



# **Incertitudes dues à la chaîne d'étalonnage**

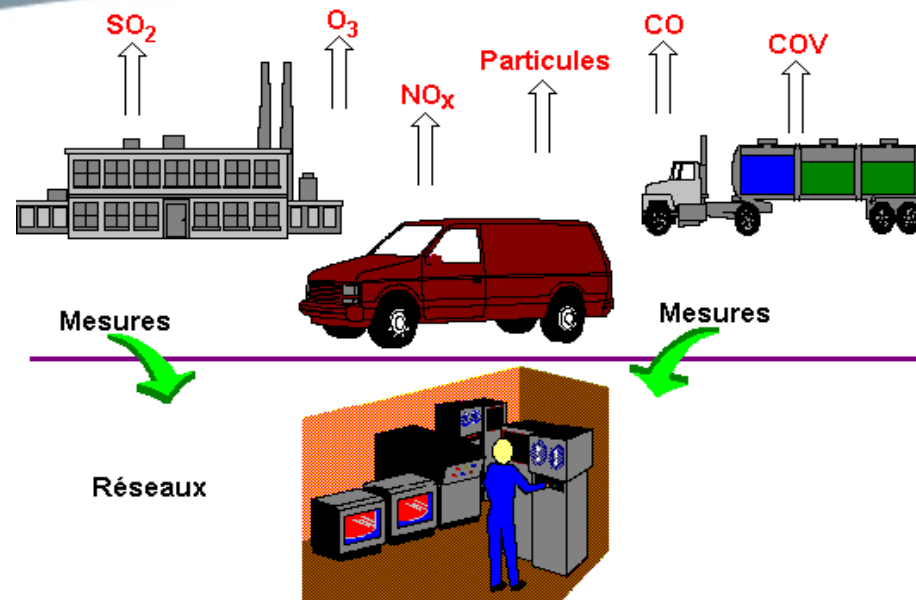
**T. Macé (LNE / LCSQA)**

# Plan de l'exposé



- **Estimation de l'incertitude due à la chaîne d'étalonnage sur les mesures de pollution atmosphérique**
- **Comparaisons interlaboratoires : éléments clés permettant de vérifier**
  - la justesse des concentrations
  - le bon fonctionnement de la chaîne d'étalonnage
  - le bon fonctionnement de l'ensemble de la chaîne de mesurage

# Problématique



- Respecter les directives en terme d'incertitude ( $\pm 15\%$ )
  - ⇒ S'assurer de la justesse des mesures
    - ⇒ **Raccordement à des étalons de référence (Chaîne d'étalonnage)**
  - ⇒ Calcul des incertitudes sur les mesures
    - ⇒ **Identifier les différentes sources d'incertitude**
    - ⇒ **Une des sources : chaîne d'étalonnage**

# Qu'appelle-t-on « Raccordement » ?



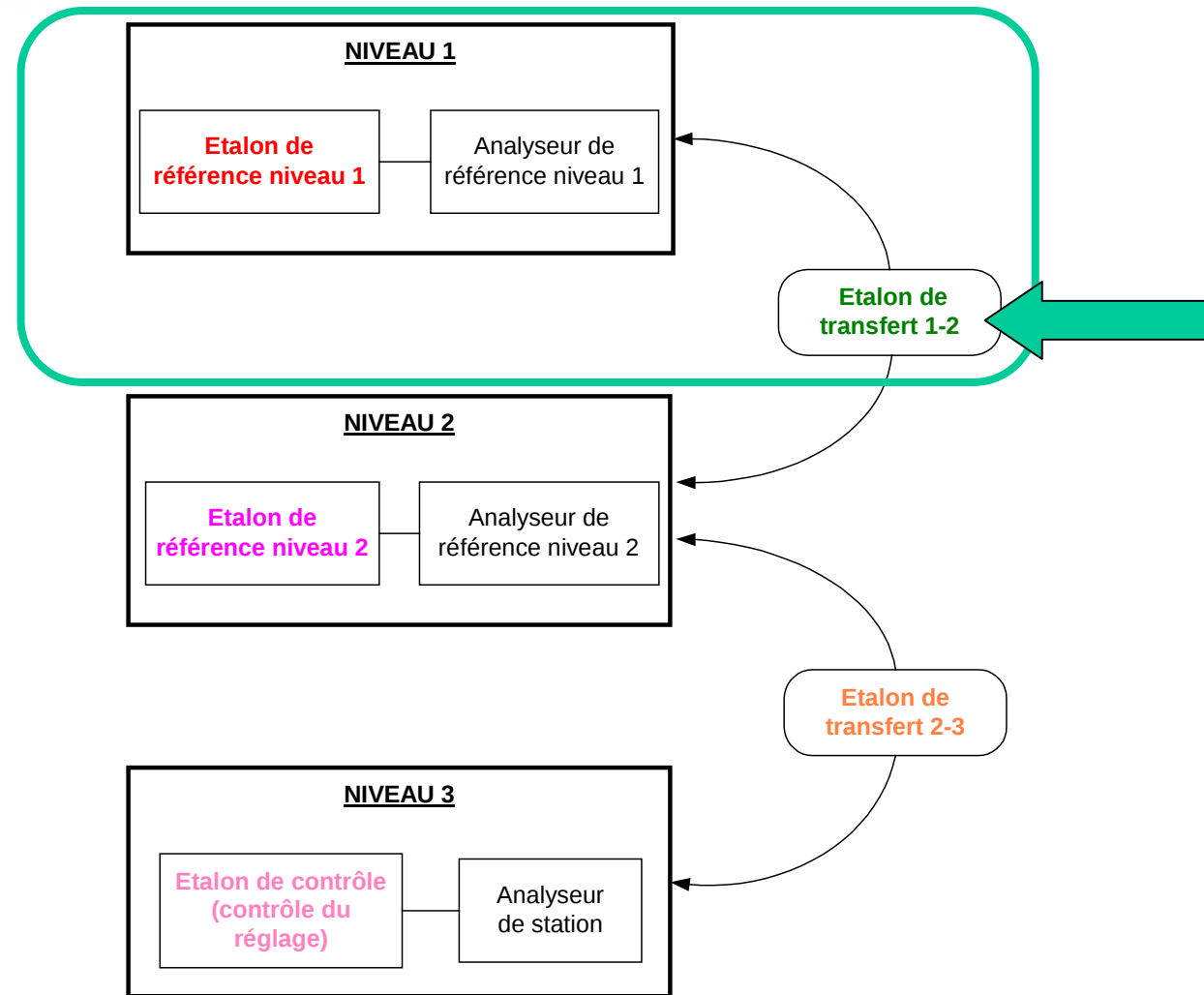
Propriété du résultat d'un mesurage ou d'un étalon tel qu'il puisse être relié à des références déterminées, généralement des étalons nationaux ou internationaux, par l'intermédiaire d'une chaîne ininterrompue de comparaisons ayant toutes des incertitudes déterminées.

