

- Incertitude sur l'étalon de transfert 2 vers 3 (Niveau 2)
- Incertitude sur la mesure quart horaire (Niveau 3)
- Incertitude sur une valeur moyenne 8 heures ozone
- Respecte-t-on les exigences de qualité des données demandées par les directives?

# Chaîne de raccordement

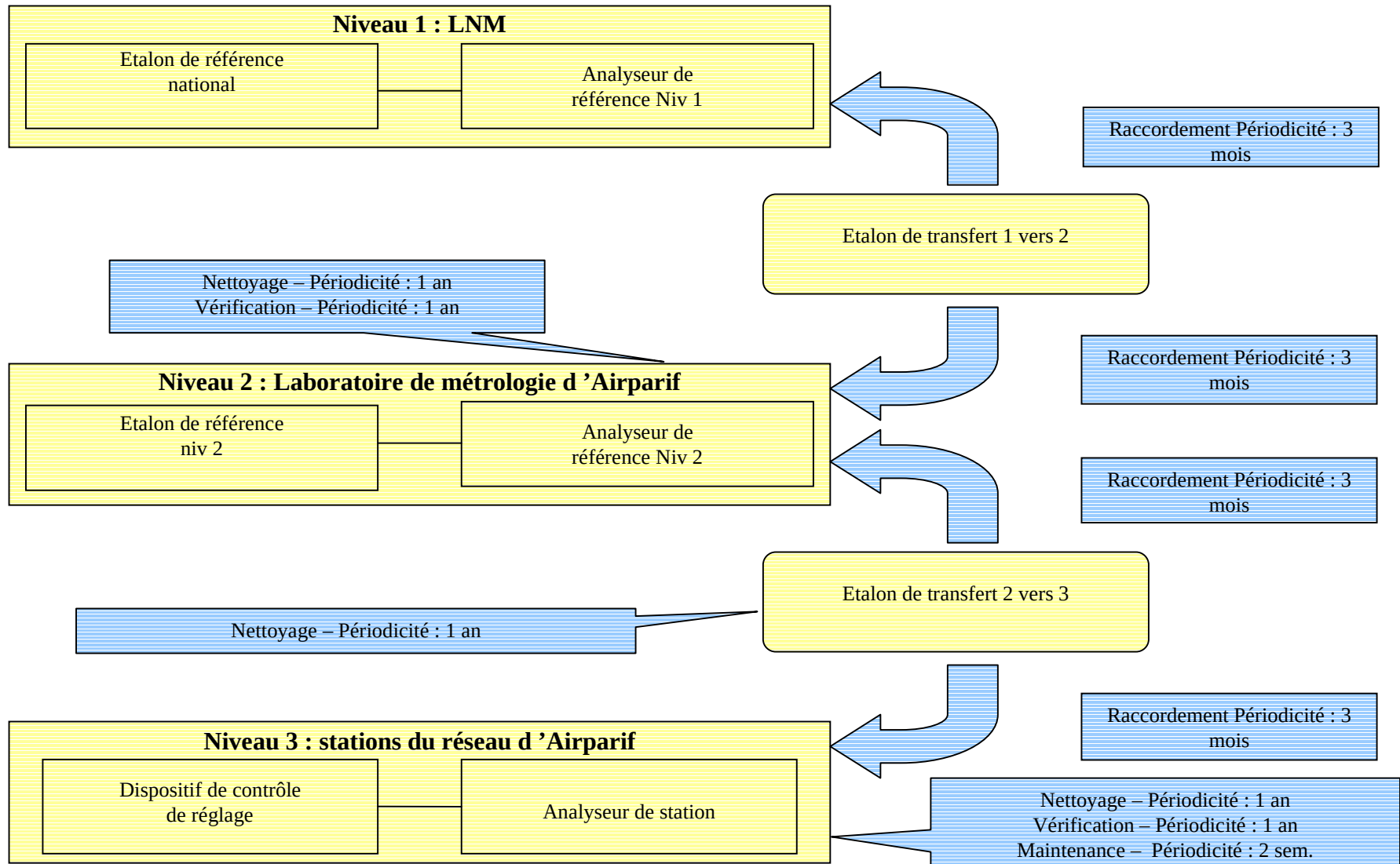
# CHAINE DE RACCORDEMENT

- **Descriptif**
- **Procédure**
- **Bilan des incertitudes**
- **Application Numérique Transfert 2/3 ozone**

