



Séminaire technique LCSQA - AASQA

**Comparaison de deux approches
d'estimation des incertitudes de mesure :**

- **budget d'incertitude**
- **essais inter-laboratoires sur site**

Application à la mesure du SO₂ et NO_x à l'émission

Comparaison de deux techniques d'évaluation de l'incertitude de mesures

Auteurs

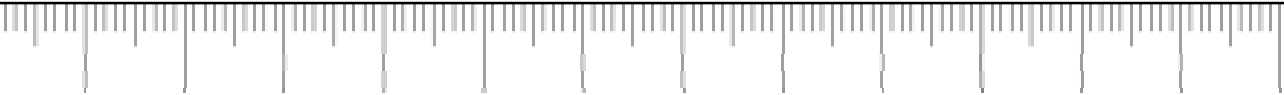
- Jean Poulleau, INERIS, BP 2, 60550 Verneuil en Halatte, France
- Cécile Raventos, INERIS, BP 2, 60550 Verneuil en Halatte, France
- Frans Blank, KEMA NV, PO Box 9035, 6800 Arnhem, Netherlands
- Lukas Emmenegger, EMPA, Ueberlandstrasse 129, CH-8600 Dübendorf, Switzerland
- Richard Gould, Environment Agency, Cameron House, White Cross, Lancaster LA1 4XQ, United Kingdom
- Hakan Kassman, SwedPower, PO Box 1046, 611 29, Nyköping, Sweden
- Emile Pilage, KEMA NV, PO Box 9035, 6800 Arnhem, Netherlands
- Serge Reynaud, CETIAT, 25 av. des Arts, 69603 Villeurbanne, France
- Joern Rokkjaer, AEA Technology, Abingdon Oxfords Ox14 3DE, United Kingdom
- Michael Waeber, TUV Süddeutschland, Westendstr. 199, 80686 München, Germany

Les exigences de l'ISO EN 17025

- identifier toutes les composantes de l'incertitude liées à la mise en œuvre de la méthode
- réaliser une estimation de l'incertitude globale de mesure associée aux résultats de mesurage

Deux approches

- Evaluation systématique des facteurs qui influencent le résultat et leur incertitude associée sur la base d'un savoir théorique et d'une expérience pratique
 - Procédures adéquates : NF EN ISO 14956 et GUM
- Comparaison inter-laboratoires
 - Procédures adéquate : ISO 5725-2

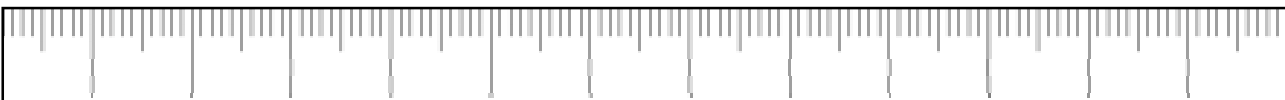


Première approche: budget d'incertitude (GUM - EN ISO 14956)

Les méthodes normalisées de référence du CEN :

- identifient les caractéristiques de la méthode à considérer
 - fournissent une valeur limite d'incertitude associée à chacune de ces caractéristiques
- ainsi qu'une valeur limite pour l'incertitude globale de mesurage

Le GUM donne des outils pour estimer les composantes de l'incertitude et la procédure de combinaison permettant d'accéder à l'incertitude globale



Seconde approche : essais inter-laboratoires

L'approche essai terrain conduit à déterminer la fidélité de la méthode caractérisée par un écart-type ou un intervalle de confiance de répétabilité et de reproductibilité. ==> voir ISO 5725-2

Deux exemples sont tirés de l'expérience du CEN TC264 GT16 avec :

- une méthode manuelle de référence pour SO₂ (prEN 14791)
- une méthode de référence automatique pour NO_x (prEN 14792)

Méthode de mesure de NO_x : prEN 14792

La norme européenne décrit une méthode de référence pour échantillonner et mesurer les oxydes d'azote (NO_x) à l'émission par analyse selon le principe de la chimiluminescence.

Y sont indiquées :

- la liste des caractéristiques à prendre en considération
- valeurs limites fixées relatives à l'incertitude associée.

Quatre configurations de prélèvement et traitement des échantillons ont été retenues et considérées comme équivalentes dans certaines limites fixées par la norme.