## 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.**

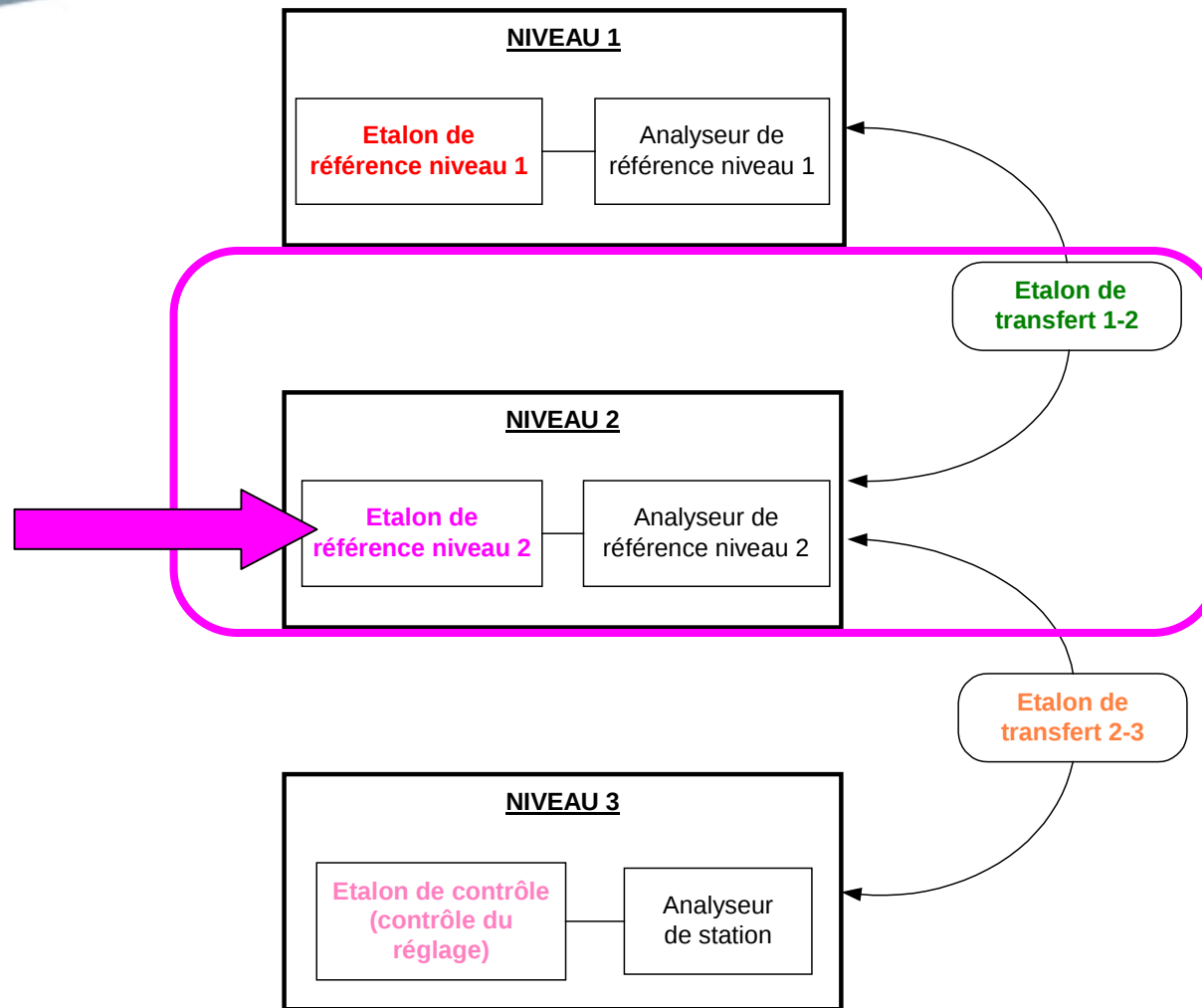
# Incertitude due à la chaîne d'étalonnage

## Démarche suivie (1)



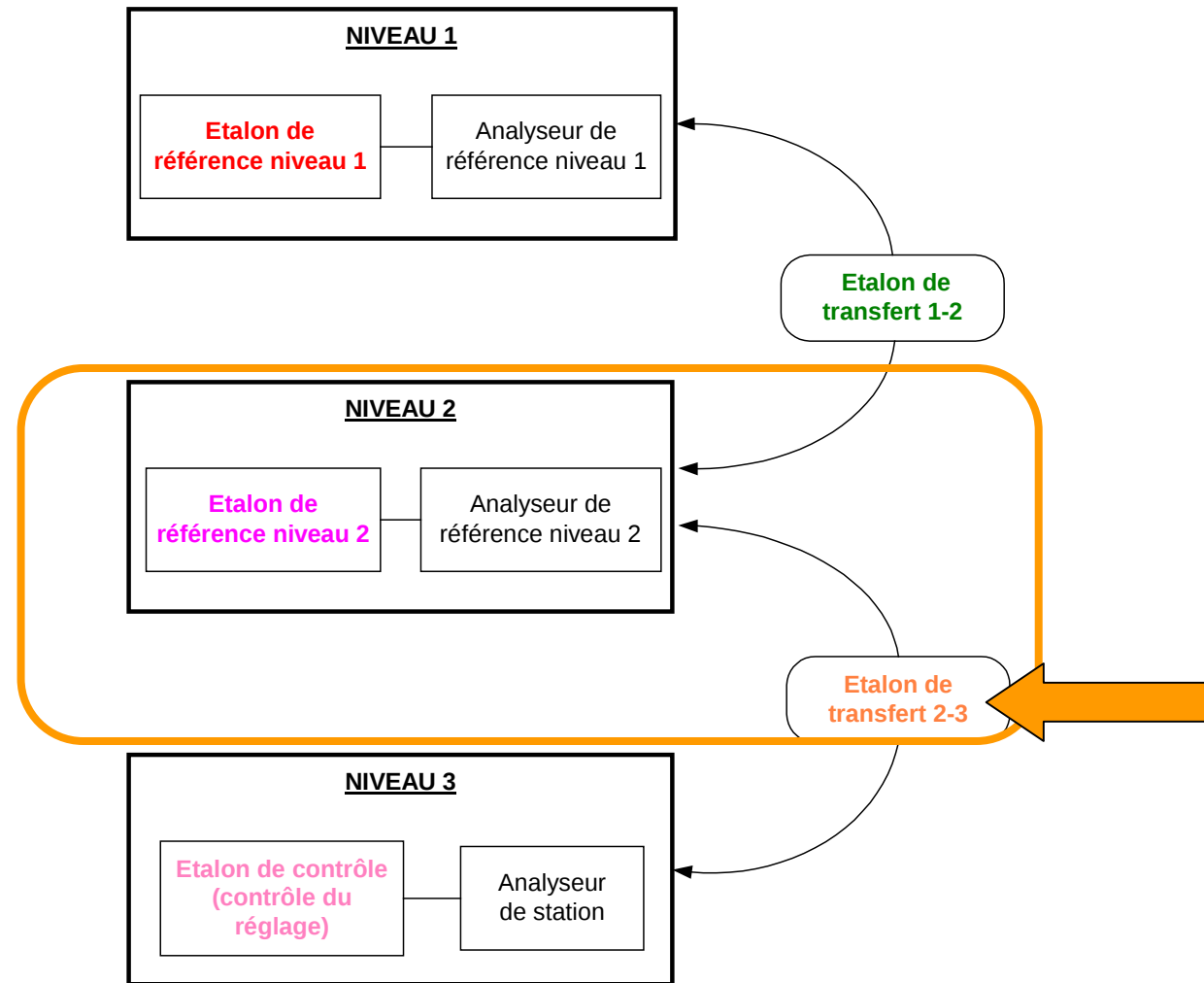
# Incertitude due à la chaîne d'étalonnage