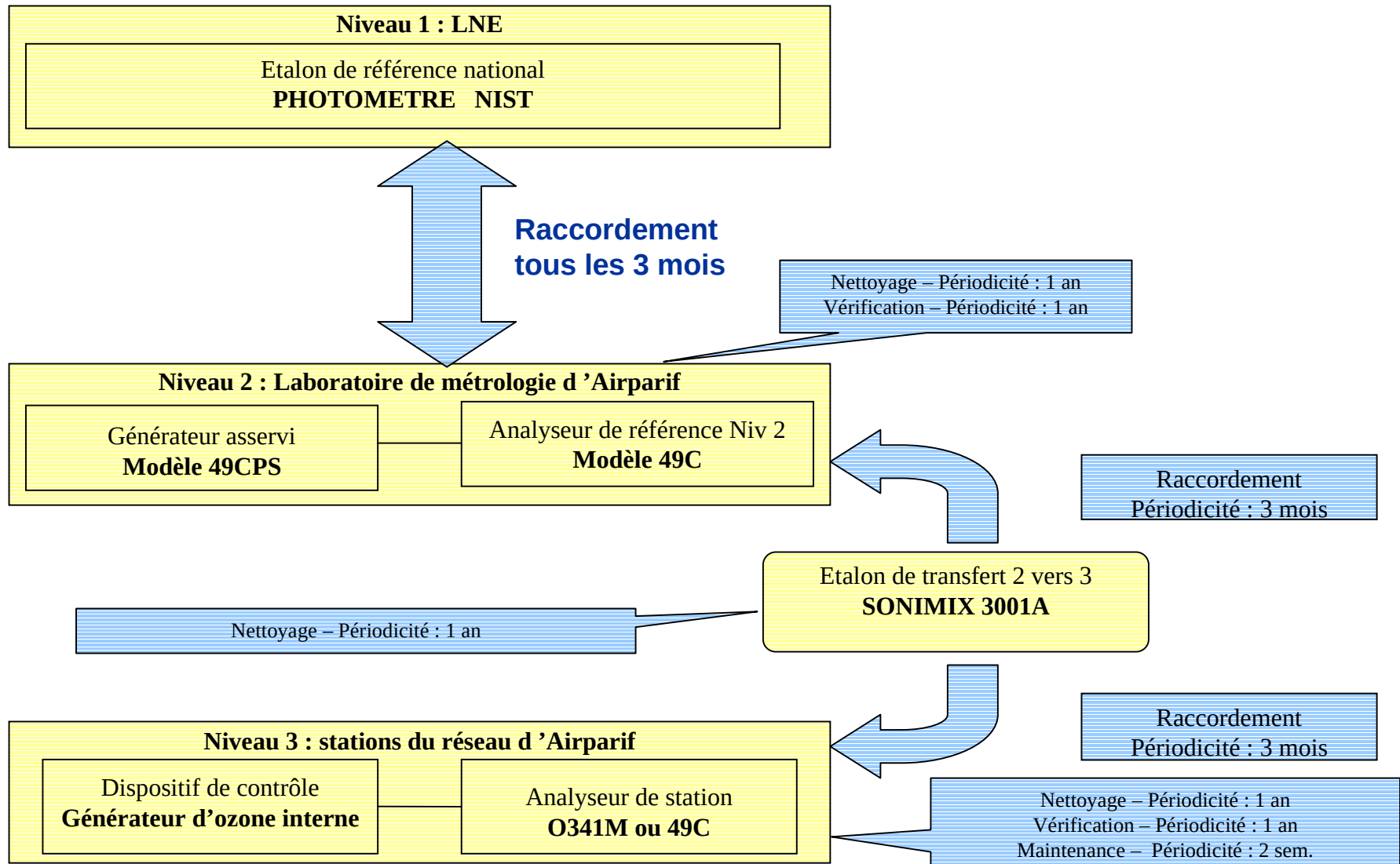
# Principe et objectif de la chaîne de raccordement

- Raccorder les résultats de mesure à l'étalon primaire
- Nombre de stations élevées:
  - impossibilité financière et peu d'intérêt d'avoir des étalons dans toutes les stations
- Nombre ET 2/3 importants:
  - Laboratoire de Métrologie Niveau 2
- X 07-015 « Métrologie dans l'entreprise – Raccordement des résultats de mesure aux étalons ».

# Description de la chaîne



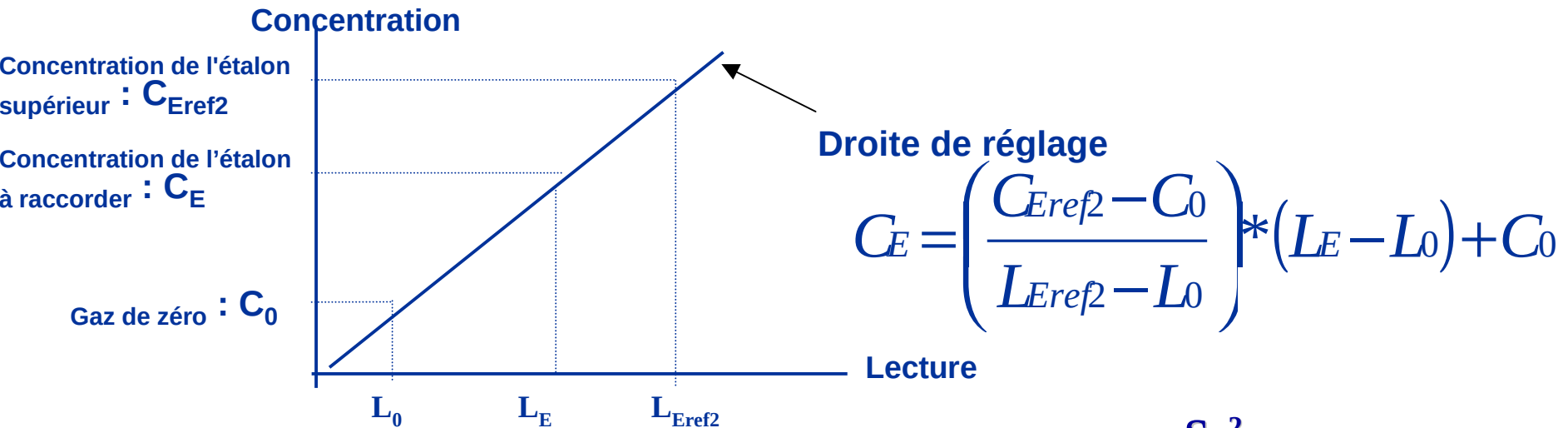
# Description de la chaîne ozone



# Procédure de raccordement

- L.N.M fournit titre et incertitude sur REF. Niv. 2
- Niveau 2 règle analyseur Réf. avec étalons raccordés  
L.N.M:
  - Zéro : constat vérification (zéro < 4 ppb)
  - Pt haut : 200 ppb
  - 2 fois : écart < 1 ppb
- Niveau 2 lit Et 2/3 2 fois (tolérance 1 ppb):
  - Résultat : moyenne des 2 titres
  - Et 2/3 avec titre + **incertitude**