Caractéristiques de la méthode et spécifications

Performance characteristics	Lab. test	Field test	Performance criterion	Characteristics to be included in the uncertainty budget
Response time	X	X	≤ 200 s	
Detection limit	X		$\leq \pm 2,0$ % of the range	
Lack of fit	X		$\leq \pm 2,0$ % of the range	X
Zero drift	X		$\leq \pm 2,0$ % of the range/24 h	X
Span drift	X		$\leq \pm 2,0$ % of the range/24 h	X
Sensitivity to atmospheric pressure	X		$\leq \pm 3,0$ % of the range/ 2 kPa	X
Sensitivity to sample volume flow or sample pressure	X			X
Sensitivity to ambient temperature	X		$\leq \pm 3,0$ % of the range/10 K	X
Sensitivity to electric voltage	X		$\leq \pm 2,0$ % of the range/10V	X
Interferents	X		Total $\leq \pm 4,0$ % of the range	X
Converter efficiency	X		$\geq 95,0$ %	X
Losses and leakage in the sampling line and conditioning system		X	$\leq \pm 2,0$ % of the measured value	X
Standard deviation of repeatability in laboratory at zero	X		$\leq \pm 1,0$ % of the range	X
Standard deviation of repeatability in laboratory at span level	X		$\leq \pm 2,0$ % of the range	X
Overall uncertainty			$\leq 10,0$ % at the ELV	

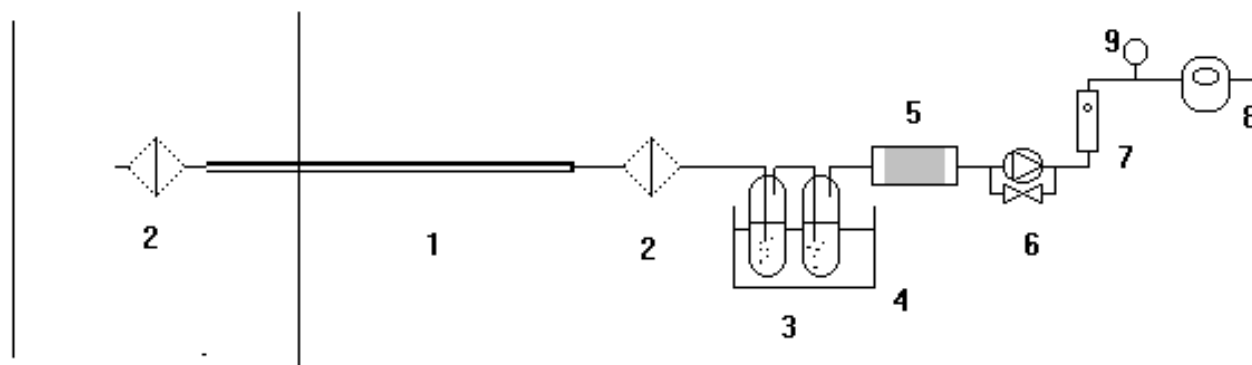
INERIS

Domaine de variation des facteurs d'influence et interférents

Performance characteristics	Variations range on site
Atmospheric pressure	± 2 kPa
Sample volume flow variation	In accordance with the manufacturer's recommendations
Ambient temperature	± 15 °C
Electric voltage at span level	230 V $\pm$ 20V
CO ₂	15 % volume
NH ₃	20 mg/m ³
H ₂ O ^a	20 % volume

Méthode pour SO₂ selon prEN 14791

Il s'agit d'une méthode de référence manuelle.

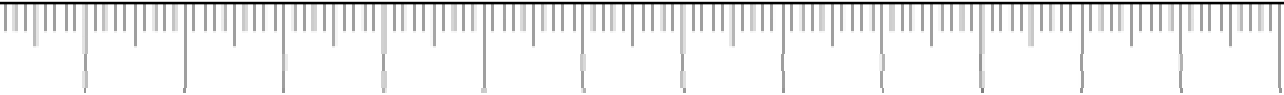


Analyse:

- Chromatographie d'échange d'ions
- Titration utilisant la méthode au Thorin.