## Démarche suivie (2)



# Incertitude due à la chaîne d'étalonnage

## Démarche suivie (3)

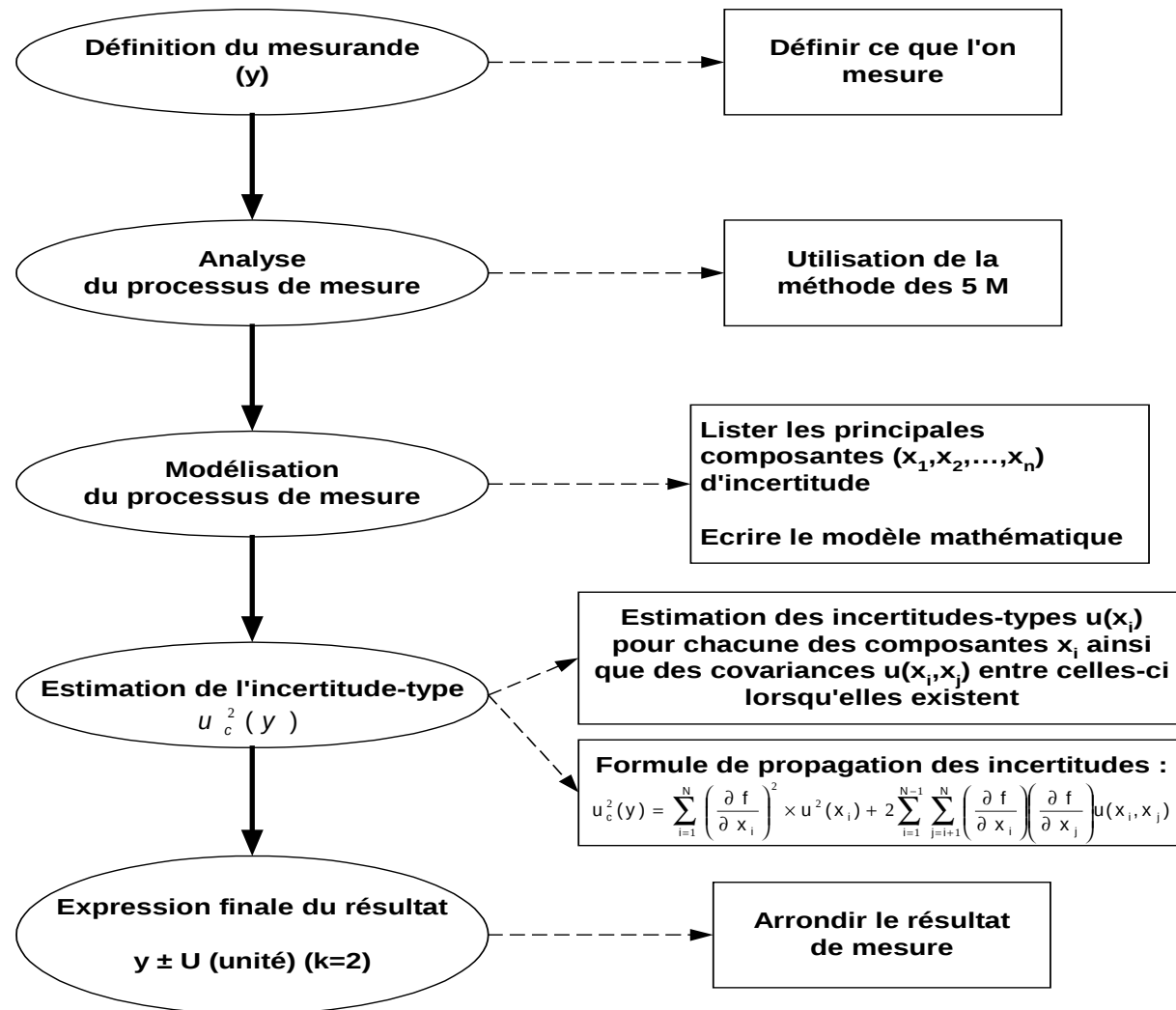


# Incertitude due à la chaîne d'étalonnage

## Démarche suivie (4)

**Problématique ? Déterminer l'incertitude sur une concentration**

**Comment ? Utilisation du référentiel GUM**



Dispositif