# Droite réglage



$$S_c^2 = \left[ \left( \frac{\partial C_E}{\partial L_{Eref2}} \right)^2 \times S_L^2 + \left( \frac{\partial C_E}{\partial L_0} \right)^2 \times S_L^2 + \left( \frac{\partial C_E}{\partial C_{Eref2}} \right)^2 \times S_d^2 + \left( \frac{\partial C_E}{\partial C_0} \right)^2 \times S_d^2 + \left( \frac{\partial C_E}{\partial L_E} \right)^2 \times S_d^2 + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left( \frac{\partial f}{\partial X_i} \right) \left( \frac{\partial f}{\partial X_j} \right) \times S(X_i, X_j) \right]$$



## 1- Variance liée aux lectures étalons Z et Réf. 2

$$S^2_L = \frac{\left[ \left( L_E \right) \right]^2 \times S^2_{L_{Eref\ 2}} + \left[ \left( L_E - L_{E\ Re\ f\ 2} \right) \right]^2 \times S^2_{L_0}}{\left( L_{E\ Re\ f\ 2} \right)^2}$$

- **Covariance lecture Et Réf. 2 et lecture Et Zéro = 0 :**
  - ❖ car temps entre les 2 lectures long (20mn) par rapport au temps réponse analyseur (30-40 sec.)
  - ❖ mesure indépendante si temps entre les 2 > 4 temps de réponse (CEN Pr NF EN 14265 et 11222)

$$S^2_L = \frac{\left[ \left( L_E \right) \right]^2 \times S^2_{L_{Eref2}} + \left[ \left( L_E - L_{E\text{ Réf. 2}} \right) \right]^2 \times S^2_{L_0}}{\left( L_{E\text{ Réf. 2}} \right)^2}$$

**$S^2_{L_E \text{ Réf. 2}}$  : répétabilité analyseurs Réf. Niv2 au pt haut car n'inclue pas:**

- **dérive (essai sur 20mn)**
- **linéarité (200 ppb tout au long chaîne)**

**déterminée par écart type 20 essais**

**$S^2_{L_0 \text{ Réf. 2}}$  : répétabilité analyseurs Réf. Niv2 en Zéro.**

**déterminée par écart type 20 essais**

## 2- Variance liée aux concentrations Etalons Z et Réf. 2

**D'où**

$$S^2_C = \left[ \frac{(L_E - L_0)}{(L_{E \text{ Ref } 2} - L_0)} \right]^2 \times S^2_{C_{\text{Ref } 2}} + \left[ \frac{(L_{E \text{ Ref } 2} - L_E)}{(L_{E \text{ Ref } 2} - L_0)} \right]^2 \times S^2_{C_0} +$$

$$2 \times \left( \frac{(L_E - L_0)(L_{E \text{ Ref } 2} - L_E)}{(L_{E \text{ Ref } 2} - L_0)^2} \right) \times 1 \times S_{C_{\text{Ref } 2}} \times S_{C_0}$$

**Génération Réf. 2 utilise Air Zéro :**

➤ **covariance et donc détermination du r**

## Terme covariance:

$$2 \left( \frac{\partial C_E}{\partial C_{Eref2}} \right) \left( \frac{\partial C_E}{\partial C_0} \right) \times S(C_{Eref2}, C_0) = 2 \times \left( \frac{\partial C_E}{\partial C_{Eref2}} \right) \left( \frac{\partial C_E}{\partial C_0} \right) \times r(C_{Eref2}, C_0) \times S(C_{Eref2}) \times S(C_0)$$

$$2 \left( \frac{\partial C_E}{\partial C_{Eref2}} \right) \left( \frac{\partial C_E}{\partial C_0} \right) > 0 \text{ car } \frac{\partial C_E}{\partial C_{Eref2}} = \frac{(L_E - L_0)}{(L_{Eref2} - L_0)}$$

et

$$\frac{\partial C_E}{\partial C_0} = \frac{(L_{Eref2} - L_E)}{(L_{Eref2} - L_0)}$$

positif car  $L_{Eref2}$  toujours  $> L_E$

**Si r varie de -1 à +1, incertitude sur Et 2/3 varie de moins de 1%  
r = +1 pour maximiser cette incertitude**

## Détail variance liée aux concentrations Etalons Z et Réf. 2 (1)

$$S^2_C = \left[ \frac{(L_E - L_0)}{(L_{E \text{ Ref } 2} - L_0)} \right]^2 \times S^2_{C_{Eref2}} + \left[ \frac{(L_{E \text{ Ref } 2} - L_E)}{(L_{E \text{ Ref } 2} - L_0)} \right]^2 \times S^2_{C_0} +$$

$$2 \times \left( \frac{(L_E - L_0)(L_{E \text{ Ref } 2} - L_E)}{(L_{Eref2} - L_0)^2} \right) \times 1 \times S_{C_{Eref2}} \times S_{C_0}$$

$$S^2_{C \text{ E ref.2}} = \left( \frac{I}{2} \right)^2 + \text{+ repro Etalon Réf. 2 car délai max 3 mois entre raccordement L.N.M et Et2/3 définie par l'écart type des 8 derniers titres}$$

$S^2_{C_0}$  : EMT de  $\pm 1$  ppb (expérimentale)

### 3- Variance liée à la lecture de l'étalon à raccorder

$$S^2_d = \left( \frac{(C_{E \text{ Réf. 2}} - C_0)}{(L_{E \text{ Réf. 2}} - L_0)} \right)^2 \times S^2_{L_E}$$

