 1 : A chaque raccordement des étalons de transfert 1-2, on leur affecte une nouvelle valeur de concentration,
- Ø En niveau 2 : A chaque raccordement des étalons de référence du niveau 2, on leur affecte une nouvelle valeur de concentration,
- Ø En niveau 2 : A chaque raccordement des étalons de transfert 2-3, on leur affecte une nouvelle valeur de concentration.

5.2. DETERMINATION DES CONCENTRATIONS EN SO₂, EN NO/NO_x, EN CO ET EN O₃ DES ETALONS DE TRANSFERT 2-3 AU POINT ECHELLE

Remarques préliminaires :

- Ø Dans la chaîne nationale d'étalonnage « ozone » mise en place dans chacune des zones géographiques, l'étalon de référence de niveau 2 (ER 2) est directement envoyé au niveau 1 pour étalonnage.
Cette chaîne a donc la particularité de ne pas mettre en œuvre des étalons de transfert 1-2.
Pour cette raison, le paragraphe 5.2.2. concernant le raccordement des étalons de référence du niveau 2 s'appliquera uniquement aux polluants SO₂, NO/NO_x et CO et le paragraphe 5.2.3. concernant le raccordement des étalons de transfert 2-3 s'appliquera à l'ensemble des polluants (SO₂, NO/NO_x, CO et O₃).
- Ø Dans un souci de clarté, une application numérique (A.N.) a été associée à la procédure.

5.2.1. Au Niveau 1 (LNE) : Raccordement de l'étalon de transfert 1-2 ou de l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle

A chaque raccordement, le LNE détermine systématiquement une nouvelle valeur de concentration pour l'étalon de transfert 1-2 dans le cas des polluants SO₂, NO/NO_x et CO et pour l'étalon de référence de niveau 2 pour le polluant O₃ au point échelle.

La concentration et son incertitude élargie sont données dans le certificat d'étalonnage fourni par le LNE/LCSQA.

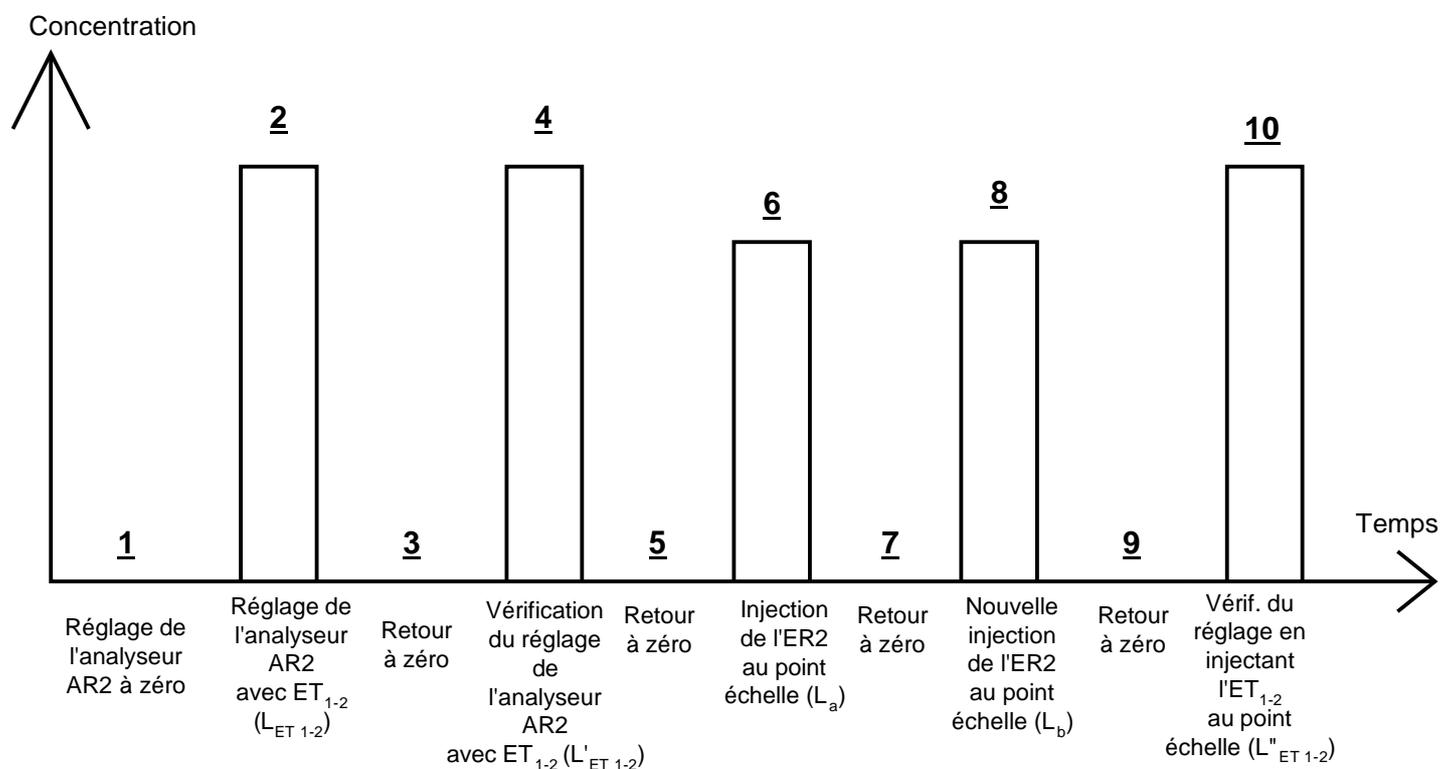
A.N. : $C_{ET\ 1-2} = (194,0 \pm 1,7) \cdot 10^{-9}$ mol/mol (avec un coefficient d'élargissement k égal à 2)

5.2.2. Au Niveau 2 (Laboratoire d'étalonnage) : Raccordement des étalons de référence du niveau 2 au point échelle (Polluants SO₂, NO/NO_x et CO)

On attendra le temps nécessaire pour obtenir un palier de stabilité de la réponse des analyseurs de référence du niveau 2 d'au moins 10 minutes avec une variation de la réponse de $\pm 1.10^{-9}$ mol/mol pour NO/NO_x et SO₂ et de $\pm 0,3.10^{-6}$ mol/mol pour CO (Valeurs guides).

On pourra éventuellement utiliser le signal en sortie des analyseurs.

Les différentes étapes sont représentées sur le logigramme ci-après.



5.2.2.1. Etapes 1 et 2 : Réglage de l'analyseur de référence du niveau 2

Pour régler l'analyseur de référence du niveau 2 à zéro, on utilisera une bouteille d'air comprimé de qualité supérieure ou égale à 99,9995% dont on considérera que les concentrations en SO₂, NO/NO_x et CO sont nulles (n'étant pas pour l'instant en mesure de quantifier les concentrations voisines de zéro) : l'incertitude associée sera calculée en utilisant une loi uniforme de demi-étendue 1.10^{-9} mol/mol pour le SO₂ et le NO/NO_x et de demi-étendue $0,1.10^{-6}$ mol/mol pour le CO.

Après injection dans l'analyseur de référence du niveau 2 et une fois la stabilité de la réponse de l'analyseur atteinte, la valeur L₀ lue sur l'afficheur est relevée.

⇒ L'analyseur de référence du niveau 2 est réglé de façon à ce que la lecture L₀ soit égale à zéro.

A.N. : C₀ = L₀ = 0.10^{-9} mol/mol

L'étalon de transfert 1-2 au point échelle de concentration $C_{ET\ 1-2}$ est injecté dans l'analyseur de référence du niveau 2. Après avoir atteint la stabilité de la réponse de l'analyseur, la valeur $L_{ET\ 1-2}$ lue sur l'afficheur est relevée.

⇒ L'analyseur de référence du niveau 2 est réglé de façon à ce que la lecture $L_{ET\ 1-2}$ soit égale à la concentration $C_{ET\ 1-2}$.

A.N.: $C_{ET\ 1-2} = L_{ET\ 1-2} = 194.10^{-9}$ mol/mol

5.2.2.2. Etape 3 : Retour à zéro

On retourne à une concentration voisine de zéro.

5.2.2.3. Etape 4 : Vérification du réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 au point échelle

L'étalon de transfert 1-2 au point échelle est de nouveau injecté dans l'analyseur de référence du niveau 2. Soit $L'_{ET\ 1-2}$ la lecture obtenue après avoir atteint la stabilité de la réponse de l'analyseur :

On pose : $\delta L = |L_{ET\ 1-2} - L'_{ET\ 1-2}|$

Si $\delta L \leq 2,8u_{r1}$ → Le réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 est correct: on peut donc passer à l'étape 5.

Si $\delta L > 2,8u_{r1}$ → Il faut rechercher les causes de l'anomalie.

On appelle u_{r1} l'incertitude-type de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de transfert 1-2 au point échelle].

A.N.: Soit $L_{ET\ 1-2}=194.10^{-9}$ mol/mol, $L'_{ET\ 1-2}=196.10^{-9}$ mol/mol, $u_{r1}=0,95.10^{-9}$ mol/mol

Et $u_{\text{échelon}} = 1/(2\sqrt{3}) = 0,29.10^{-9}$ mol/mol

On a $u_{r1} > u_{\text{échelon}}$; par conséquent, $u_{r1} = 0,95.10^{-9}$ mol/mol (cf. paragraphe 6.3.3.)

$\delta L = |L_{ET\ 1-2} - L'_{ET\ 1-2}| = 2.10^{-9}$ mol/mol $\leq 2,8 \times 0,95 = 2.10^{-9}$ mol/mol

Le réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 est correct : on peut donc passer à l'étape 5.

5.2.2.4. Etape 5 : Retour à zéro

On retourne à une concentration voisine de zéro.