National de Surveillance de la Qualité de l'Air

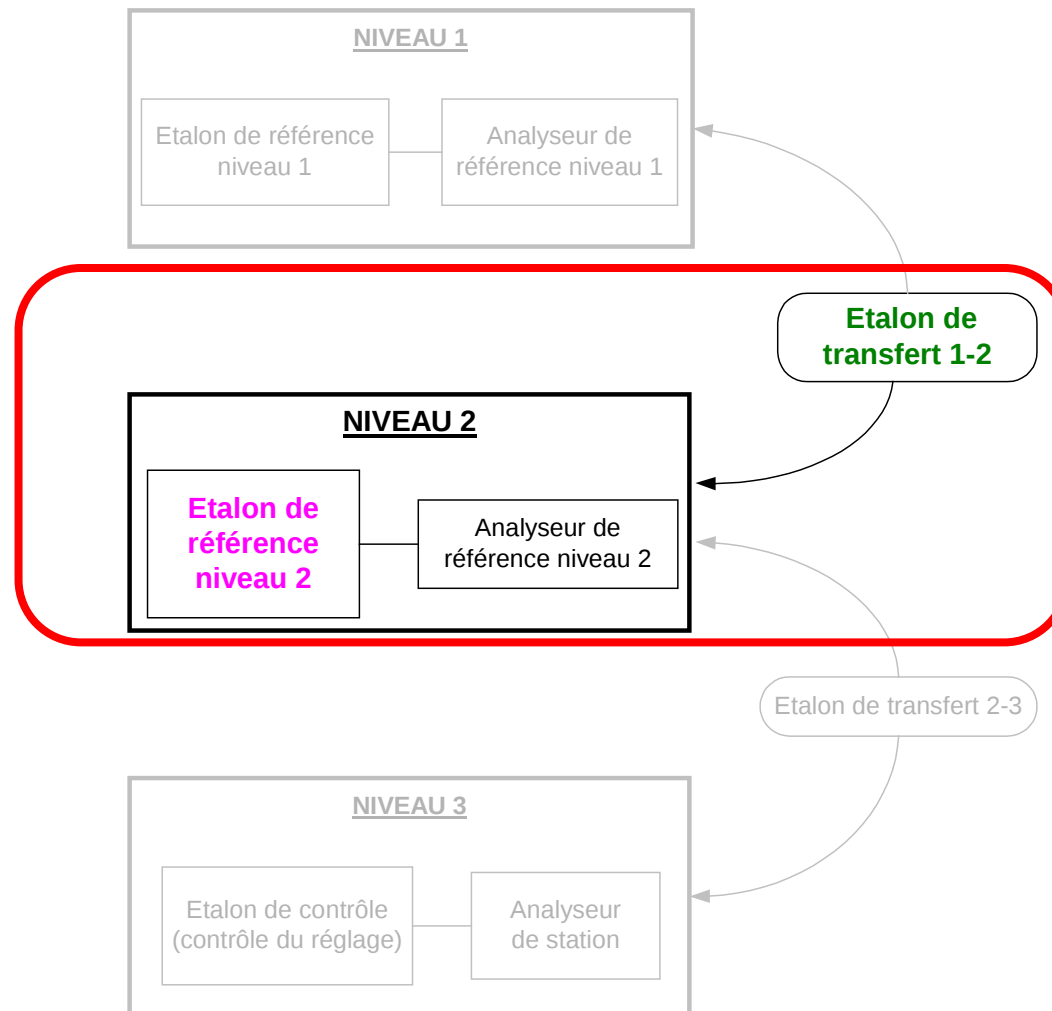


Séminaire technique du LCSQA - AASQA

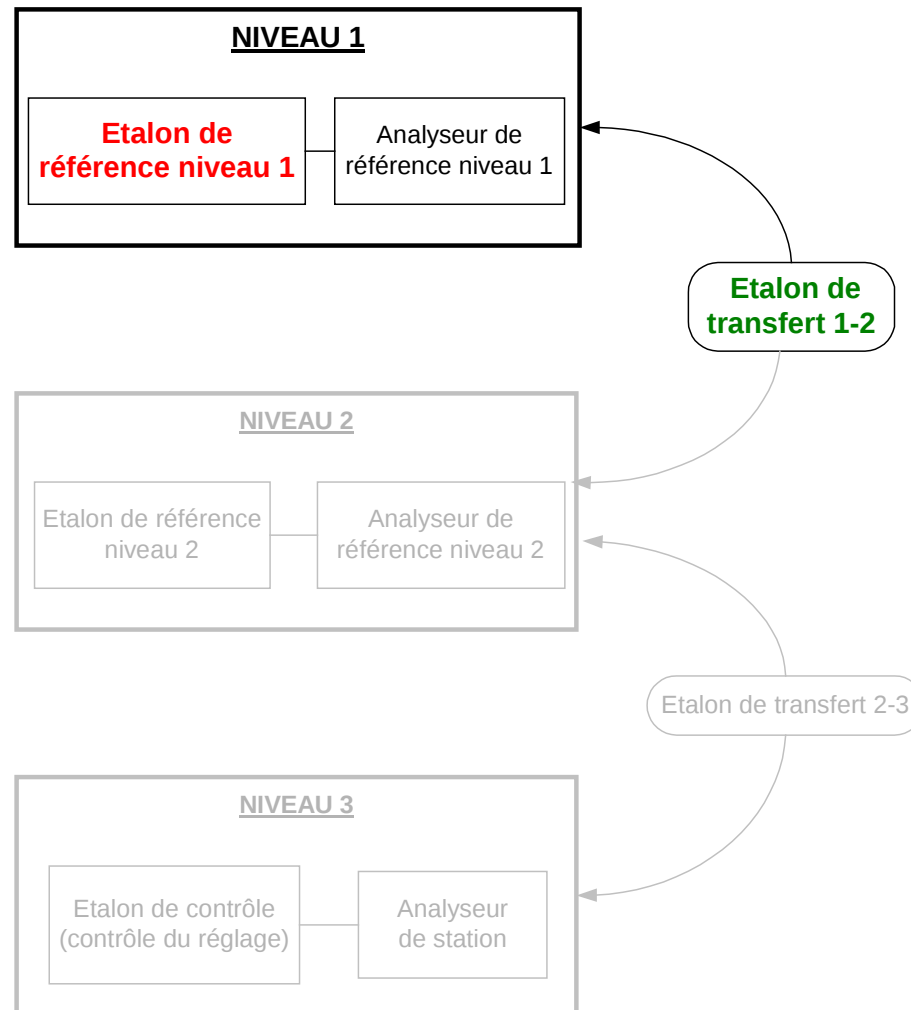
Mardi 12 octobre 2004

# Incertitude due à la chaîne d'étalonnage

## Exemple



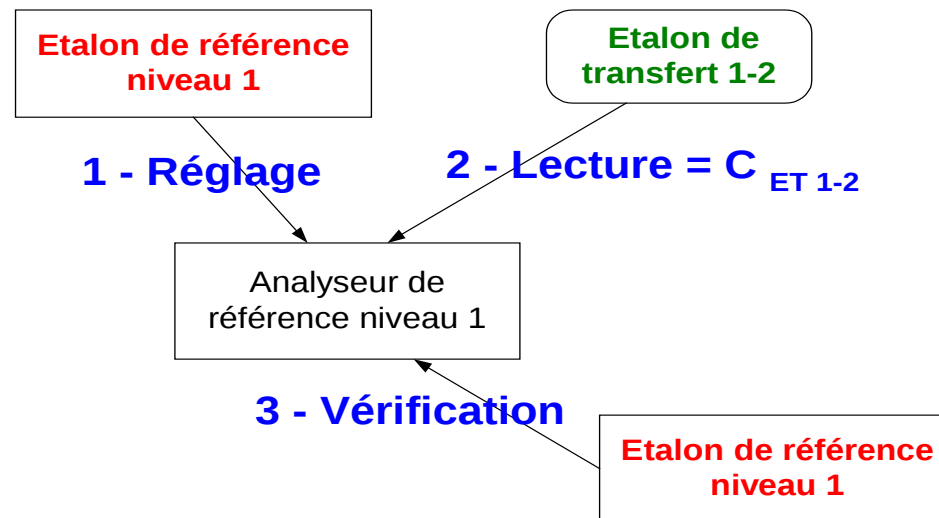