- covariance entre lecture Et Réf. 2 et Etalon à raccorder = 0 car délai > 30 minutes et passage à Zéro entre les 2.
- covariance entre lecture Etalon Zéro et étalon à raccorder = 0 pour les mêmes raisons.
- 2 lectures de l'étalon à raccorder:  $S^2_d = \frac{S^2_{L_E}}{2}$

## Détail variance liée à la lecture de l'étalon à raccorder

$$\text{d'où } S^2_d = \left( \frac{(C_{E \text{ Re } f^2} - C_0)}{(L_{E \text{ Re } f^2} - L_0)} \right)^2 \times S^2_{L_E}$$

$S^2_{L_E}$  : répétabilité de l'étalon Réf. 2 car n'inclue pas:

- dérive (essai sur 30 minutes)
- linéarité ( 200 ppb tout au long de la chaîne)

Moyenne de 2 lectures de l'étalon à raccorder pour établir le titre d'où

$$S^2_d = \frac{S^2_{L_E}}{2}$$

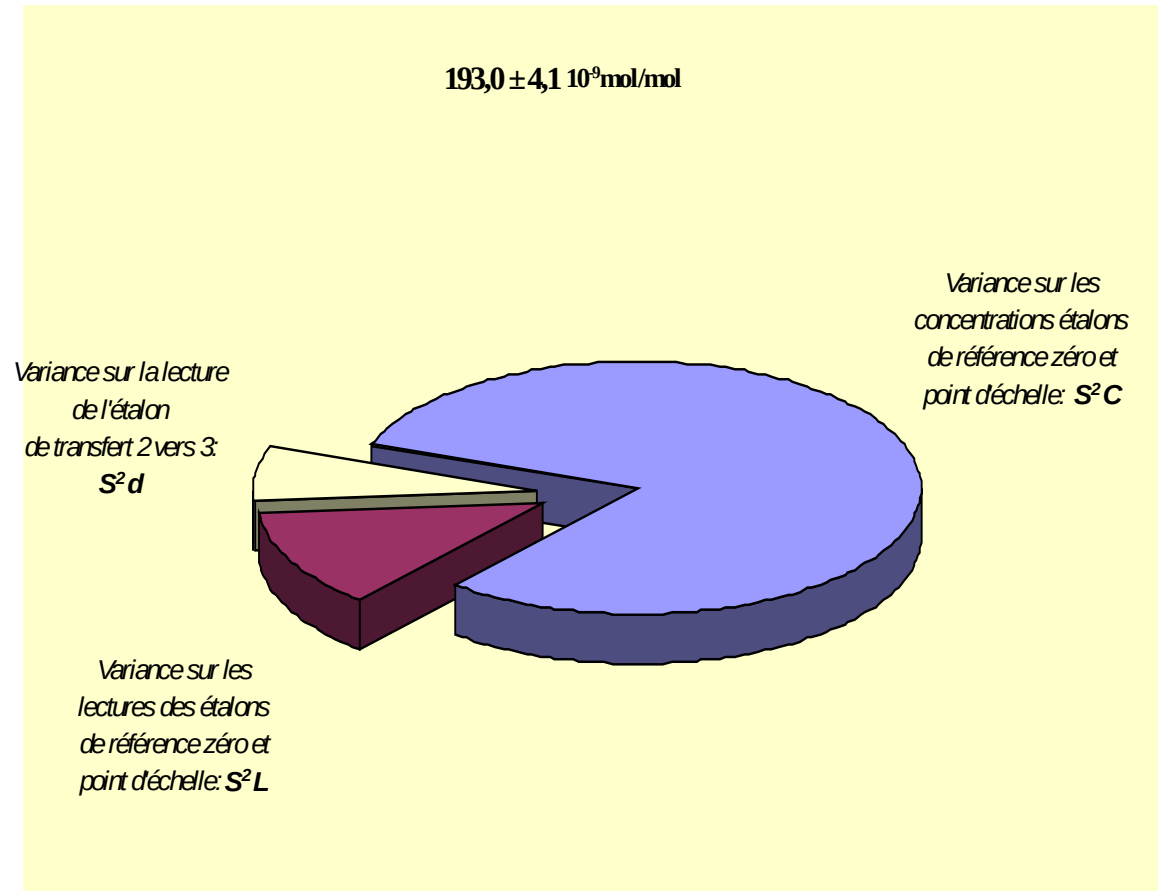
## Application numérique

$$S^2_c = 3,26 \cdot 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$S^2_L = 0,50 \cdot 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$S^2_d = 0,28 \cdot 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