5.2.2.5. Etapes 6, 7 et 8 : Détermination des concentrations des étalons de référence du niveau 2 au point échelle

Le niveau 2 injecte l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle dans l'analyseur de référence du niveau 2. La concentration C_a du mélange gazeux généré est alors égale à la lecture L_a après avoir atteint la stabilité de la réponse de l'analyseur.

On retourne à une concentration voisine de zéro.

Puis, le niveau 2 injecte de nouveau l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle dans l'analyseur de référence du niveau 2. La concentration C_b du mélange gazeux généré est alors égale à la lecture L_b après avoir atteint la stabilité de la réponse de l'analyseur.

$$\text{Si } |L_a - L_b| \leq 2,8u_{r2}, \text{ alors } \bar{C}_{ER2} = \frac{L_a + L_b}{2} = \frac{C_a + C_b}{2}$$

Si $|L_a - L_b| > 2,8u_{r2}$, alors on recherche les causes de l'anomalie.

Où :

∅ \bar{C}_{ER2} est la concentration moyenne de l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle.

∅ u_{r2} est l'incertitude-type de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de référence du niveau 2 au point échelle].

A chaque raccordement, l'analyseur de référence du niveau 2 étant réglé, le laboratoire d'étalonnage détermine systématiquement une nouvelle valeur de concentration pour l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle.

Le niveau 2 pourra rédiger un certificat d'étalonnage comportant la concentration de l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle accompagnée de son incertitude élargie soit $\bar{C}_{ER2} \pm U(\bar{C}_{ER2})$.

A.N. : Soit $L_a = 188.10^{-9}$ mol/mol, $L_b = 190.10^{-9}$ mol/mol, $u_{r2} = 1,45.10^{-9}$ mol/mol et $u_{\text{échelon}} = 1/(2\sqrt{3}) = 0,29.10^{-9}$ mol/mol

On a $u_{r2} > u_{\text{échelon}}$; par conséquent, $u_{r2} = 1,45.10^{-9}$ mol/mol (cf. paragraphe 6.3.3.)

$$\delta L = |L_a - L_b| = 2.10^{-9} \text{ mol/mol} \leq 2,8 \times 1,45 = 4.10^{-9} \text{ mol/mol}$$

$$\text{D'où, } \bar{C}_{ER2} = \frac{C_a + C_b}{2} = \frac{188 + 190}{2} = 189.10^{-9} \text{ mol/mol}$$

5.2.2.6. Etape 9 : Retour à zéro

On retourne à une concentration voisine de zéro.

5.2.2.7. Etape 10 : Nouvelle vérification du réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 au point échelle

L'étalon de transfert 1-2 au point échelle est de nouveau injecté dans l'analyseur de référence du niveau 2. Soit L''_{ET1-2} la lecture obtenue après avoir atteint la stabilité de la réponse de l'analyseur :

$$\text{On pose : } \delta L = |L_{ET1-2} - L''_{ET1-2}|$$

Si $\delta L \leq 2,8u_{r1} \rightarrow$ Le réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 est resté identique tout le temps des essais \Rightarrow les étapes 6,7 et 8 sont validées.

Si $\delta L > 2,8u_{r1} \rightarrow$ Il faut rechercher les causes de l'anomalie.

u_{r1} est l'incertitude-type de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de transfert 1-2 au point échelle] (cf. paragraphe 5.2.2.3.).

A.N. : On pose $L_{ET\ 1-2} = 194.10^{-9}$ mol/mol et $L''_{ET\ 1-2} = 192.10^{-9}$ mol/mol

$u_{r1} = 0,95.10^{-9}$ mol/mol (cf. application numérique du paragraphe 5.2.2.3.)

$$\delta L = |L_{ET\ 1-2} - L''_{ET\ 1-2}| = 2.10^{-9} \text{ mol/mol} \leq 2,8 \times 0,95 = 2.10^{-9} \text{ mol/mol}$$

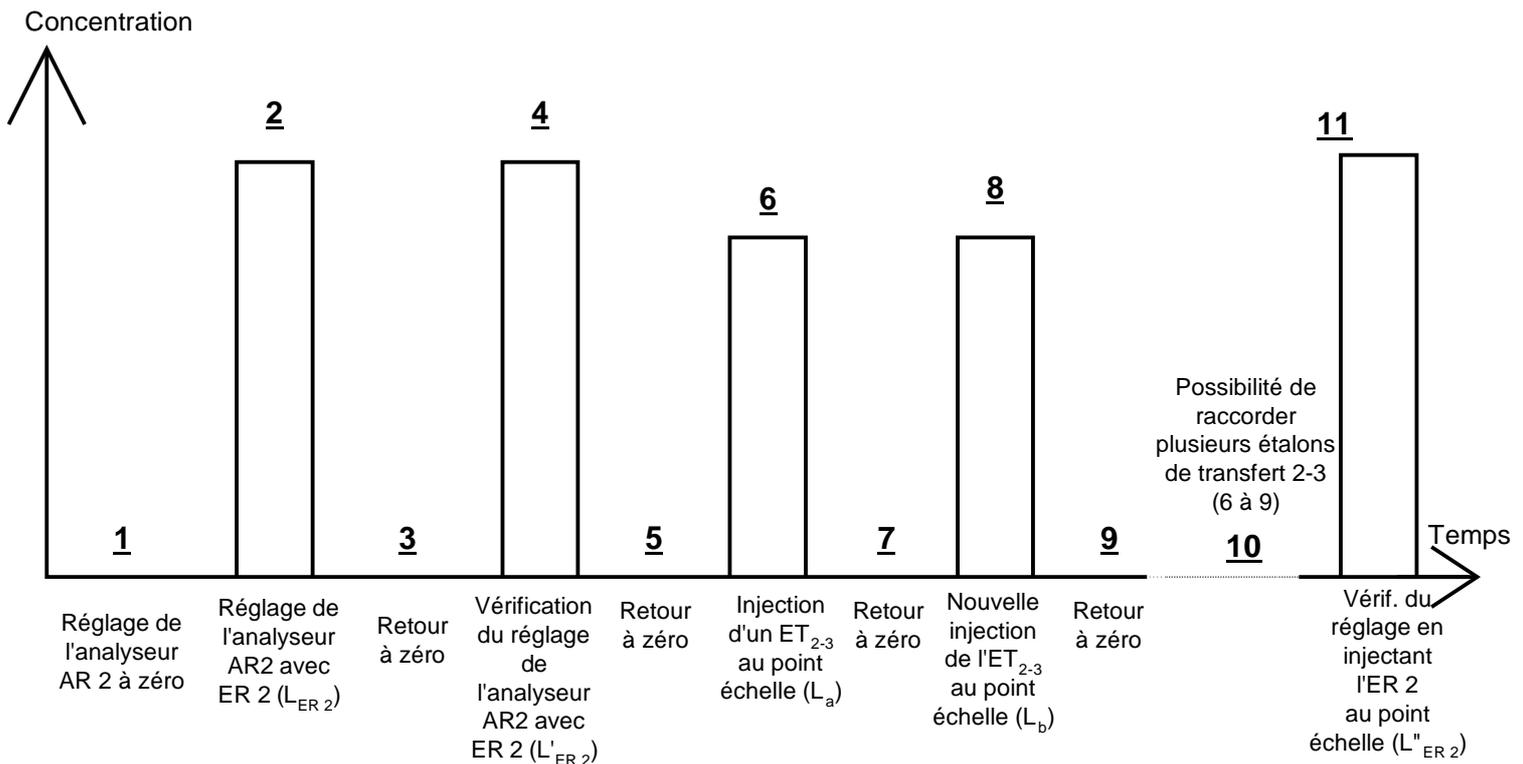
Le réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 est resté identique tout le temps des essais \Rightarrow les étapes précédentes sont validées.

5.2.3. Au Niveau 2 (Laboratoire d'étalonnage) : Raccordement des étalons de transfert 2-3 au point échelle (Polluants SO₂, NO/NO_x, O₃ et CO)

On attendra le temps nécessaire pour obtenir un palier de stabilité de la réponse des analyseurs de référence du niveau 2 d'au moins 10 minutes avec une variation de la réponse de $\pm 1.10^{-9}$ mol/mol pour NO/NO_x, SO₂ et O₃ et de $\pm 0,3.10^{-6}$ mol/mol pour CO (Valeurs guides).

On pourra éventuellement utiliser le signal en sortie des analyseurs.

Les différentes étapes sont représentées sur le logigramme ci-après.



5.2.3.1. Etapes 1 et 2 : Réglage de l'analyseur de référence du niveau 2

Pour régler l'analyseur de référence du niveau 2 à zéro, on utilisera une bouteille d'air comprimé de qualité supérieure ou égale à 99,9995% dont on considérera que les concentrations en SO₂, NO/NO_x, CO et O₃ sont nulles (n'étant pas pour l'instant en mesure de quantifier les concentrations voisines de zéro) : l'incertitude associée sera calculée en utilisant une loi uniforme de demi-étendue 1.10⁻⁹ mol/mol pour le SO₂, le NO/NO_x et l'O₃ et de demi-étendue 0,1.10⁻⁶ mol/mol pour le CO.

Après injection dans l'analyseur de référence du niveau 2 et une fois la stabilité de la réponse de l'analyseur atteinte, la valeur L₀ lue sur l'afficheur est relevée.

⇒ L'analyseur de référence du niveau 2 est réglé de façon à ce que la lecture L₀ soit égale à zéro.

A.N. : C₀ = L₀ = 0.10⁻⁹ mol/mol

L'étalon de référence du niveau 2 au point échelle de concentration \bar{C}_{ER2} est injecté dans l'analyseur de référence du niveau 2. Après avoir atteint la stabilité de la réponse de l'analyseur, la valeur L_{ER2} lue sur l'afficheur est relevée.

⇒ L'analyseur de référence du niveau 2 est réglé de façon à ce que la lecture L_{ER2} soit égale à la concentration \bar{C}_{ER2} .