# Principe du raccordement de l'étalon de transfert 1-2 au Niveau 1



# Incertitude due à la chaîne d'étalonnage sur l'étalon de transfert 1-2

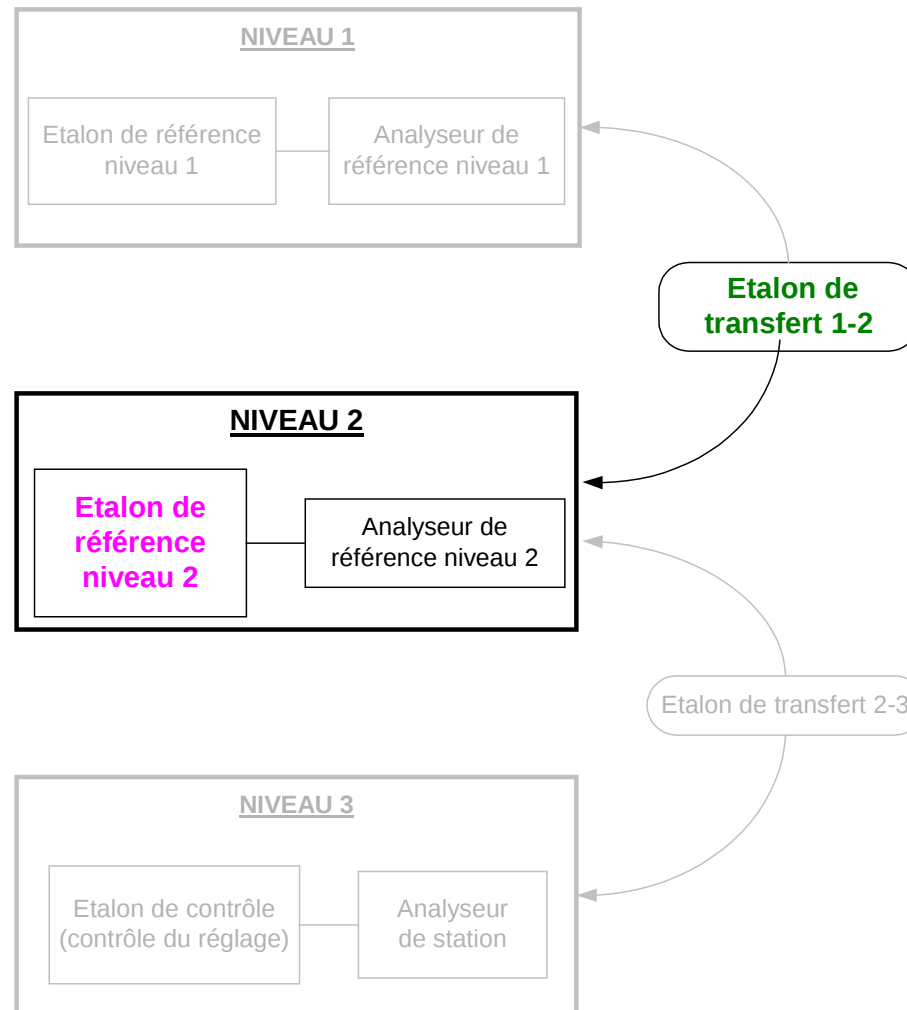
- **NIVEAU 1 : LNE**

⇒ **Raccordement de l'étalon de transfert 1-2**



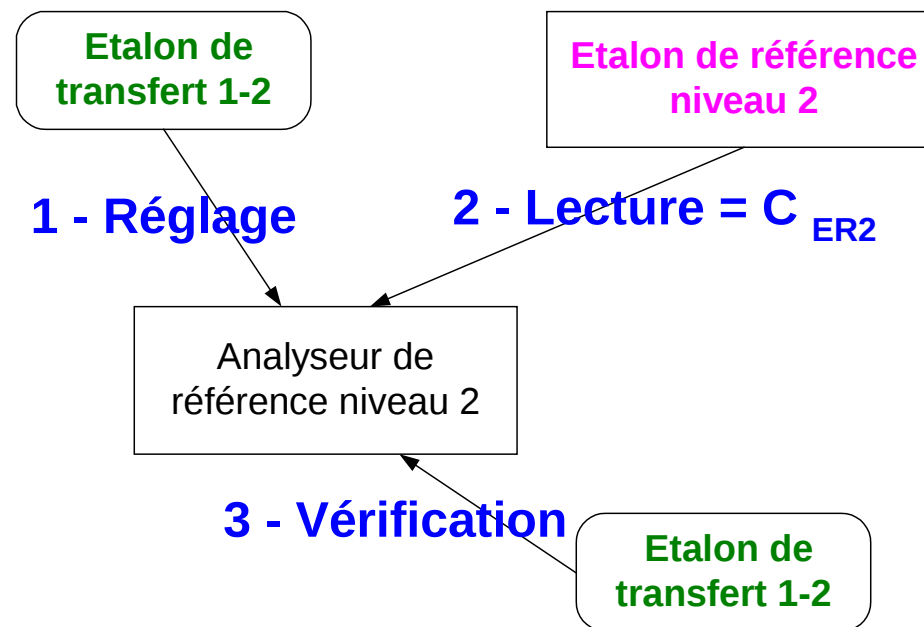
⇒ **Résultat du raccordement :  $C_{ET\ 1-2} \pm U_{ET\ 1-2}$**