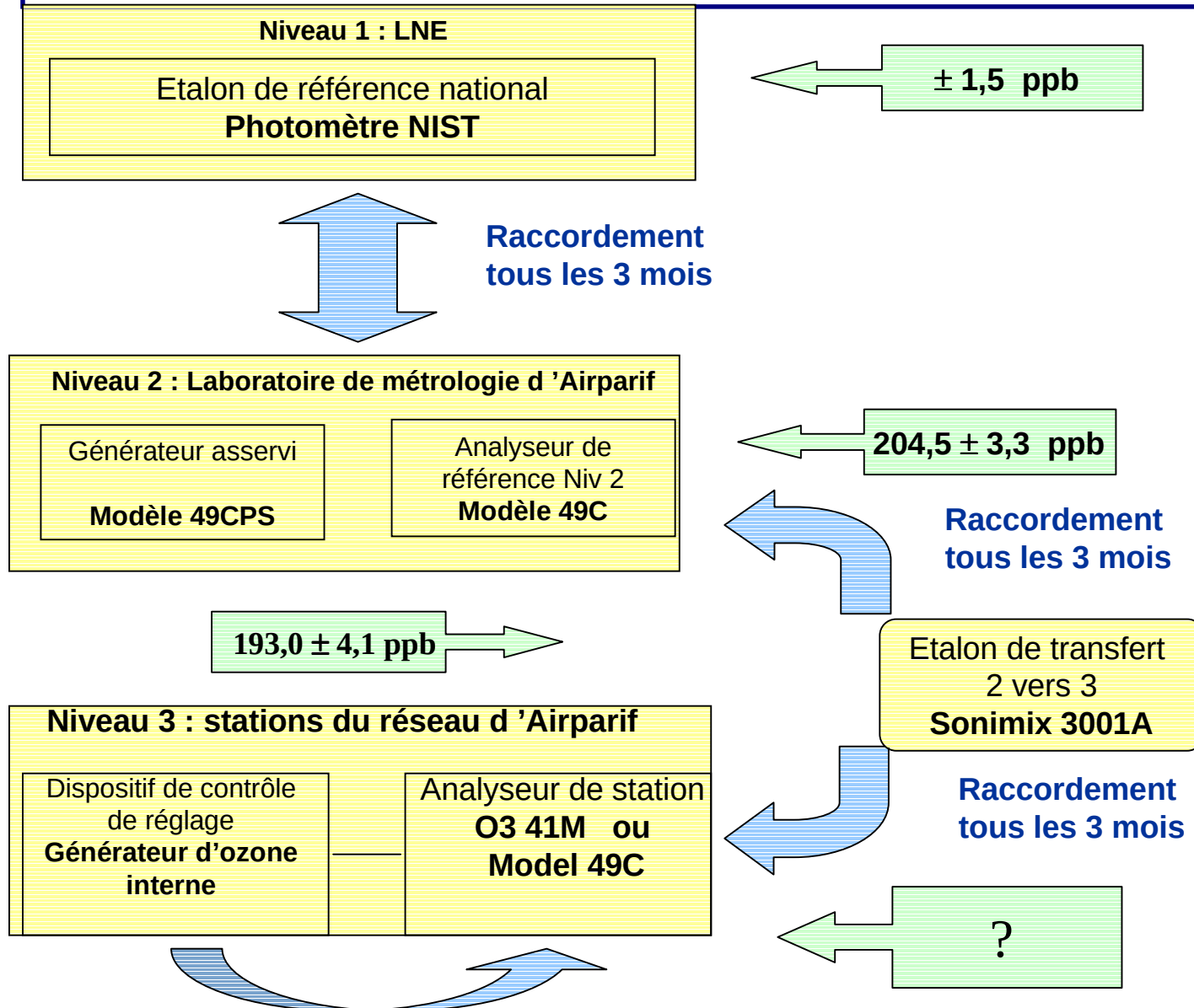
$$\text{Soit } S^2_{CE} = 4,04 \cdot 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$



$$C_E = 193,0 \pm 4,1 \text{ ppb}$$



# Chaîne de raccordement ozone



**Lecture de la concentration générée par l'étalon interne toutes les semaines**

# **Incertitude sur une donnée quart horaire**

# INCERTITUDE SUR UNE DONNEE QUART HORAIRE

- **Prélèvement**
- **Caractéristiques analyseur**
- **Raccordement analyseur**
- **Arrondi et acquisition**

$$S^2_{\text{Cair}} = S^2_{\text{prélèvement}} + S^2_{\text{C}} + S^2_{\text{L}} + S^2_{\text{d}} + S^2_{\text{Linéarité}} + S^2_{\text{acq}} + S^2_{\text{arrondi}} + S^2_{\text{repro à valeur mesurée}}$$

- **Application Numérique (concentration mesurée de 90 ppb)**

## PRELEVEMENT

- **Ligne prélèvement et filtre échantillon (pas représentativité)**
- **Moyen : contrôle en tête de ligne avec transfert 2/3**
- **Tolérance : EMT = 3% Transfert 2/3**

$$\text{d'où } S^2_{\text{prélèvement}} = 2,44 \text{ ppb}^2$$

## CARACTERISTIQUES ANALYSEURS (1)

### ➤ Linéarité : 6 points, 5 lectures

- ✓ moyenne 5 lectures = **C** Etalon de Réf. Niv. 2  $\pm$  2%
- ✓ EMT = 2% sur toute la gamme
- ✓ EMT = 2 ppb en Zéro

### ➤ Répétabilité : 6 points, 5 lectures

- ✓ Ecart type des 5 lectures pour chaque analyseur
- ✓ Ecart type max de l'ensemble du parc

## CARACTERISTIQUES ANALYSEURS (2)

- **Reproductibilité : lecture des transferts 2/3 sur l'ensemble du parc, sur site pendant 1 an (prise en compte variation température, humidité pression, opérateurs, différents analyseurs, ...)**
  - ✓ détermination d'un EMT  
EMT = 7 ppb à 193 ppb
- **Interférents :**
  - ✓ l'eau : ?
  - ✓ mercure : 2 à 4 ng/m<sup>3</sup> (IDF)  
interférences trouvées à partir 10 ng/m<sup>3</sup>  
influence de 1 ppb sur l'ozone mesurée

## **RACCORDEMENT ANALYSEUR STATION AVEC ETALON TRANSFERT (1)**

- **Transposition « chaîne de raccordement »  
(droite de réglage)**
  
- **Procédure :**
  - ✓ **Passage étalon de transfert 2/3**
  - ✓ **Aucun ajustage pour l'ozone**
  - ✓ **Si écart entre  $C_{Et\ 2/3}$  et lecture analyseur > 7  
ppb : invalidation données**