A.N. : $\bar{C}_{ER2} = L_{ER2} = 189.10^{-9}$ mol/mol

5.2.3.2. Etape 3 : Retour à zéro

On retourne à une concentration voisine de zéro.

5.2.3.3. Etape 4 : Vérification du réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 au point échelle

L'étalon de référence du niveau 2 au point échelle est de nouveau injecté dans l'analyseur de référence du niveau 2. Soit L'_{ER2} la lecture obtenue après avoir atteint la stabilité de la réponse de l'analyseur :

On pose : $\delta L = |L_{ER2} - L'_{ER2}|$

Si $\delta L \leq 2,8u_{r2}$ → Le réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 est correct: on peut donc passer à l'étape 5.

Si $\delta L > 2,8u_{r2}$ → Il faut rechercher les causes de l'anomalie.

On appelle u_{r2} l'incertitude-type de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de référence du niveau 2 au point échelle].

A.N. : Soit L_{ER2} = 189.10⁻⁹ mol/mol, L'_{ER2} = 191.10⁻⁹ mol/mol, u_{r2} = 1,45.10⁻⁹ mol/mol

Et u_{échelon} = 1/(2√3) = 0,29.10⁻⁹ mol/mol

On a u_{r2} > u_{échelon} ; par conséquent, u_{r2} = 2,9.10⁻⁹ mol/mol (cf. paragraphe 6.3.3.)

$\delta L = |L_{ER2} - L'_{ER2}| = 2.10^{-9}$ mol/mol ≤ 2,8x1,45 = 4.10⁻⁹ mol/mol

Le réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 est correct : on peut donc passer à l'étape 5.

5.2.3.4. Etape 5 : Retour à zéro

On retourne à une concentration voisine de zéro.

5.2.3.5. Etapes 6, 7, 8, 9 et 10 : Détermination de la concentration des étalons de transfert 2-3 au point échelle

Le niveau 2 injecte l'étalon de transfert 2-3 au point échelle dans l'analyseur de référence du niveau 2. La concentration C_a du mélange gazeux généré est alors égale à la lecture L_a après avoir atteint la stabilité de la réponse de l'analyseur.

On retourne à une concentration voisine de zéro.

Puis, le niveau 2 injecte de nouveau l'étalon de transfert 2-3 au point échelle dans l'analyseur de référence du niveau 2. La concentration C_b du mélange gazeux généré est alors égale à la lecture L_b après avoir atteint la stabilité de la réponse de l'analyseur.

Si $|L_a - L_b| \leq 2,8u_{r3}$, alors $\bar{C}_{ET\ 2-3} = \frac{L_a + L_b}{2} = \frac{C_a + C_b}{2}$

Si $|L_a - L_b| > 2,8u_{r3}$, alors on recherche les causes de l'anomalie.

Où :

Ø $\bar{C}_{ET\ 2-3}$ est la concentration de l'étalon de transfert 2-3 au point échelle.

Ø u_{r3} est l'incertitude-type de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de transfert 2-3 au point échelle].

On retourne à une concentration voisine de zéro.

A chaque raccordement, l'analyseur de référence du niveau 2 étant réglé, le Laboratoire d'étalonnage détermine systématiquement une nouvelle valeur de concentration pour l'étalon de transfert 2-3 au point échelle.

Le niveau 2 rédige un certificat d'étalonnage comportant la concentration de l'étalon de transfert 2-3 au point échelle accompagnée de son incertitude élargie soit $\bar{C}_{ET\ 2-3} \pm U(\bar{C}_{ET\ 2-3})$.

A.N. : Soit $L_a = 181 \cdot 10^{-9}$ mol/mol, $L_b = 179 \cdot 10^{-9}$ mol/mol, $u_{r3} = 1,0 \cdot 10^{-9}$ mol/mol et $u_{\text{échele}} = 1/(2\sqrt{3}) = 0,29 \cdot 10^{-9}$ mol/mol

On a $u_{r3} > u_{\text{échele}}$; par conséquent, $u_{r3} = 1,0 \cdot 10^{-9}$ mol/mol (cf. paragraphe 6.3.3.)

$$\delta L = |L_a - L_b| = 2 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol} \leq 2,8 \times 1 = 2 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol}$$

$$\text{D'où, } \bar{C}_{ET\ 2-3} = \frac{C_a + C_b}{2} = \frac{181 + 179}{2} = 180 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol}$$

NB : Le Laboratoire d'étalonnage pourra déterminer les concentrations de plusieurs étalons de transfert 2-3 au point échelle successivement.

5.2.3.6. Etape 11 : Nouvelle vérification du réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 au point échelle

L'étalon de référence du niveau 2 au point échelle est de nouveau injecté dans l'analyseur de référence du niveau 2. Soit L''_{ER2} la lecture obtenue après avoir atteint la stabilité de la réponse de l'analyseur :

On pose : $\delta L = |L_{ER2} - L''_{ER2}|$

Si $\delta L \leq 2,8u_{r2} \rightarrow$ Le réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 est resté identique tout le temps des essais \Rightarrow les étapes précédentes sont validées.

Si $\delta L > 2,8u_{r2} \rightarrow$ Il faut rechercher les causes de l'anomalie.

u_{r2} est l'incertitude-type de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de référence du niveau 2 au point échelle] (cf. 5.2.3.3.).

A.N.: On pose $L_{ER2} = 189.10^{-9}$ mol/mol et $L''_{ER2} = 187.10^{-9}$ mol/mol

$u_{r2} = 1,45.10^{-9}$ mol/mol (cf. application numérique du paragraphe 5.2.3.3.)

$$\delta L = |L_{ER2} - L''_{ER2}| = 2.10^{-9} \text{ mol/mol} \leq 2,8 \times 1,45 = 4.10^{-9} \text{ mol/mol}$$

Le réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 est resté identique tout le temps des essais \Rightarrow les étapes précédentes sont validées.

6. MOYENS MATHÉMATIQUES ET STATISTIQUES MIS EN ŒUVRE POUR L'ESTIMATION DES INCERTITUDES

Ce paragraphe a pour objectif de rassembler les outils mathématiques et statistiques nécessaires pour estimer les différentes incertitudes.

Dans ce paragraphe, l'incertitude de linéarité n'est pas traitée.

En effet, l'analyseur étant utilisé pour déterminer une concentration de $\pm 20\%$ au maximum de la concentration des étalons servant au réglage de l'analyseur, on suppose que dans ce domaine la réponse de l'analyseur est linéaire.

6.1. REGLES D'ARRONDISSEMENT UTILISÉES

6.1.1. Lors de la détermination des concentrations

1) Si le dernier chiffre est supérieur ou égal à 5, on arrondit l'avant-dernier chiffre au chiffre supérieur.

Ex : 101,25 \rightarrow arrondi à 101,3

101,28 \rightarrow arrondi à 101,3

2) Si le dernier chiffre est strictement inférieur à 5, on arrondit l'avant-dernier chiffre au chiffre inférieur.

Ex : 101,24 \rightarrow arrondi à 101,2

101,21 \rightarrow arrondi à 101,2

6.1.2. Lors de la détermination des incertitudes

Quel que soit le dernier chiffre, on arrondit toujours l'avant-dernier chiffre au chiffre supérieur.

Ex : 1,02 → arrondi à 1,1

1,09 → arrondi à 1,1

6.2. NOMBRE DE CHIFFRES SIGNIFICATIFS ET PRESENTATION DES RESULTATS

L'incertitude élargie est donnée avec 2 chiffres significatifs.

Le dernier chiffre à retenir pour la concentration est celui qui a la même position que le deuxième chiffre significatif dans l'expression de l'incertitude élargie.

Ex : $(101,2 \pm 1,4) \cdot 10^{-9}$ mol/mol

$(101,2 \pm 1,0) \cdot 10^{-9}$ mol/mol

$(101,19 \pm 0,24) \cdot 10^{-9}$ mol/mol

La concentration et l'incertitude associée sont arrondies à la résolution retenue de l'analyseur.

Lors de l'exploitation des certificats d'étalonnage, la concentration et l'incertitude associée sont arrondies à la résolution retenue de l'analyseur ; pour l'incertitude, on arrondit au chiffre supérieur.

Ex : $101,2 \pm 1,3$ à 101 ± 2 .

6.3. INCERTITUDE-TYPE DE REPETABILITE

6.3.1. Mode opératoire

Le mode opératoire pour estimer les incertitudes-types de répétabilité est le suivant.

- ∅ On attendra le temps nécessaire pour obtenir un palier de stabilité de la réponse des analyseurs d'au moins 10 minutes avec une variation de la réponse de $\pm 1 \cdot 10^{-9}$ mol/mol pour NO/NO_x, O₃ et SO₂ et de $\pm 0,3 \cdot 10^{-6}$ mol/mol pour CO (Valeurs guides).

L'étalon du point échelle est injecté dans l'analyseur de référence du niveau 2. Après avoir atteint la stabilité de la réponse de l'analyseur, la valeur L_i lue sur l'afficheur est relevée.

Puis, on retourne à une concentration voisine de zéro et on attend le temps nécessaire pour obtenir un palier de stabilité de la réponse des analyseurs d'au moins 10 minutes avec une variation de la réponse de $\pm 1 \cdot 10^{-9}$ mol/mol pour NO/NO_x, O₃ et SO₂ et de $\pm 0,3 \cdot 10^{-6}$ mol/mol pour CO (Valeurs guides).

- ∅ Cet essai est réitéré n fois de suite (n doit être supérieur ou égal à 10).