# Principe du raccordement de l'étalon de référence au Niveau 2 (1)



# Principe du raccordement de l'étalon de référence au Niveau 2 (2)

- NIVEAU 2 : Laboratoire d'étalonnage inter-régional  
⇒ Raccordement de l'étalon de référence du niveau 2



# **Incertitude due à la chaîne d'étalonnage sur l'étalon de référence du Niveau 2 (1)**

## **1<sup>ère</sup> phase : Définition du mesurande**

**⇒ Concentration moyenne de l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle**

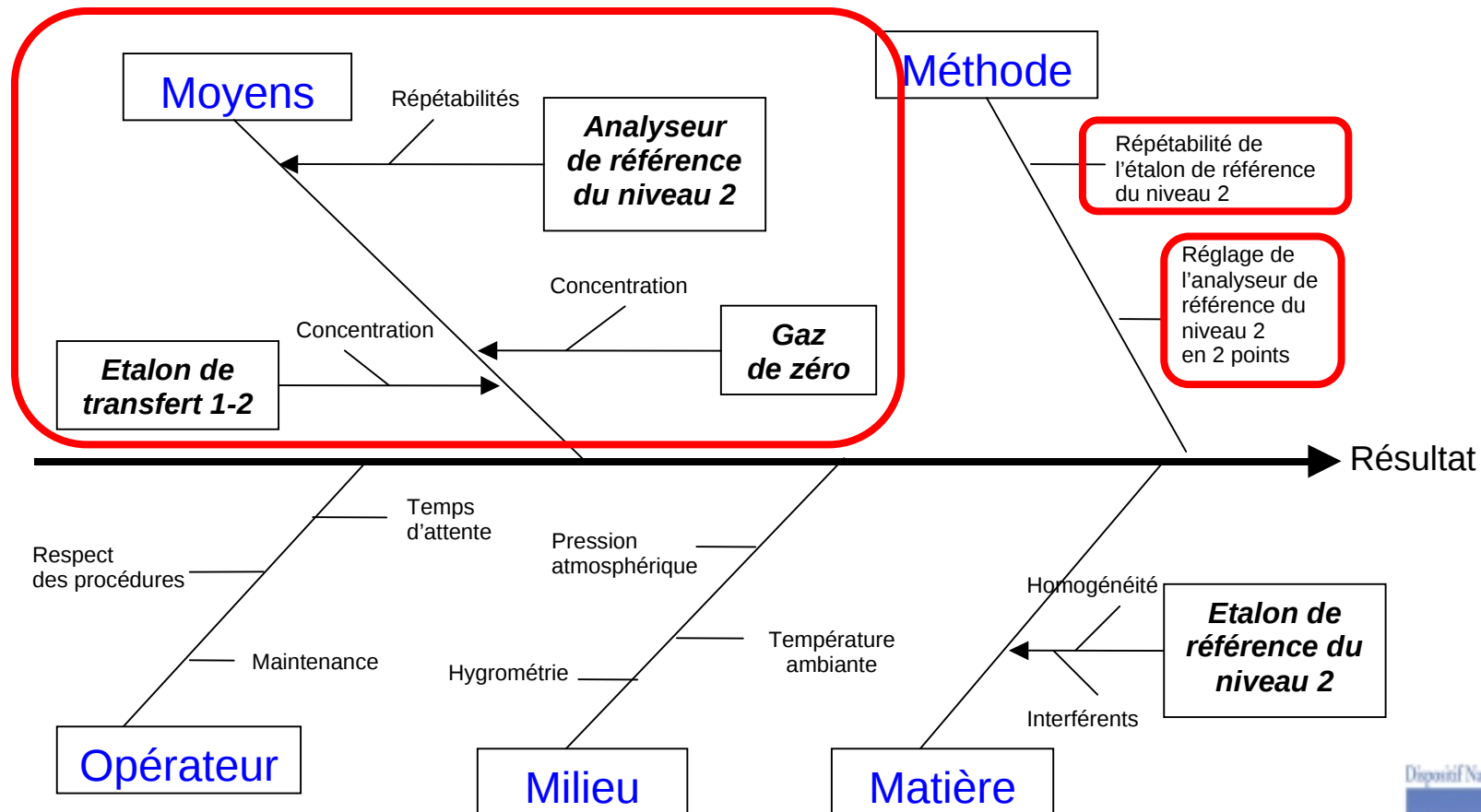
**⇒ Moyenne de 2 déterminations**

**⇒ Concentration exprimée en  $10^{-6}$  mol/mol ou en  $10^{-9}$  mol/mol selon le polluant considéré**

# Incertitude due à la chaîne d'étalonnage sur l'étalon de référence du Niveau 2 (2)

2<sup>ème</sup> phase :

Analyse du processus de mesure (Méthode des 5 M)



# Incertitude due à la chaîne d'étalonnage sur l'étalon de référence du Niveau 2 (3)

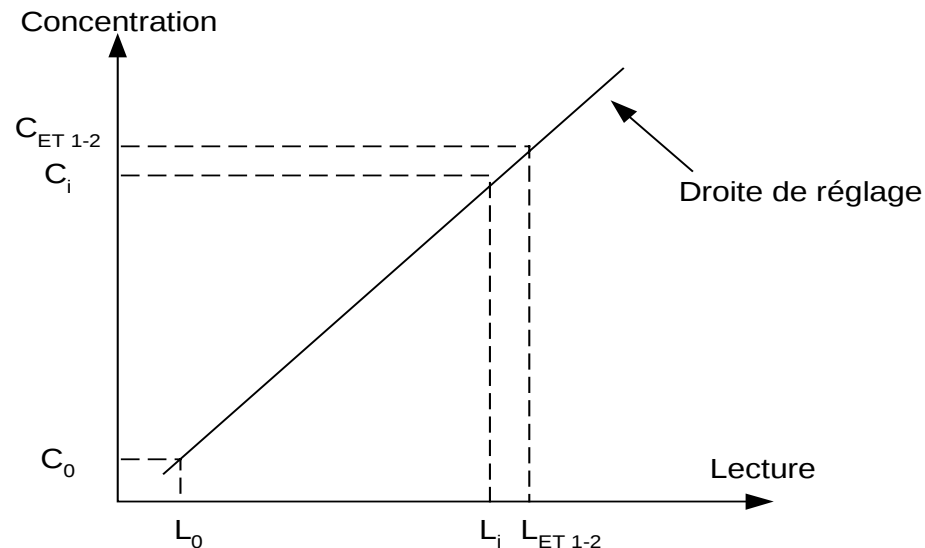
## 3<sup>ème</sup> phase : Modélisation du processus de mesure

### ⇒ Détermination du modèle mathématique

#### Mode opératoire :

Réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 avec :

- Gaz de zéro (point zéro),
- Etalon de transfert 1-2 (point échelle).