# RACCORDEMENT ANALYSEUR STATION AVEC ETALON TRANSFERT (2)

## VARIANCE LIEE AUX LECTURES ZERO ET TRANSFERT 2/3

$$S^2_L = \frac{\left[ \left( L_{air} \right) \right]^2 \times S^2_{L_{Et2/3}} + \left[ \left( L_{air} - L_{Et2/3} \right) \right]^2 \times S^2_{L_0}}{\left( L_{Et2/3} \right)^2}$$

➤ **covariance entre lectures de ces 2 étalons = 0**  
**car délai grand**

$S^2_{L_{Et2/3}}$  : répétabilité analyseur au point haut

$S^2_{L_0}$  : répétabilité analyseur en zéro



# RACCORDEMENT ANALYSEUR STATION AVEC ETALON TRANSFERT (3)

## VARIANCE LIEE AUX CONCENTRATIONS ZERO ET TRANSFERT 2/3

$$S^2_C = \left[ \frac{(L_{air})}{(L_{Et2/3})} \right]^2 \times S^2_{C_{Et2/3}} + \left[ \frac{(L_{Et2/3} - L_{air})}{(L_{Et2/3})} \right]^2 \times S^2_{C_0} + 2 \left( \frac{\partial C_{air}}{\partial C_{Et2/3}} \right) \left( \frac{\partial C_{air}}{\partial C_0} \right) \times S(C_{Et2/3}, C_0)$$

**Génération Transfert 2/3 utilise Air zéro**

➤ **covariance et donc détermination de r**

**Si r varie de - 1 à + 1, incertitude sur air mesuré varie d'environ 20%**

**Terme covariance :**  $2 \left( \frac{\partial C_{air}}{\partial C_{Et\ 2 / 3}} \right) \left( \frac{\partial C_{air}}{\partial C_0} \right) \times S(C_{Et\ 2 / 3}, C_0)$

$$\left( \frac{\partial C_{air}}{\partial C_{Et\ 2 / 3}} \right) \left( \frac{\partial C_{air}}{\partial C_0} \right) = \left( \frac{(L_{air} \times (L_{Et\ 2/3} - L_{air}))}{(L_{Et\ 2/3})^2} \right)$$

**> 0 car on ajuste à une valeur supérieure aux valeurs mesurées**

**➤ r = + 1 pour maximaliser**

$$s^2_C = \left( \frac{(L_{air})}{(L_{Et2/3})} \right)^2 \times s^2_{C_{Et2/3}} + \left( \frac{(L_{Et2/3} - L_{air})}{(L_{Et2/3})} \right)^2 \times s^2_{C_0} +$$

$$+ 2 \left( \frac{\partial C_{air}}{\partial C_{Et2/3}} \right) \left( \frac{\partial C_{air}}{\partial C_0} \right) \times S(C_{Et2/3}, C_0)$$

**$S^2_{C_{Et2/3}}$  : incertitude fournie par Niv. 2 +  
reproductibilité de l'Etalon transfert 2/3**

**Reproductibilité définie par l'écart type  
des 8 derniers titres**

**$S^2_{C_0}$  : EMT =  $\pm 2$  ppb**

# RACCORDEMENT ANALYSEUR STATION AVEC ETALON TRANSFERT (4)

## VARIANCE LIEE A LA LECTURE DE L'AIR AMBIANT

$$S^2_d = \left( \frac{C_{Et2/3} - C_0}{L_{Et2/3} - L_0} \right)^2 \times S^2_{L_{air}} + 2 \left( \frac{\partial C_{air}}{\partial L_{Et2/3}} \right) \left( \frac{\partial C_{air}}{\partial L_{air}} \right) \times S(L_{Et2/3}, L_{air})$$
$$+ 2 \left( \frac{\partial C_{air}}{\partial L_{air}} \right) \left( \frac{\partial C_{air}}{\partial L_0} \right) \times S(L_{air}, L_0)$$

➤ covariance entre lectures de ces 2 étalons = 0 car délai grand

$S^2_{L_{air}}$  : répétabilité de l'analyseur

## Acquisition et arrondi

### ➤ Acquisition et arrondi:

✓ EMT = 1 ppb (acquisition)

✓ EMT = 0,5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (arrondi)

# APPLICATION NUMERIQUE

Variance prélèvement  $S^2$  Prélèvement = 2,44 ppb<sup>2</sup> (3% valeur mesurée)