6.3.2. Calcul des incertitudes-types de répétabilité

L'incertitude-type de répétabilité est calculée de la façon suivante :

∅ Moyenne des lectures : $\bar{L} = \sum L_i / n$

∅ Variance : $u_r^2 = \sum (L_i - \bar{L})^2 / n - 1$

∅ Incertitude-type de répétabilité: $u_r = \sqrt{u_r^2}$

6.3.3. Comparaison des incertitudes-types de répétabilité avec l'incertitude-type due à l'échelon

L'incertitude-type due à l'échelon est égale : $u_e = \sqrt{\text{échelon}^2 / 12}$

On compare ensuite les incertitudes-types de répétabilité avec l'incertitude-type due à l'échelon :

- ∅ Soit on montre que u_r est supérieure à l'incertitude-type due à l'échelon et alors, on prend la valeur de u_r comme incertitude-type de répétabilité,
- ∅ Soit on montre que u_r est inférieure à l'incertitude-type due à l'échelon et alors, on affecte à u_r l'incertitude-type due à l'échelon.

6.4. INCERTITUDE-TYPE DUE AU REGLAGE D'UN APPAREIL DE MESURE

Pour effectuer le réglage d'un appareil de mesure, on utilise deux moyens :

- l'un ayant une concentration nulle (point zéro),
- l'autre ayant une concentration connue C_1 (point échelle).

La concentration C_i du mélange gazeux à titrer doit être proche de la concentration C_1 de l'étalon au point échelle.

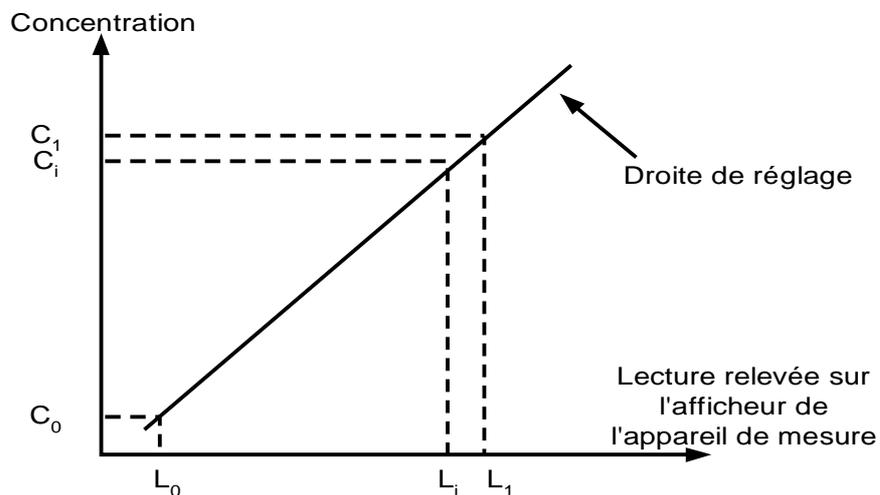


Figure 4 : Réglage d'un appareil de mesure

L'équation de la droite de réglage est :

$$C_i = C_0 + \left(\frac{C_1 - C_0}{L_1 - L_0} \right) \times (L_i - L_0)$$

Où :

- Ø C_i est la concentration du mélange gazeux à titrer.
- Ø C_0 est la concentration du gaz de zéro.
- Ø C_1 est la concentration de l'étalon au point échelle.
- Ø L_1 est la lecture obtenue pour l'étalon au point échelle.
- Ø L_0 est la lecture obtenue pour le gaz de zéro.
- Ø L_i est la lecture obtenue pour le mélange gazeux à titrer.

La variance $u^2(C_i)$ est donc fonction de :

$$u^2(C_i) = f(C_0, C_1, L_0, L_1, L_i)$$

Cette variance a été déterminée en utilisant la loi de propagation des variances (cf. guide ISO des incertitudes) dont la formule générale est :

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

Appliquée au cas de la concentration du mélange gazeux à titrer, la loi de propagation des variances prend la forme suivante :

$$u_{\text{Réglage}}^2(C_i) = \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_1} \right)^2 \times u^2(L_1) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_0} \right)^2 \times u^2(L_0) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial C_1} \right)^2 \times u^2(C_1) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial C_0} \right)^2 \times u^2(C_0) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_i} \right)^2 \times u^2(L_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} \right) \times u(x_i, x_j)$$

On pose :

$$\underline{u_{\text{Réglage}}^2(C_i) = u_c^2 + u_L^2 + u_d^2}$$

Avec :

→ u_L^2 la variance liée à l'incertitude sur les lectures L_1 et L_0

$$u_L^2 = \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_1} \right)^2 \times u^2(L_1) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_0} \right)^2 \times u^2(L_0) + 2 \times \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_0} \right) \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_1} \right) \times u(L_0, L_1)$$

→ u_c^2 la variance liée à l'incertitude sur les concentrations C_1 et C_0

$$u_c^2 = \left(\frac{\partial C_i}{\partial C_1} \right)^2 \times u^2(C_1) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial C_0} \right)^2 \times u^2(C_0) + 2 \times \left(\frac{\partial C_i}{\partial C_1} \right) \left(\frac{\partial C_i}{\partial C_0} \right) \times u(C_0, C_1)$$

→ u_d^2 la variance liée à l'incertitude sur la lecture L_i

$$u_d^2 = \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_i} \right)^2 \times u^2(L_i) + 2 \times \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_1} \right) \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_i} \right) \times u(L_i, L_1) + 2 \times \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_0} \right) \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_i} \right) \times u(L_i, L_0)$$

6.4.1. Expression de u_L^2

u_L^2 est la variance liée à l'incertitude sur les lectures L_1 et L_0 respectivement de l'étalon au point échelle et du gaz de zéro.

$$u_L^2 = \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_1} \right)^2 \times u^2(L_1) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_0} \right)^2 \times u^2(L_0) + 2 \times \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_0} \right) \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_1} \right) \times u(L_0, L_1)$$

Concernant les covariances : les lectures étant rendues indépendantes par retours à des concentrations voisines de zéro, on peut considérer que la covariance entre L_0 et L_1 est nulle.

$$\text{De ce fait, } u_L^2 = \frac{(C - C_0)^2}{(L_1 - L_0)^4} \times [(L_1 - L_i)^2 \times u_r^2(L_0) + (L_i - L_0)^2 \times u_r^2(L_1)]$$

Comme $C_0=L_0=0$ et $C_1=L_1$, l'équation ci-dessus devient :

$$u_L^2 = \frac{1}{(L_1^2)} \times [(L_1 - L_i)^2 \times u_r^2(L_0) + (L_i^2) \times u_r^2(L_1)]$$

Où :

- Ø u_L^2 est la variance liée à l'incertitude sur les lectures L et L_0 respectivement de l'étalon au point échelle et du gaz de zéro.
- Ø L_1 est la lecture obtenue pour l'étalon au point échelle.
- Ø L_i est la lecture obtenue pour le mélange gazeux à titrer.
- Ø $u_r^2(L_0)$ est la variance de répétabilité d'un appareil de mesure au point zéro.
- Ø $u_r^2(L_1)$ est la variance de répétabilité d'un appareil de mesure au point échelle.

L'incertitude-type est donnée par : $u_L = \sqrt{u_L^2}$

6.4.2. Expression de u_c^2

u_c^2 est la variance liée à l'incertitude sur les concentrations C_1 et C_0 respectivement de l'étalon au point échelle et du gaz de zéro.

$$u_c^2 = \left(\frac{\partial C_i}{\partial C_1} \right)^2 \times u^2(C_1) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial C_0} \right)^2 \times u^2(C_0) + 2 \times \left(\frac{\partial C_i}{\partial C_1} \right) \left(\frac{\partial C_i}{\partial C_0} \right) \times u(C_0, C_1)$$

Concernant les covariances : Etant donné que les deux moyens utilisés pour régler l'appareil de mesure au point zéro et au point échelle sont différents, on peut considérer que la covariance entre C_0 et C_1 est nulle.

$$\text{Soit, } u_c^2 = \frac{1}{(L_1 - L_0)^2} \times [(L_i - L_0)^2 \times u^2(C_1) + (L_1 - L_i)^2 \times u^2(C_0)]$$

Comme $C_0=L_0=0$, l'équation ci-dessus devient :

$$u_c^2 = \frac{1}{(L_1^2)} \times [(L_i^2) \times u^2(C_1) + (L_1 - L_i)^2 \times u^2(C_0)]$$

Où :

- Ø u_c^2 est la variance liée à l'incertitude sur les concentrations C_1 et C_0 respectivement de l'étalon au point échelle et du gaz de zéro.
- Ø L_1 est la lecture obtenue pour l'étalon au point échelle.
- Ø L_i est la lecture obtenue pour le mélange gazeux à titrer.
- Ø $u^2(C_1)$ est la variance sur la concentration de l'étalon au point échelle.
- Ø $u^2(C_0)$ est la variance sur la concentration du gaz de zéro.

L'incertitude-type est donnée par : $u_c = \sqrt{u_c^2}$

6.4.3. Expression de u_d^2

u_d^2 est la variance liée à la répétabilité du couple [appareil de mesure / étalon au point échelle].

$$u_d^2 = \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_i} \right)^2 \times u^2(L_i) + 2 \times \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_1} \right) \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_i} \right) \times u(L_i, L_1) + 2 \times \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_0} \right) \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_i} \right) \times u(L_i, L_0)$$

Concernant les covariances : les lectures étant rendues indépendantes par retours à des concentrations voisines de zéro, on peut considérer que les covariances entre L_i , L_0 et L_1 sont nulles.

$$\text{De ce fait, } u_d^2 = \left(\frac{C_1 - C_0}{L_1 - L_0} \right)^2 \times u_r^2(L_i)$$

Comme $C_0=L_0=0$ et $C_1=L_1$, l'équation ci-dessus devient :

$$u_d^2 = u_r^2(L_i)$$

Où :

- Ø u_d^2 est la variance liée à la répétabilité du couple [appareil de mesure / étalon au point échelle].
- Ø $u_r^2(L_i)$ est la variance de répétabilité du couple [appareil de mesure / étalon au point échelle].