Caractéristiques de la méthode et spécifications

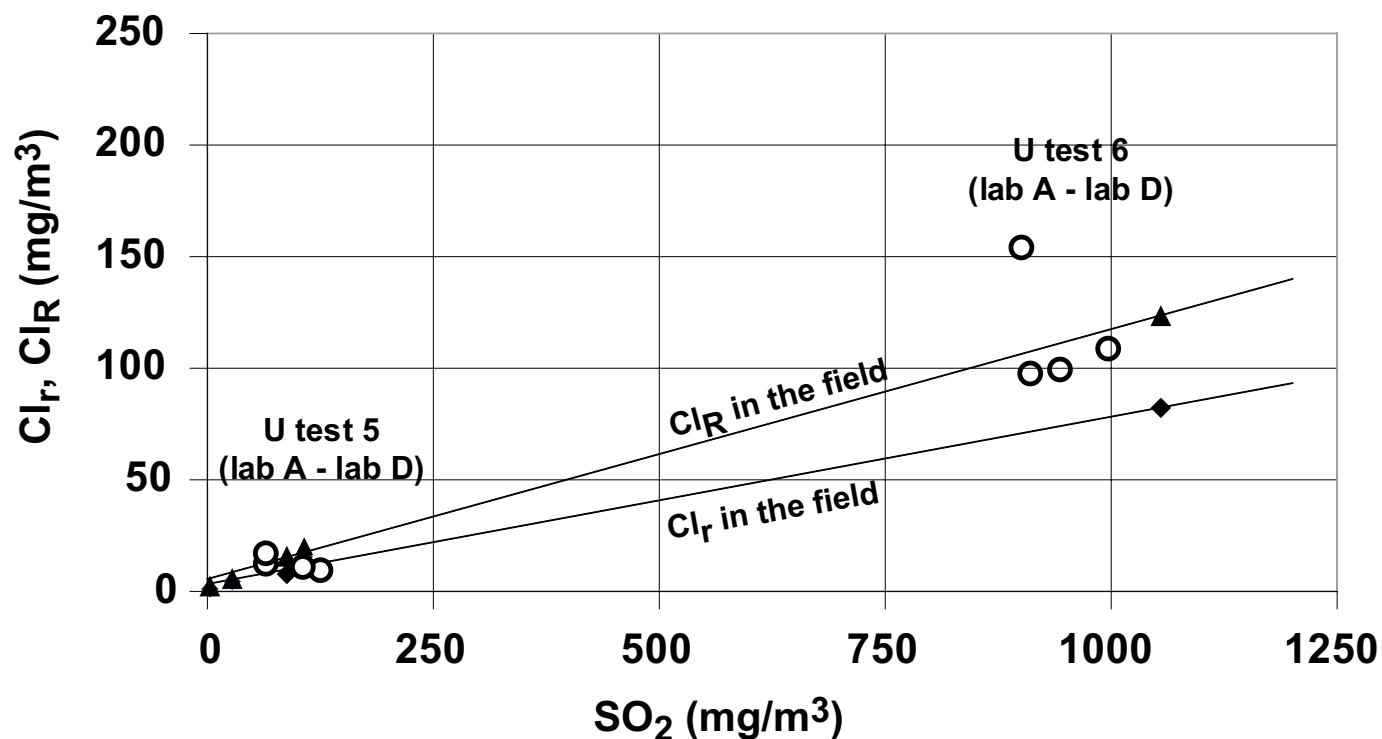
Performance characteristic	Performance criterion
Volume of the absorption solution	$\leq \pm 1 \%$ of the volume of solution
Volume gas meter: uncertainty of sample volume ⁽²⁾ uncertainty of temperature ⁽²⁾ uncertainty of absolute pressure ⁽²⁾	$\leq \pm 2 \%$ of the volume of gas sampling ⁽¹⁾ $\leq \pm 2,5 \text{ K}$ ⁽¹⁾ $\leq \pm 1 \%$ of the absolute pressure ⁽¹⁾
Absorption efficiency ⁽³⁾	$> 95\%$
Leak in the sampling line	$\leq 2\%$ of the nominal flow rate
Value of the field blank	$\leq 10 \%$ of VLE
Standard deviation of repeatability of analysis	$\leq 7 \%$
Overall uncertainty at the limit value	$\leq 20 \%$



Evaluation de la méthode sur site

- La méthode a été évaluée lors de six campagnes sur:
 - des incinérateurs,
 - des installations de co-incinération
 - des grandes installations de combustion
- Au moins quatre équipes, mettant en œuvre des mesures parallèles ont pris part à chacune de ces campagnes
- Les écart-types et intervalles de confiance de répétabilité et reproductibilité sur site ont été calculés selon l'ISO5725-2

Comparaison entre les deux approches pour SO_2



Les droites de regression ont été obtenues à partir des 6 essais sur site

Les ronds correspondent aux budgets d'incertitudes établis par les participants aux campagnes 5 et 6

Comparaison entre budget d'incertitude et l'approche terrain pour SO₂

Assez bon accord entre les deux approches.