Variance :  $S^2_c$  : 6,61 ppb<sup>2</sup>

Variance :  $S^2_L$  : 0,28 ppb<sup>2</sup>

Variance :  $S^2_d$  : 0,36 ppb<sup>2</sup>

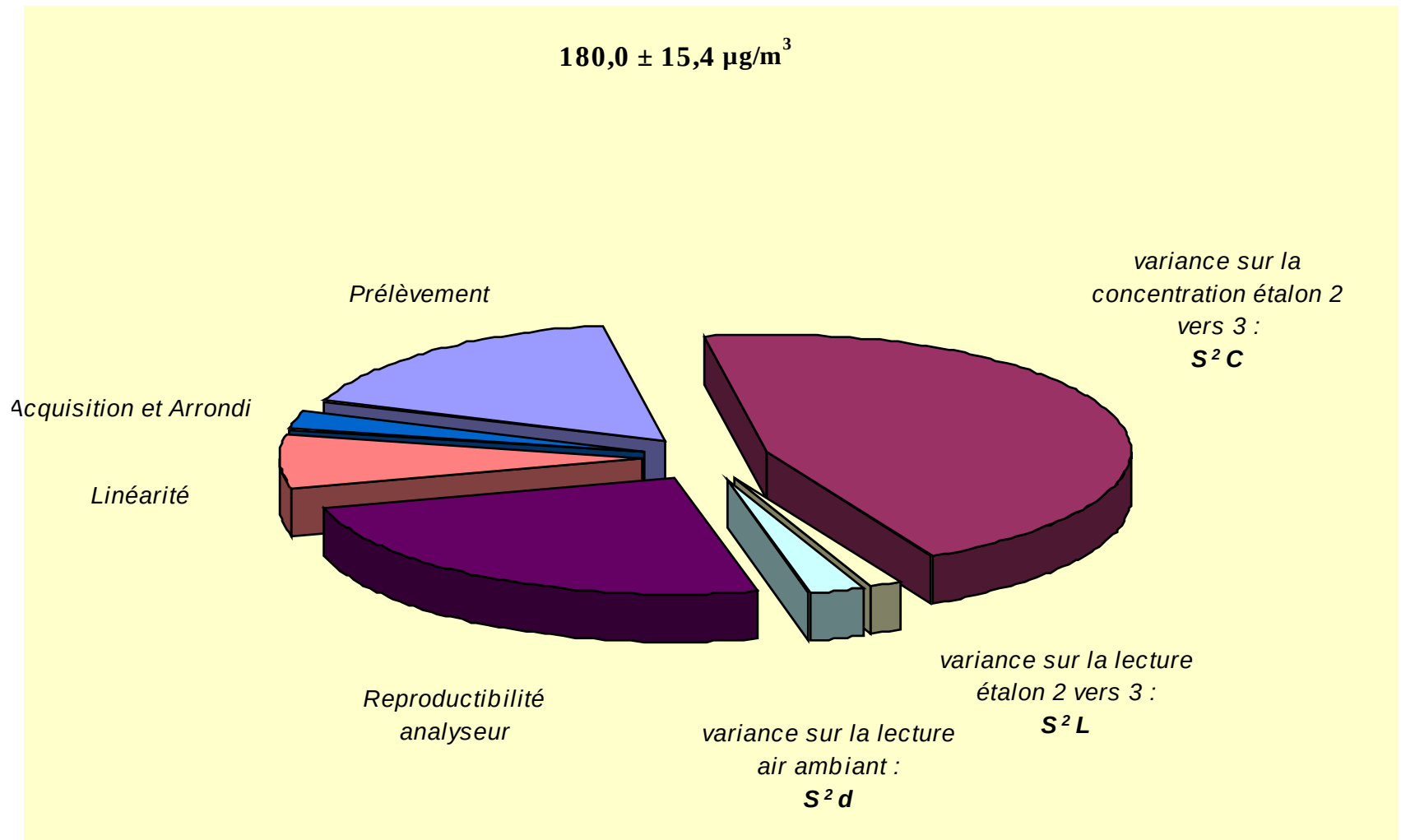
Variance Linéarité analyseur : 1,08 ppb<sup>2</sup> (2% valeur mesurée)

Variance Acquisition – Arrondi : 0,35 ppb<sup>2</sup>

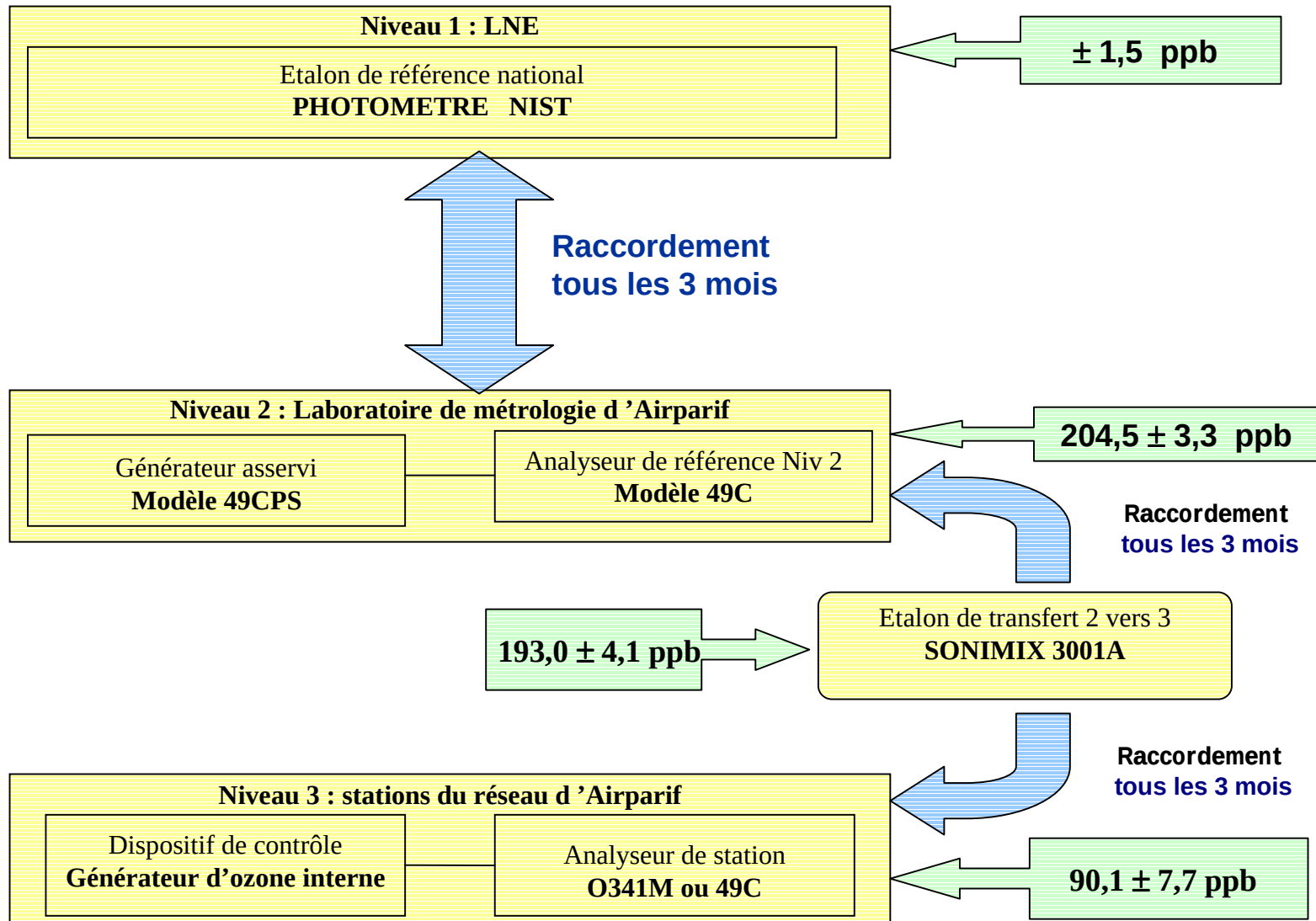
Variance de reproductibilité analyseur à la valeur mesurée : 3,56 ppb<sup>2</sup>