Cependant, lorsque n déterminations de concentrations sont effectuées, il convient de diviser u_d^2 par le nombre de déterminations effectuées, soit :

$$u_d^2 = \frac{1}{n} \times u_r^2(L_i)$$

On considère les mesures comme étant indépendantes, puisqu'on revient à une concentration voisine de zéro entre chaque détermination.

L'incertitude-type est donnée par : $u_d = \sqrt{u_d^2}$

7. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ELARGIE DUE A LA CHAINE D'ETALONNAGE SUR LA CONCENTRATION DES ETALONS DE TRANSFERT 2-3 AU POINT ECHELLE

Dans un souci de clarté, une application numérique a été associée à la procédure. L'exemple numérique du paragraphe 5 a été utilisé pour estimer l'incertitude élargie sur la concentration d'un étalon de transfert 2-3 au point échelle.

7.1. DEMARCHE SUIVIE

La démarche suivie est divisée en 2 étapes qui sont les suivantes :

- ∅ L'estimation de l'incertitude due à la chaîne d'étalonnage sur la concentration de l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle,
- ∅ L'estimation de l'incertitude due à la chaîne d'étalonnage sur la concentration de l'étalon de transfert 2-3 au point échelle.

Chaque étape a été traitée en suivant le logigramme ci-après.

Problématique ? Déterminer l'incertitude sur une concentration

Comment ? Utilisation du référentiel GUM

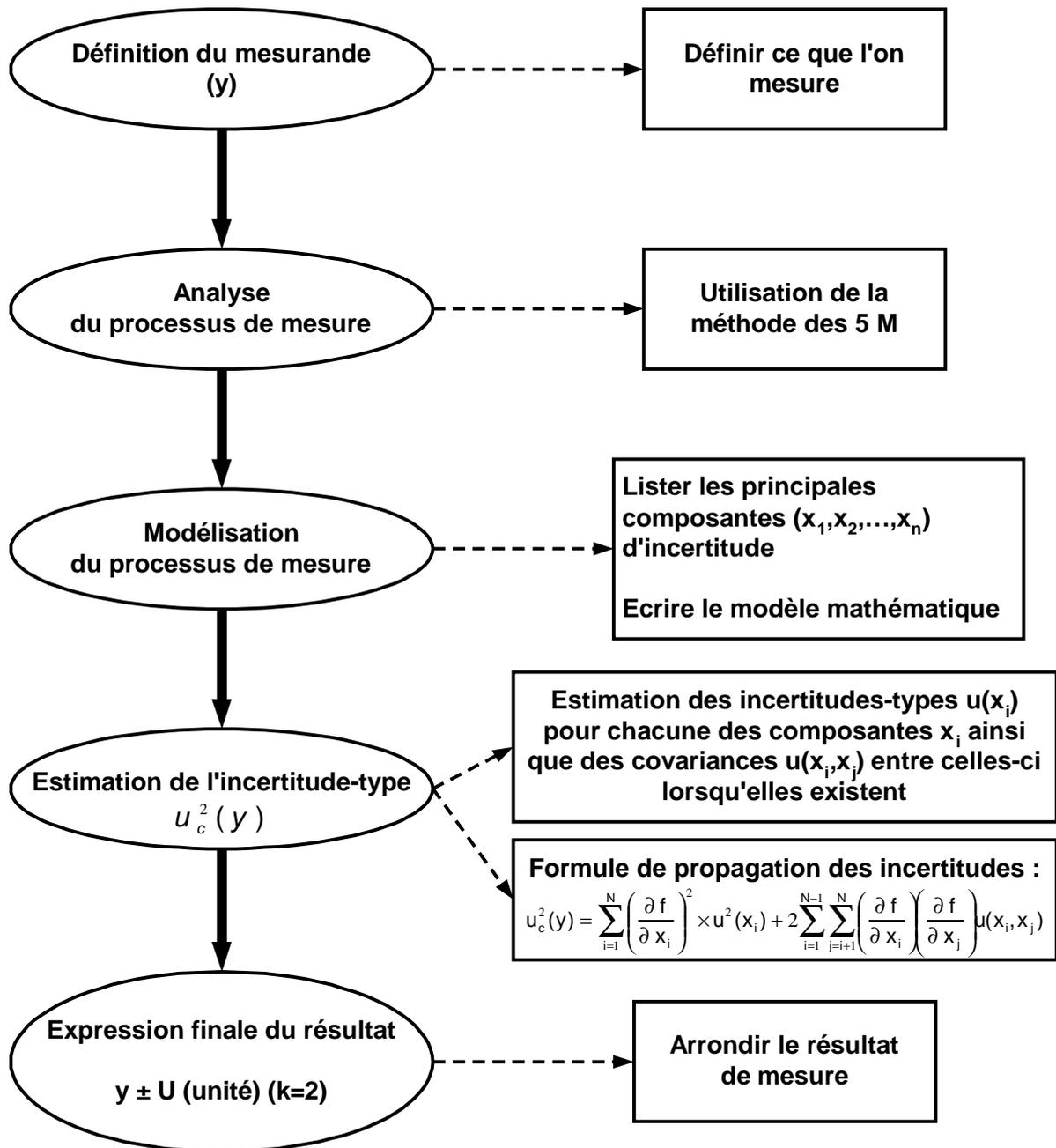


Figure 5 : Démarche suivie pour estimer une incertitude de mesure

7.2. PROCEDURE D'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ELARGIE DUE A LA CHAINE D'ETALONNAGE SUR LA CONCENTRATION MOYENNE DE L'ETALON DE REFERENCE DU NIVEAU 2 AU POINT ECHELLE

Cette étape s'applique aux polluants SO₂, NO/NO_x et CO, mais pas au polluant O₃.

7.2.1. Définition du mesurande

Le mesurande est la concentration moyenne de l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle.

Cette concentration exprimée en 10⁻⁶ mol/mol ou en 10⁻⁹ mol/mol selon le polluant considéré est une moyenne de 2 déterminations.

7.2.2. Méthode des 5 M

La méthode des 5M consiste à analyser le processus de mesure en listant les principales composantes d'incertitude.

Cette méthode a été appliquée dans le cas de la détermination de la concentration moyenne des étalons de référence de niveau 2 au point échelle (cf. figure ci-après).

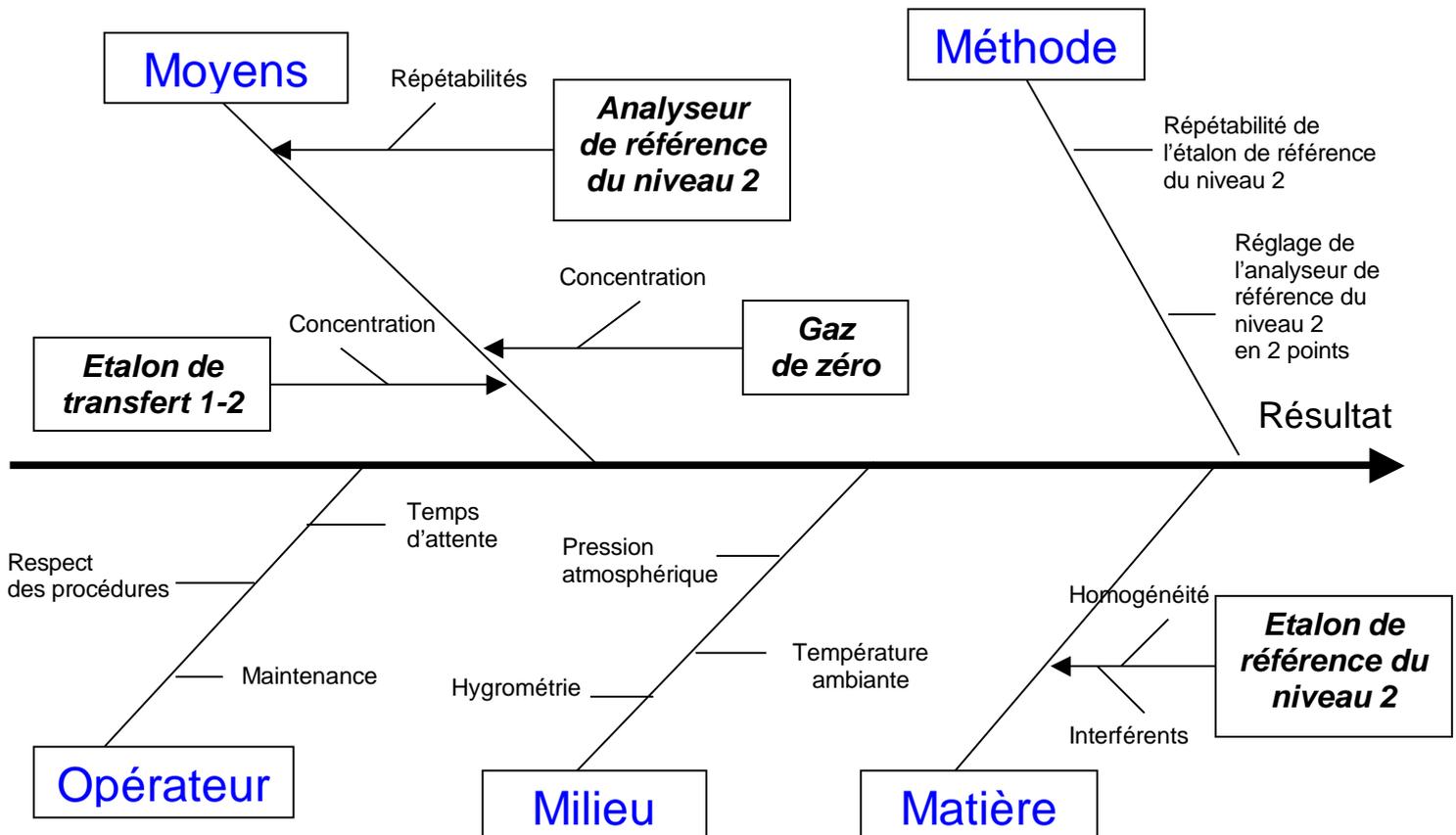


Figure 6 : Application de la méthode des 5M à l'estimation de l'incertitude due à la chaîne d'étalonnage sur la concentration moyenne de l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle

7.2.2.1. Incertitude due aux moyens

a) Etalon de transfert 1-2 au point échelle

∅ Concentration de l'étalon de transfert 1-2 au point échelle.

b) Gaz de zéro

∅ Le gaz de zéro est de l'air comprimé de qualité supérieure ou égale à 99,9995 % : on considère que les concentrations en SO₂, NO/NO_x et CO sont nulles (n'étant pas pour l'instant en mesure de quantifier les concentrations voisines de zéro) : l'incertitude associée sera calculée en utilisant une loi uniforme de demi-étendue 1.10⁻⁹ mol/mol pour le SO₂ et le NO/NO_x et de demi-étendue 0,1.10⁻⁶ mol/mol pour le CO.

c) Analyseur de référence du niveau 2

∅ Répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de transfert 1-2 au point échelle].