La raison : la principale composante de l'incertitude est l'incertitude d'analyse, laquelle a été estimée à partir d'essais inter-laboratoires analytiques

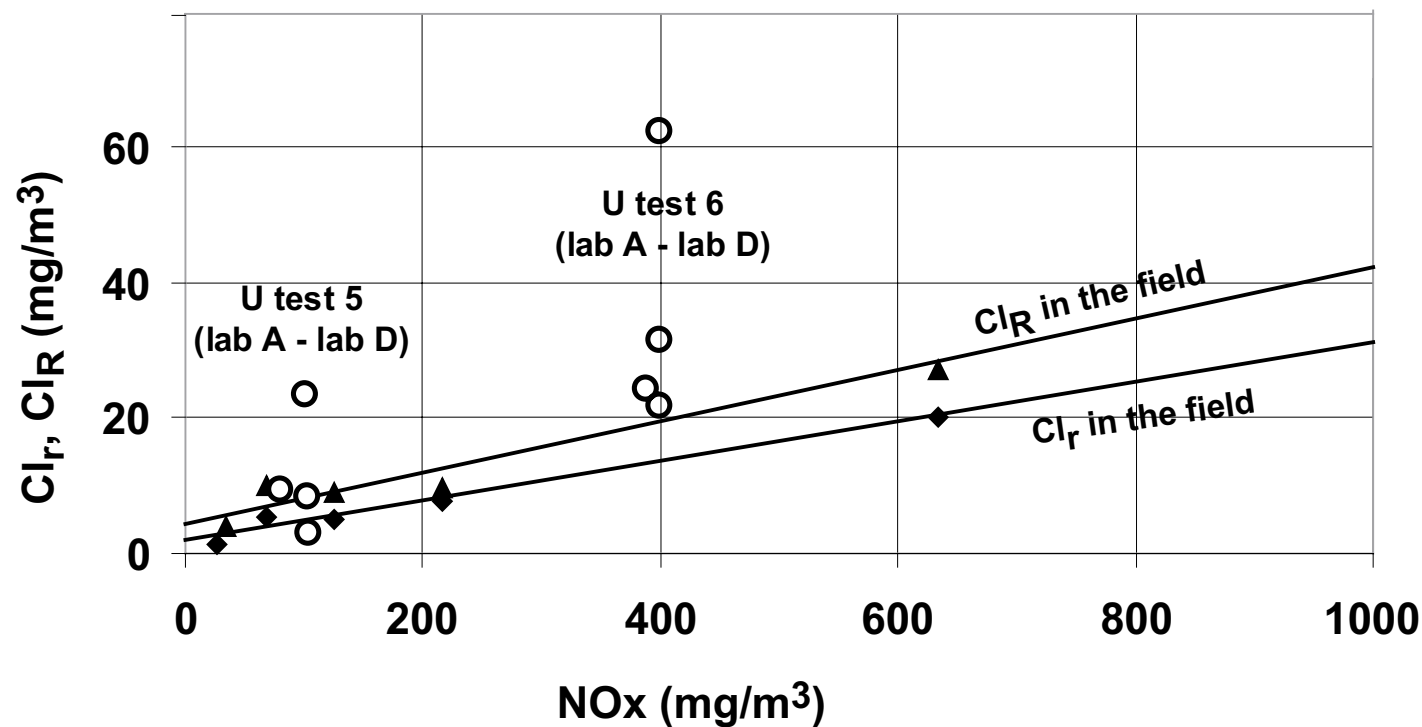
Toutes les autres composantes ont un effet mineur, facilement estimable à partir des contrôles métrologiques (température, volume, temps)

Comparaison entre 2 approches pour SO₂

Contribution de chaque caractéristique à l'incertitude globale (campagne n°6).

	Lab A	Lab B	Lab C	Lab D
Uncertainty components	Relative standard uncertainties			
Volume of solution	0.46%	0.46%	0.06%	0.46%
Analyse	8.00%	5.00%	5.00%	5.00%
Volume of gas sampling	2.62%	1.81%	1.37%	1.37%
Temperature at gas volume meter	0.50%	0.21%	0.60%	0.59%
Relative pressure at gas volume meter	0.01%	0.00%	0.04%	0.04%
Atmospheric Pressure	0.07%	0.14%	0.08%	0.26%
Studied concentration (mg/m ³ at 11% O ₂)	900	1000	944	911
Field blank (mg SO ₂ /m ³ at 11% O ₂)	0.3	2.0	0.2	1.5
Overall uncertainty: U(C _m) %	16.9	10.7	10.5	10.5
Overall uncertainty: U(C _{m,fb,corr}) %	17.0	10.9	10.5	10.7
Overall uncertainty: U(C _{m,fb,corr}) mg/m ³	153.0	109.0	99.1	97.5

Comparaison entre les deux approches pour NO_x



Les droites de regression ont été obtenues à partir des 6 essais sur site

Les ronds correspondent aux budgets d'incertitudes établis par les participants des campagnes 5 et 6

Comparaison entre les 2 approches pour NO_x

L'incertitude globale déterminée par budget peut conduire à des valeurs 1 à 3 fois celles obtenues sur le terrain.