**D'où C = 90,1 ± 7,7 ppb**

# REPRESENTATION VARIANCES



# Description de la chaîne ozone





# **Incertitude sur une donnée agrégée**

# Incertitude sur une donnée agrégée

- Principe de calcul (ISO 11222)
- Application numérique sur un exemple
- Que faut-il retenir de cette méthode ?

➤ **Variance d'une moyenne temporelle:**

$$S^2 \text{ (moyenne)} = S^2_M + S^2_S$$

**Avec  $S^2_M$  : variance de la moyenne temporelle due au système de mesure**

**et**

**$S^2_S$  : variance de la moyenne temporelle due à une couverture incomplète sur la période de temps**

# Principe de calcul (ISO 11222) (2)

## ➤ Variance due au système de mesure:

### ❖ Cas où toutes les variables sont aléatoires:

$$s^2_M(\text{moyenne}) = \frac{1}{N^2} \sum_{j=1}^N s^2(j)$$

### ❖ Cas où on ne sait pas différencier les variables:

$$s^2_M(\text{moyenne}) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N s^2(j) \quad (\text{erreur})$$

### ❖ Cas mitigé:

$$s^2_M(\text{moyenne}) = \frac{1}{N^2} \sum_{j=1}^N s^2(j) + \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N u_c^2(j)$$

➤ Variance due à une couverture temporelle incomplète:

$$S^2_s(\text{moyenne}) = \left(1 - \frac{N}{N_{\max}}\right) \frac{1}{N} S^2(C_i)$$

avec 
$$S^2(C_i) = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (C_i - \text{moyenne})^2$$

❖ Si  $N = N_{\max}$  alors  $S^2_s(\text{moyenne}) = 0$

❖ Si valeur  $C_i$  très différente de la moyenne (polluant fluctuant), le  $S^2(C_i)$  sera important et donc  $S^2_s(\text{moyenne})$  aussi.

## Application numérique sur un exemple

Cas où l'on dispose de l'ensemble des données QH:

|                                             | Moyenne 8H             | Incertitude élargie              |
|---------------------------------------------|------------------------|----------------------------------|
| Pas dissociation aléatoire et non aléatoire | 187,1µg/m <sup>3</sup> | 15,8 µg/m <sup>3</sup><br>(8,5%) |
| Tout aléatoire                              | 187,1µg/m <sup>3</sup> | 2,8 µg/m <sup>3</sup><br>(1,5%)  |
| Aléatoire sauf $u_c$                        | 187,1µg/m <sup>3</sup> | 10,7µg/m <sup>3</sup><br>(5,7%)  |

## Que faut-il retenir de la méthode ?

- **Que classe-t-on dans l'aléatoire et dans le non aléatoire ?**
- **Aucune condition sur données manquantes est précisée**
- **Lorsque données manquantes:**
  - ❖ **Importance de celles ci sur la validité de la moyenne**
  - ❖ **Cela aura ou pas une influence significative sur l'incertitude finale**

## Respect des directives sur une donnée horaire (15%)

(non aléatoire et 4 quart horaire identiques. Résultats en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

| O3                    | SO2                  | CO                                       | NO         | NO2                  |
|-----------------------|----------------------|------------------------------------------|------------|----------------------|
| 180 +/- 16<br>(8,5 %) | 300 +/- 30<br>(10 %) | 10 +/- 1 $\text{mg}/\text{m}^3$<br>(10%) | 700 +/- 43 | 200 +/- 46<br>(23 %) |
| 240 +/- 19<br>(7,5 %) | 500 +/- 45<br>(9 %)  |                                          | 100 +/- 7  | 200 +/- 16<br>(8 %)  |
| 360 +/- 27<br>(7,5 %) |                      |                                          | 700 +/- 43 | 400 +/- 55<br>(14 %) |



## Utilisation potentielle de l'incertitude pour la Q.A.

- Gestion du risque que souhaite prendre le décideur:
  - ❖ Si aucun risque (2.5%) alors  $k=2$
  - ❖ Si 16% de risque alors  $k=1$
  
- Aucun risque alors dès valeur supérieure à  $166\mu\text{g}/\text{m}^3$  alors déclaration de dépassement
  
- Si acceptation de 16% de risque alors dès dépassement de  $173\mu\text{g}/\text{m}^3$  alors déclaration dépassement