∅ Répétabilité au point zéro.

Par contre, on ne tiendra pas compte de la linéarité de l'analyseur de référence du niveau 2, car l'étalon de référence du niveau 2 a une concentration proche de celle de l'étalon de transfert 1-2.

7.2.2.2. Incertitude due à la méthode

La méthode est basée sur le réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 en 2 points (à zéro et au point échelle).

Elle prend en compte la répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de référence du niveau 2 au point échelle].

7.2.2.3. Incertitude due au milieu

Les paramètres dus au milieu pouvant intervenir sur le processus de mesure sont les suivants : la pression atmosphérique, la température ambiante et l'hygrométrie.

Les opérations d'étalonnage étant effectuées dans un milieu climatisé et pendant un temps suffisamment court (une journée maximum), les fluctuations des paramètres environnementaux n'influent pas sur les caractéristiques métrologiques des appareils et sont prises en compte dans la répétabilité des appareils.

7.2.2.4. Incertitude due à la main d'œuvre

L'opérateur a une influence sur le réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 et sur la détermination de la concentration de l'étalon de référence du niveau 2 (minutie, respect des procédures, maintenance...). Cette influence est prise en compte dans la répétabilité du processus de mesure.

7.2.2.5. Incertitude due à la matière

Compte-tenu des systèmes d'épuration utilisés (conformité à la norme AFNOR XP X 43-054 "Qualité de l'air – Air ambiant – Manuel d'instruction sur le calibrage des analyseurs et des échantillonneurs de polluants atmosphériques – Gaz de zéro" de Décembre 1997), les composés présents dans l'air ambiant ne peuvent pas interférer sur les mesures de concentrations.

7.2.3. Modélisation du processus de mesure

7.2.3.1. Détermination du modèle mathématique

Pour effectuer le réglage de l'analyseur de référence du niveau 2, on utilise deux moyens :

- Un gaz de zéro (point zéro),
- L'étalon de transfert 1-2 de concentration connue (point échelle).

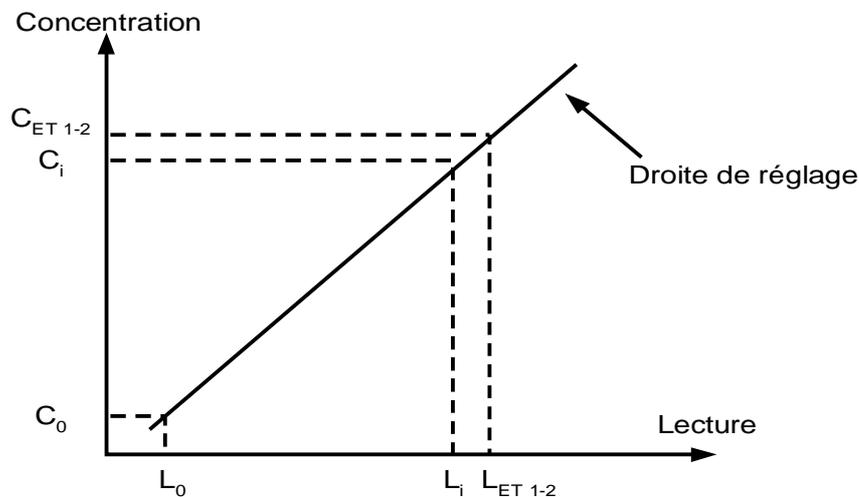


Figure 7 : Réglage de l'analyseur de référence du niveau 2

Puis, le mélange gazeux généré par l'étalon de référence du niveau 2 est injecté 2 fois de suite dans l'analyseur de référence du niveau 2 : on obtient donc 2 valeurs de L_i soit L_a et L_b , à partir desquelles, on calcule la lecture moyenne \bar{L}_{ER2} .

A partir de la lecture moyenne \bar{L}_{ER2} , on détermine la concentration moyenne \bar{C}_{ER2} de l'étalon de référence de niveau 2 au point échelle en utilisant l'équation de la droite de réglage qui est la suivante :

$$\bar{C}_{ER2} = C_0 + \left(\frac{C_{ET1-2} - C_0}{L_{ET1-2} - L_0} \right) \times (\bar{L}_{ER2} - L_0)$$

Où :

- Ø \bar{C}_{ER2} correspond à la concentration moyenne de l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle.
- Ø C_0 est la concentration du gaz de zéro.
- Ø $C_{ET\ 1-2}$ est la concentration de l'étalon de transfert 1-2 au point échelle.
- Ø $L_{ET\ 1-2}$ est la lecture obtenue pour l'étalon de transfert 1-2 au point échelle.
- Ø L_0 est la lecture obtenue pour le gaz de zéro.
- Ø \bar{L}_{ER2} correspond à la lecture moyenne obtenue pour l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle.

En appliquant la méthodologie décrite au paragraphe 6.4., on obtient la variance sur la concentration moyenne de l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle soit :

$$u^2(\bar{C}_{ER2}) = \frac{1}{(L_{ET\ 1-2}^2)} \times \left[(L_{ET\ 1-2} - \bar{L}_{ER2})^2 \times u_r^2(L_0) + (\bar{L}_{ER2}^2) \times u_{r1}^2 \right] + \frac{1}{2} \times u_{r2}^2 \\ + \frac{1}{(L_{ET\ 1-2}^2)} \times \left[(\bar{L}_{ER2}^2) \times u^2(C_{ET\ 1-2}) + (L_{ET\ 1-2} - \bar{L}_{ER2})^2 \times u^2(C_0) \right]$$

Où :

- Ø $u^2(\bar{C}_{ER2})$ est la variance sur la concentration moyenne de l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle.
- Ø $L_{ET\ 1-2}$ est la lecture obtenue pour l'étalon de transfert 1-2 au point échelle.
- Ø \bar{L}_{ER2} correspond à la lecture moyenne obtenue pour l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle.
- Ø $u_r^2(L_0)$ est la variance de répétabilité de l'analyseur de référence du niveau 2 au point zéro.
- Ø u_{r1}^2 est la variance de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de transfert 1-2 au point échelle].
- Ø u_{r2}^2 est la variance de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de référence du niveau 2 au point échelle].
- Ø $u^2(C_{ET\ 1-2})$ est la variance sur la concentration de l'étalon de transfert 1-2 au point échelle.
- Ø $u^2(C_0)$ est la variance sur la concentration du gaz de zéro.

7.2.3.2. Détermination des incertitudes-types de répétabilité

Le niveau 2 estime pour le point échelle:

- Ø l'incertitude-type de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de transfert 1-2] tous les ans (u_{r1}),
- Ø l'incertitude-type de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de référence du niveau 2] tous les ans (u_{r2}).

Le mode opératoire et le traitement des résultats sont décrits dans le paragraphe 6.3.

7.2.3.3. Estimation de l'incertitude élargie due à la chaîne d'étalonnage sur la concentration moyenne de l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle

La concentration moyenne de l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle est obtenue en appliquant la formule ci-après :

$$\bar{C}_{ER2} = \frac{\sum C_i}{2} = \frac{C_a + C_b}{2}$$

L'incertitude élargie due à la chaîne d'étalonnage avec un facteur d'élargissement k égal à 2 est calculée sur la concentration moyenne de l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle en utilisant la formule suivante :

$$U(\bar{C}_{ER2}) = 2 \times \sqrt{u^2(\bar{C}_{ER2})}$$

La démarche est résumée dans le tableau 5 en page suivante.