- La principale raison: les valeurs des caractéristiques utilisées par l'opérateur pour construire son budget d'incertitude ne sont pas connues avec suffisamment d'exactitude au niveau de concentration considéré.
- Par ailleurs l'opérateur ne connaît pas toujours quel est le domaine de variation des facteurs d'influence sur site ==> utilisation d'un domaine de variation par défaut qui maximalise la contribution

Problème de l'information fournie par le laboratoire de test

Exemple de l'essai de linéarité

C_{ref} [ppm]	C_{mes} [ppm]	$C_{ref} - C_{mes}$ [ppm]	$C_{ref} - C_{mes} / C_{ref} * 100$ [%]	$C_{ref} - C_{mes} / 1000 * 100$ [%]
200	197	3	1.5	0.3
400	410	-10	-2.5	-1.0
600	615	-15	-2.5	-1.5
800	795	5	0.6	0.5
1000	1000	0	0.0	0.0

C_{ref} : concentration de reference gas supplied to the instrument

C_{mes} : concentration mesurée par l'instrument calibré à 1000 ppm

Influence du niveau d'information fourni par le laboratoire de test, sachant que le budget est établi à 200 ppm

- 1^{ère} hypothèse : l'utilisateur sait que l'analyseur est conforme → écart de linéarité < 2% de la gamme = 20ppm → $u_c = 20/\sqrt{3}$
- 2^{de} hypothèse : l'utilisateur sait que le maximum d'écart de linéarité sur la gamme est de 1,5% soit 15ppm → $u_c = 15/\sqrt{3}$
- 3^{ème} hypothèse : l'utilisateur sait que l'écart de linéarité est de 3ppm à 200 ppm → $u_c = 3/\sqrt{3}$

Comparaison entre 2 approches pour NO_x

Contribution de chaque caractéristique à l'incertitude globale (campagne n°6).

	Lab A	Lab B	Lab C	Lab D
Uncertainty components	Variance			
Lack of fit	5.33	0.33	0.06	0.08
Zero drift	0.00	0.00	0.00	0.00
Span drift	3.00	0.33	0.02	0.96
Sensitivity to sample flow rate	5.33	0.01	0.00	0.00
Sensitivity to atmospheric pressure	0.85	0.00	0.00	1.92
Sensitivity to ambient temperature	3.00	0.48		0.21
Sensitivity to electric voltage	1.92	0.08	0.02	0.00
Interferent NH ₃	0.19	0.00	0.08	0.01
Interferent CO ₂	0.00	0.00	0.16	0.03
Standard deviation of repeatability of measurement	4.00	0.25	0.04	0.36
Calibration gas	0.06	0.15	0.00	0.00
Converter efficiency	0.58	0.73	0.58	1.21
Drift between 2 controls	0.33	0.48	0.33	0.96
Standard deviation of repeatability of converter efficiency	0.25	0.25	0.25	0.25
Studied concentration of NO _x (ppm at O ₂ ref)	48.7	39.0	51.6	50.2
Studied concentration of NO _x (mg/m ³ at O ₂ ref)	100.0	80.1	106.0	103
Overall uncertainty: U(CNO _x ,mg/m ³)	23.4	9.5	3.0	8.3
Overall uncertainty: U(C _{NO_x,ppm}) %	23.40	7.60	3.20	8.6

Problème de l'information fournie par le laboratoire de test

Problème des essais réalisés à des concentrations très différentes de celle où est réalisé le calcul

exemple : essais faits à 100 ppb calcul d'incertitude fait à 10 ppb

Extrapolation linéaire ?

- Dérive de sensibilité de 2%rel/semaine à 100 ppb.
==> à 10 ppb: dérive de 0,2 ppb/semaine?
- Facteur de sensibilité à un interférent : 3ppb/ppb réalisé à 100 ppb
==> à 10 ppb : 0.3 ppb/ppb ou 3 ppb/ppb ou valeur intermédiaire?

==> nécessité de disposer de caractéristiques déterminées à des concentrations voisines de celle étudiée.

Conclusions

L'établissement d'un budget d'incertitude est très utile pour identifier les composantes principales de l'incertitude

==> cibler des actions d'amélioration métrologiques

Mais **nécessité** de disposer de:

- personnel entraîné à l'établissement et l'interprétation des calculs d'incertitude
- d'informations pertinentes et suffisantes sur les caractéristiques
- connaissance du domaine de variation des facteurs d'influence sur site (temp, H₂O, tension V...)

Conseil: nécessité impérieuse de conforter les résultats de calcul des budgets d'incertitudes par des exercices inter-laboratoires