# Incertitude due à la chaîne d'étalonnage sur l'étalon de référence du Niveau 2 (4)

## 3<sup>ème</sup> phase : Modélisation du processus de mesure (suite)

⇒ 2 injections de l'étalon de référence du niveau 2 dans l'analyseur de référence, d'où 2 valeurs de  $L_i$  ( $L_a$  et  $L_b$ ) à partir desquelles, on calcule la lecture moyenne

⇒ A partir de la lecture moyenne, détermination de la concentration moyenne de l'étalon de référence de niveau 2 au point échelle avec l'équation suivante :

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

# Incertitude due à la chaîne d'étalonnage sur l'étalon de référence du Niveau 2 (5)

4<sup>ème</sup> phase : Estimation de l'incertitude-type (loi de propagation des incertitudes)

$$u^2(\bar{C}_{ER2}) = \frac{1}{(L_{ET1-2}^2)} \times \left[ (L_{ET1-2} - \bar{L}_{ER2})^2 \times u_r^2(L_0) + (\bar{L}_{ER2}^2) \times u_{r1}^2 \right] + \frac{1}{2} \times u_{r2}^2$$
$$+ \frac{1}{(L_{ET1-2}^2)} \times \left[ (\bar{L}_{ER2}^2) \times u^2(C_{ET1-2}) + (L_{ET1-2} - \bar{L}_{ER2})^2 \times u^2(C_0) \right]$$

# Incertitude due à la chaîne d'étalonnage sur l'étalon de référence du Niveau 2 (6)

## 5<sup>ème</sup> phase : Expression finale du résultat

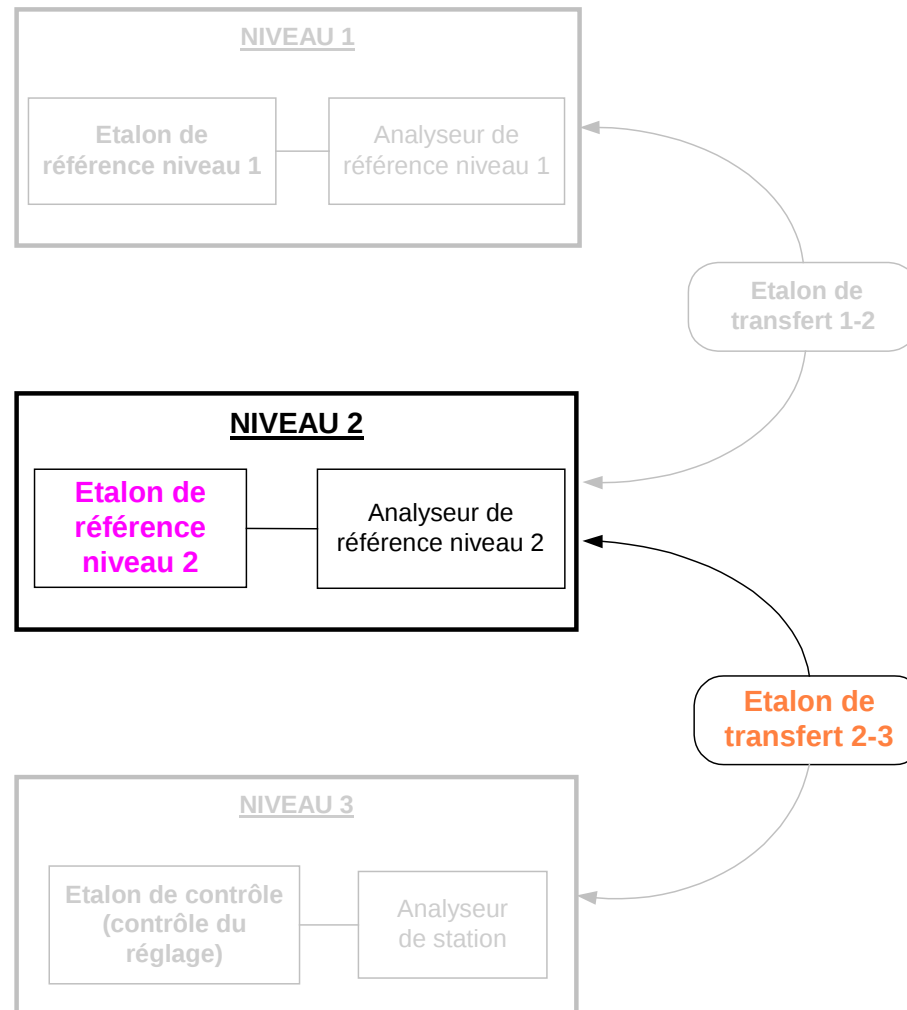
1) Concentration moyenne de l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle :

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

2) Incertitude élargie due à la chaîne d'étalonnage (k=2) sur la concentration moyenne de l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle :

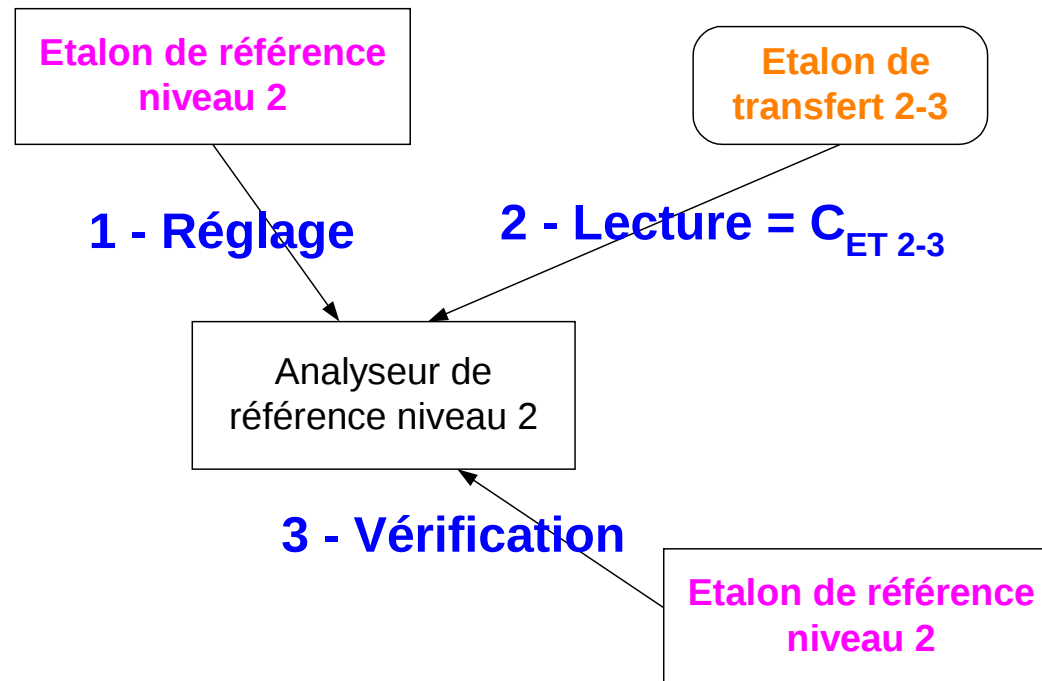
$$U(\bar{C}_{ER2}) = 2 \times \sqrt{u^2(\bar{C}_{ER2})}$$