Tableau 5 : INCERTITUDE DUE A LA CHAINE D'ETALONNAGE SUR LA CONCENTRATION MOYENNE DE L'ETALON DE REFERENCE DU NIVEAU 2 AU POINT ECHELLE

Paramètre	Eléments d'estimation de l'incertitude-type	Incertitude-type sur le paramètre	Coefficient de sensibilité	u_i
Concentration de l'étalon de transfert 1-2 au point d'échelle ($C_{ET\ 1-2}$)	Incertitude-type fournie par le niveau 1	$u(C_{ET\ 1-2})$	$\frac{\bar{L}_{ER2}}{L_{ET\ 1-2}}$	$\frac{\bar{L}_{ER2}}{L_{ET\ 1-2}} \times u(C_{ET\ 1-2})$
Concentration de la bouteille d'air comprimé (C_0)	Postulat posé au §5.2.2.1 Application d'une loi uniforme	$u(C_0) = \frac{a}{\sqrt{3}}$, a étant la demi-étendue	$\frac{L_{ET\ 1-2} - \bar{L}_{ER2}}{L_{ET\ 1-2}}$	$\frac{L_{ET\ 1-2} - \bar{L}_{ER2}}{L_{ET\ 1-2}} \times u(C_0)$
Lecture obtenue pour l'étalon de transfert 1-2 au point d'échelle ($L_{ET\ 1-2}$)	Incertitude-type de répétabilité calculée suivant le §6.3	u_{r1}	$\frac{\bar{L}_{ER2}}{L_{ET\ 1-2}}$	$\frac{\bar{L}_{ER2}}{L_{ET\ 1-2}} \times u_{r1}$
Lecture obtenue pour la bouteille d'air comprimé (L_0)	Incertitude-type de répétabilité calculée suivant le §6.3	$u_r(L_0)$	$\frac{L_{ET\ 1-2} - \bar{L}_{ER2}}{L_{ET\ 1-2}}$	$\frac{L_{ET\ 1-2} - \bar{L}_{ER2}}{L_{ET\ 1-2}} \times u_r(L_0)$
Lecture moyenne obtenue pour l'étalon de référence du niveau 2 (\bar{L}_{ER2})	Incertitude-type de répétabilité calculée suivant le §6.3	u_{r2}	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \times u_{r2}$
INCERTITUDE-TYPE COMPOSEE				$u(\bar{C}_{ER2}) = \sqrt{\sum u_i^2}$
INCERTITUDE ELARGIE				$U(\bar{C}_{ER2}) = k \times u(\bar{C}_{ER2})$ (avec $k=2$)

7.2.4. Application numérique

On applique la formule du § 7.2.3.1. à l'application numérique du §5.2.2.

On pose : $C_a = L_a = 188.10^{-9}$ mol/mol ; $C_b = L_b = 190.10^{-9}$ mol/mol

$$\bar{C}_{ER2} = 189.10^{-9} \text{ mol/mol}$$

$$L_{ET1-2} = 194.10^{-9} \text{ mol/mol}$$

$$u_{r1}^2 = 0,90.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u_r^2(L_0) = (0,5)^2 = 0,25.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u^2(C_{ET1-2}) = (1,7/2)^2 = 0,73.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u^2(C_0) = 1^2/3 = 0,33.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u_{r2}^2 = 2,10.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

On obtient après calcul : $U(\bar{C}_{ER2}) = 3,3.10^{-9}$ mol/mol

Par conséquent, $\bar{C}_{ER2} = (189,0 \pm 3,3).10^{-9}$ mol/mol

7.3. PROCEDURE D'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ELARGIE DUE A LA CHAINE D'ETALONNAGE SUR LA CONCENTRATION MOYENNE DES ETALONS DE TRANSFERT 2-3 AU POINT ECHELLE

Cette étape s'applique aux polluants SO₂, NO/NO_x, CO et O₃.

7.3.1. Définition du mesurande

Le mesurande est la concentration moyenne des étalons de transfert 2-3 au point échelle.

Cette concentration exprimée en 10^{-6} mol/mol ou en 10^{-9} mol/mol selon le polluant considéré est une moyenne de 2 déterminations.

7.3.2. Méthode des 5 M

La méthode des 5M consiste à analyser le processus de mesure en listant les principales composantes d'incertitude.

Cette méthode a été appliquée dans le cas de la détermination de la concentration moyenne des étalons de référence de niveau 2 au point échelle (cf figure ci-après).

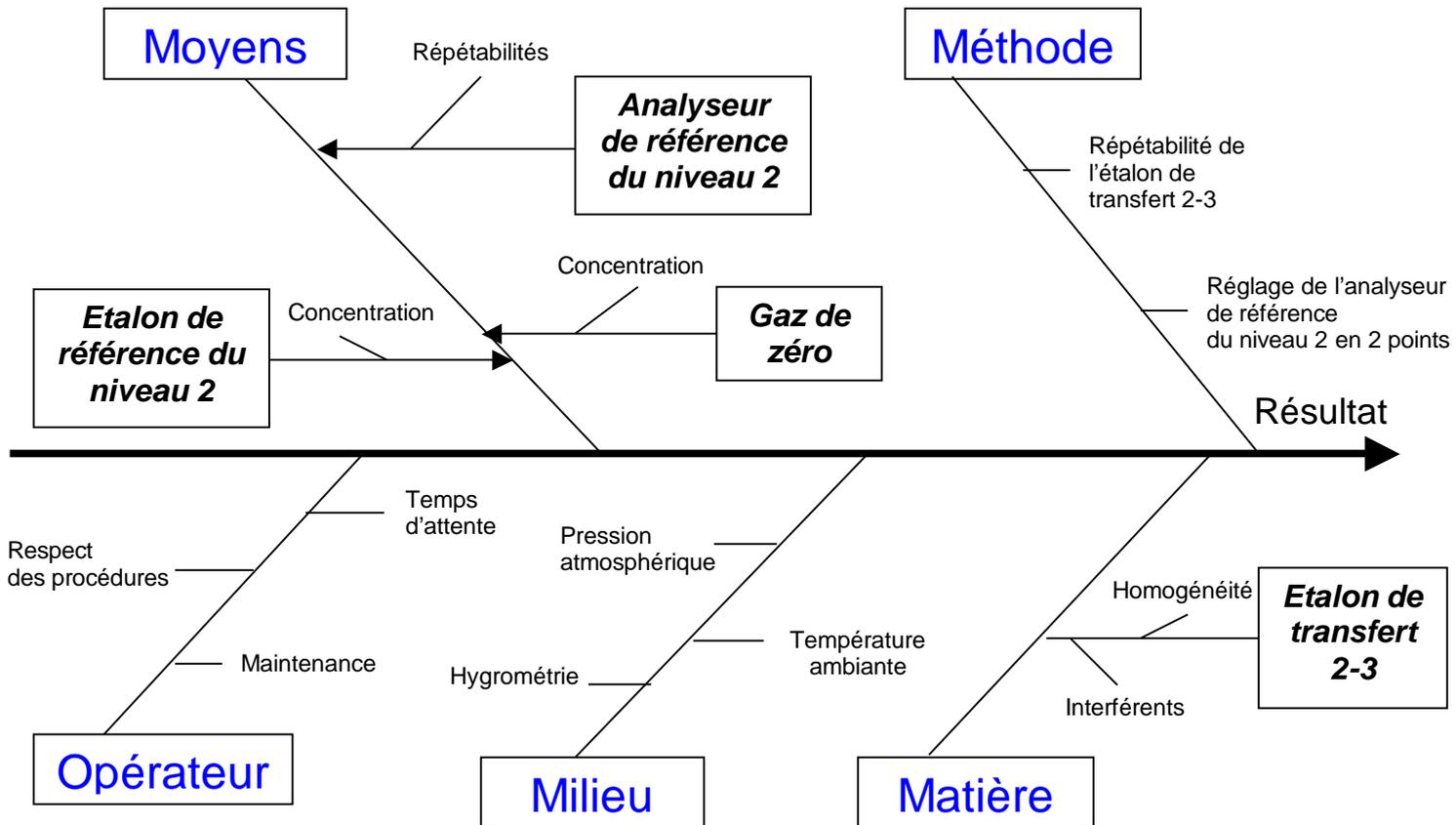


Figure 8 : Application de la méthode des 5M à l'estimation de l'incertitude due à la chaîne d'étalonnage sur la concentration moyenne de l'étalon de transfert 2-3 au point échelle

7.3.2.1. Incertitude due aux moyens

a) Etalon de référence du niveau 2 au point échelle

∅ Concentration de l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle.

b) Gaz de zéro

∅ Le gaz de zéro est de l'air comprimé de qualité supérieure ou égale à 99,9995 % : on considère que les concentrations en SO₂, NO/NO_x, CO et O₃ sont nulles (n'étant pas pour l'instant en mesure de quantifier les concentrations voisines de zéro) : l'incertitude associée sera calculée en utilisant une loi uniforme de demi-étendue 1.10⁻⁹ mol/mol pour le SO₂, le NO/NO_x et l'O₃ et de demi-étendue 0,1.10⁻⁶ mol/mol pour le CO.

c) Analyseur de référence du niveau 2

- Ø Répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de référence du niveau 2 au point échelle].
- Ø Répétabilité au point zéro.

Par contre, on ne tiendra pas compte de la linéarité de l'analyseur de référence du niveau 2, car les étalons de transfert 2-3 testés ont une concentration proche de celle de l'étalon de référence du niveau 2.

7.3.2.2. Incertitude due à la méthode

La méthode est basée sur le réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 en 2 points (à zéro et au point échelle).

Elle prend en compte la répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de référence de transfert 2-3 au point échelle].

7.3.2.3. Incertitude due au milieu

Les paramètres dus au milieu pouvant intervenir sur le processus de mesure sont les suivants : la pression atmosphérique, la température ambiante et l'hygrométrie.

Les opérations d'étalonnage étant effectuées dans un milieu climatisé et pendant un temps suffisamment court (une journée maximum), les fluctuations des paramètres environnementaux n'influent pas sur les caractéristiques métrologiques des appareils et sont prises en compte dans la répétabilité des appareils.

7.3.2.4. Incertitude due à la main d'œuvre

L'opérateur a une influence sur le réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 et sur la détermination de la concentration de l'étalon de référence du niveau 2 (minutie, respect des procédures, maintenance...). Cette influence est prise en compte dans la répétabilité du processus de mesure.

7.3.2.5. Incertitude due à la matière

Compte-tenu des systèmes d'épuration utilisés (conformité à la norme AFNOR XP X 43-054 "Qualité de l'air – Air ambiant – Manuel d'instruction sur le calibrage des analyseurs et des échantillonneurs de polluants atmosphériques – Gaz de zéro" de Décembre 1997), les composés présents dans l'air ambiant ne peuvent pas interférer sur les mesures de concentrations.

7.3.3. Modélisation du processus de mesure

7.3.3.1. Détermination du modèle mathématique

Pour effectuer le réglage de l'analyseur de référence du niveau 2, on utilise deux moyens :

- Un gaz de zéro (point zéro),
- L'étalon de référence du niveau 2 de concentration connue (point échelle).

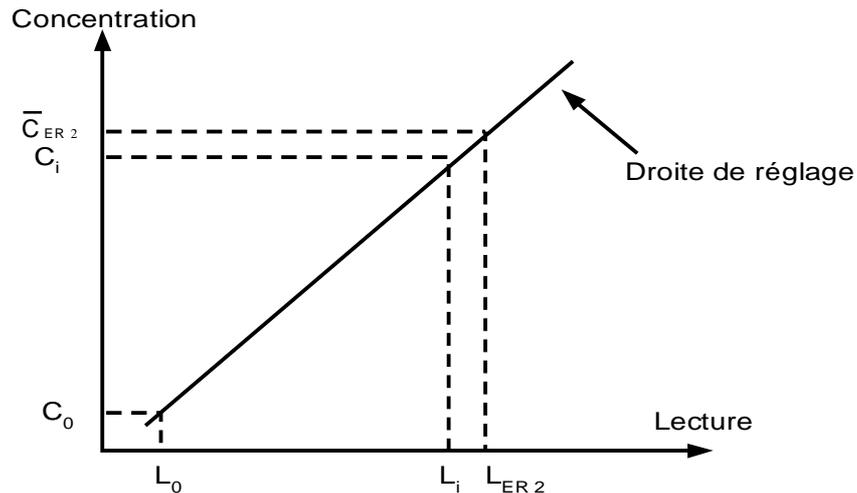


Figure 9 : Réglage de l'analyseur de référence du niveau 2

Puis, le mélange gazeux généré par l'étalon de transfert 2-3 est injecté 2 fois de suite dans l'analyseur de référence du niveau 2 : on obtient donc 2 valeurs de L_i soit L_a et L_b à partir desquelles, on calcule la lecture moyenne $\bar{L}_{ET\ 2-3}$.

A partir de la lecture moyenne $\bar{L}_{ET\ 2-3}$, on détermine la concentration moyenne $\bar{C}_{ET\ 2-3}$ de l'étalon de transfert 2-3 au point échelle en utilisant l'équation de la droite de réglage qui est la suivante :

$$\bar{C}_{ET\ 2-3} = C_0 + \left(\frac{\bar{C}_{ER\ 2} - C_0}{L_{ER\ 2} - L_0} \right) \times (\bar{L}_{ET\ 2-3} - L_0)$$

Où :

- Ø $\bar{C}_{ET\ 2-3}$ correspond à la concentration moyenne de l'étalon de transfert 2-3 au point échelle.
- Ø C_0 est la concentration du gaz de zéro.
- Ø $\bar{C}_{ER\ 2}$ est la concentration moyenne de l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle.
- Ø $L_{ER\ 2}$ est la lecture obtenue pour l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle.
- Ø L_0 est la lecture obtenue pour le gaz de zéro.
- Ø $\bar{L}_{ET\ 2-3}$ correspond à la lecture moyenne obtenue pour l'étalon de transfert 2-3 au point échelle.

En appliquant la méthodologie décrite au paragraphe 6.4., on obtient la variance sur la concentration moyenne de l'étalon de transfert 2-3 au point échelle :

$$u^2(\bar{C}_{ET\ 2-3}) = \frac{1}{(L_{ER\ 2}^2)} \times \left[(L_{ER\ 2} - \bar{L}_{ET\ 2-3})^2 \times u_r^2(L_0) + (\bar{L}_{ET\ 2-3}^2) \times u_{r2}^2 \right] + \frac{1}{2} \times u_{r3}^2 \\ + \frac{1}{(L_{ER\ 2}^2)} \times \left[(\bar{L}_{ET\ 2-3}^2) \times u^2(\bar{C}_{ER\ 2}) + (L_{ER\ 2} - \bar{L}_{ET\ 2-3})^2 \times u^2(C_0) \right]$$

Où :

- ∅ $u^2(\bar{C}_{ET\ 2-3})$ est la variance sur la concentration moyenne de l'étalon de transfert 2-3 au point échelle.
- ∅ $L_{ER\ 2}$ est la lecture obtenue pour l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle.
- ∅ $\bar{L}_{ET\ 2-3}$ correspond à la lecture moyenne obtenue pour l'étalon de transfert 2-3 au point échelle.
- ∅ $u_r^2(L_0)$ est la variance de répétabilité de l'analyseur de référence du niveau 2 au point zéro.
- ∅ u_{r2}^2 est la variance de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de référence du niveau 2 au point échelle].
- ∅ u_{r3}^2 est la variance de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de transfert 2-3 au point échelle].
- ∅ $u^2(\bar{C}_{ER\ 2})$ est la variance sur la concentration moyenne de l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle.
- ∅ $u^2(C_0)$ est la variance sur la concentration du gaz de zéro.

7.3.3.2. Détermination des incertitudes-types de répétabilité

Le niveau 2 estime pour le point échelle:

- ∅ l'incertitude-type de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de référence du niveau 2] tous les ans (u_{r2}),
- ∅ l'incertitude-type de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de transfert 2-3] tous les ans par type d'étalon de transfert 2-3 (u_{r3}).

Lorsque l'étalon de transfert 2-3 est une bouteille basse concentration, le niveau 2 prendra comme incertitude-type de répétabilité, l'incertitude u_{r1} estimée au paragraphe 7.2.3.2.

Le mode opératoire et le traitement des résultats sont décrits dans le paragraphe 6.3.

7.3.3.3. Estimation de l'incertitude élargie due à la chaîne d'étalonnage sur la concentration moyenne de l'étalon de transfert 2-3 au point échelle

La concentration moyenne de l'étalon de transfert 2-3 au point échelle est obtenue en appliquant la formule ci-après :

$$\bar{C}_{ET\ 2-3} = \frac{\sum C_i}{2} = \frac{C_a + C_b}{2}$$

L'incertitude élargie due à la chaîne d'étalonnage avec un facteur d'élargissement k égal à 2 est calculée sur la concentration moyenne de l'étalon de transfert 2-3 au point échelle en utilisant la formule suivante :

$$U(\bar{C}_{ET\ 2-3}) = 2 \times \sqrt{u^2(\bar{C}_{ET\ 2-3})}$$

La démarche est résumée dans le tableau 6 en page suivante.

Tableau 6 : INCERTITUDE DUE A LA CHAINE D'ETALONNAGE SUR LA CONCENTRATION MOYENNE DES ETALONS DE TRANSFERT 2-3 AU POINT ECHELLE

Paramètre	Eléments d'estimation de l'incertitude-type	Incertitude-type sur le paramètre	Coefficient de sensibilité	u_i
Concentration de l'étalon de référence du niveau 2 au point d'échelle (\bar{C}_{ER2})	Incertitude-type fournie par le niveau 2	$u(\bar{C}_{ER2})$	$\frac{\bar{L}_{ET2-3}}{L_{ER2}}$	$\frac{\bar{L}_{ET2-3}}{L_{ER2}} \times u(\bar{C}_{ER2})$
Concentration de la bouteille d'air comprimé (C_0)	Postulat posé au §5.2.3.1 Application d'une loi uniforme	$u(C_0) = \frac{a}{\sqrt{3}}$, a étant la demi-étendue	$\frac{L_{ER2} - \bar{L}_{ET2-3}}{L_{ER2}}$	$\frac{L_{ER2} - \bar{L}_{ET2-3}}{L_{ER2}} \times u(C_0)$
Lecture obtenue pour l'étalon de référence du niveau 2 au point d'échelle (L_{ER2})	Incertitude-type de répétabilité calculée suivant le §6.3	u_{r2}	$\frac{\bar{L}_{ET2-3}}{L_{ER2}}$	$\frac{\bar{L}_{ET2-3}}{L_{ER2}} \times u_{r2}$
Lecture obtenue pour la bouteille d'air comprimé (L_0)	Incertitude-type de répétabilité calculée suivant le §6.3	$u_r(L_0)$	$\frac{L_{ER2} - \bar{L}_{ET2-3}}{L_{ER2}}$	$\frac{L_{ER2} - \bar{L}_{ET2-3}}{L_{ER2}} \times u_r(L_0)$
Lecture moyenne obtenue pour l'étalon de transfert 2-3 (\bar{L}_{ET2-3})	Incertitude-type de répétabilité calculée suivant le §6.3	u_{r3}	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \times u_{r3}$
INCERTITUDE-TYPE COMPOSEE				$u(\bar{C}_{ET2-3}) = \sqrt{\sum u_i^2}$
INCERTITUDE ELARGIE				$U(\bar{C}_{ET2-3}) = k \times u(\bar{C}_{ET2-3})$ (avec $k=2$)

7.3.4. Application numérique

On applique la formule du § 7.3.3.1. à l'application numérique du § 5.2.3.

On pose : $C_a = L_a = 181.10^{-9} \text{ mol/mol}$; $C_b = L_b = 179.10^{-9} \text{ mol/mol}$

$$\bar{L}_{\text{ET}2-3} = 180.10^{-9} \text{ mol/mol}$$

$$L_{\text{ER}2} = 189.10^{-9} \text{ mol/mol}$$

$$u_{r2}^2 = 2,10.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u_r^2(L_0) = 0,25.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u^2(\bar{C}_{\text{ER}2}) = 2,62.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u^2(C_0) = 0,33.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u_{r3}^2 = 0,99.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

On obtient après calcul : $U(\bar{C}_{\text{ET}2-3}) = 4,5.10^{-9} \text{ mol/mol}$

Par conséquent, $\bar{C}_{\text{ET}2-3} = (180,0 \pm 4,5) .10^{-9} \text{ mol/mol}$