# Principe du raccordement de l'étalon de transfert 2-3 au Niveau 2 (1)



# Principe du raccordement de l'étalon de transfert 2-3 au Niveau 2 (2)

- **NIVEAU 2** : Laboratoire d'étalonnage inter-régional  
⇒ **Raccordement de l'étalon de transfert 2-3**

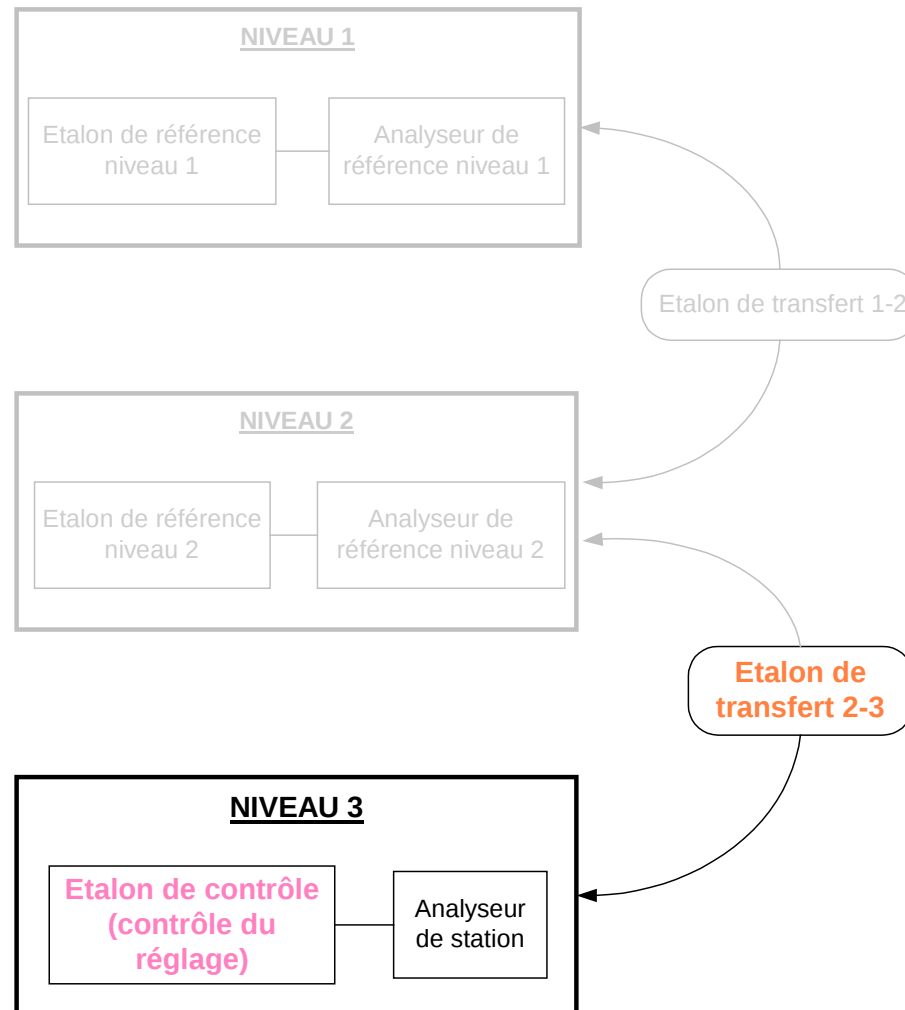


⇒ **Résultat du raccordement** :  $C_{ET\ 2-3} \pm U_{ET\ 2-3}$

# Incertitude due à la chaîne d'étalonnage sur l'étalon de transfert 2-3 au Niveau 2

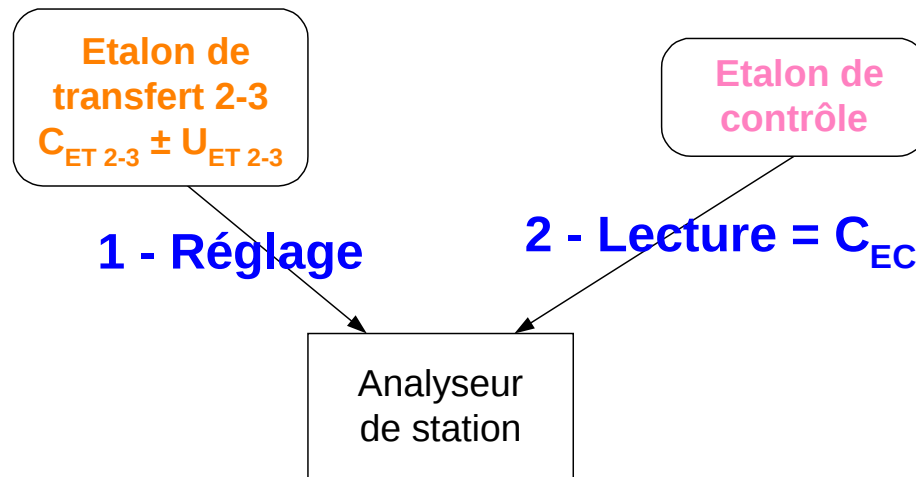
|                           | Incertitude élargie relative<br>sur les ET 2-3 |
|---------------------------|------------------------------------------------|
| SO <sub>2</sub> (100 ppb) | 2 à 3 %                                        |
| NO (200 ppb)              | 1,5 à 2 %                                      |
| O <sub>3</sub> (100 ppb)  | 2 à 2,5 %                                      |
| CO (9 ppm)                | 2%                                             |

# Description du raccordement de l'analyseur de station au Niveau 3 (1)

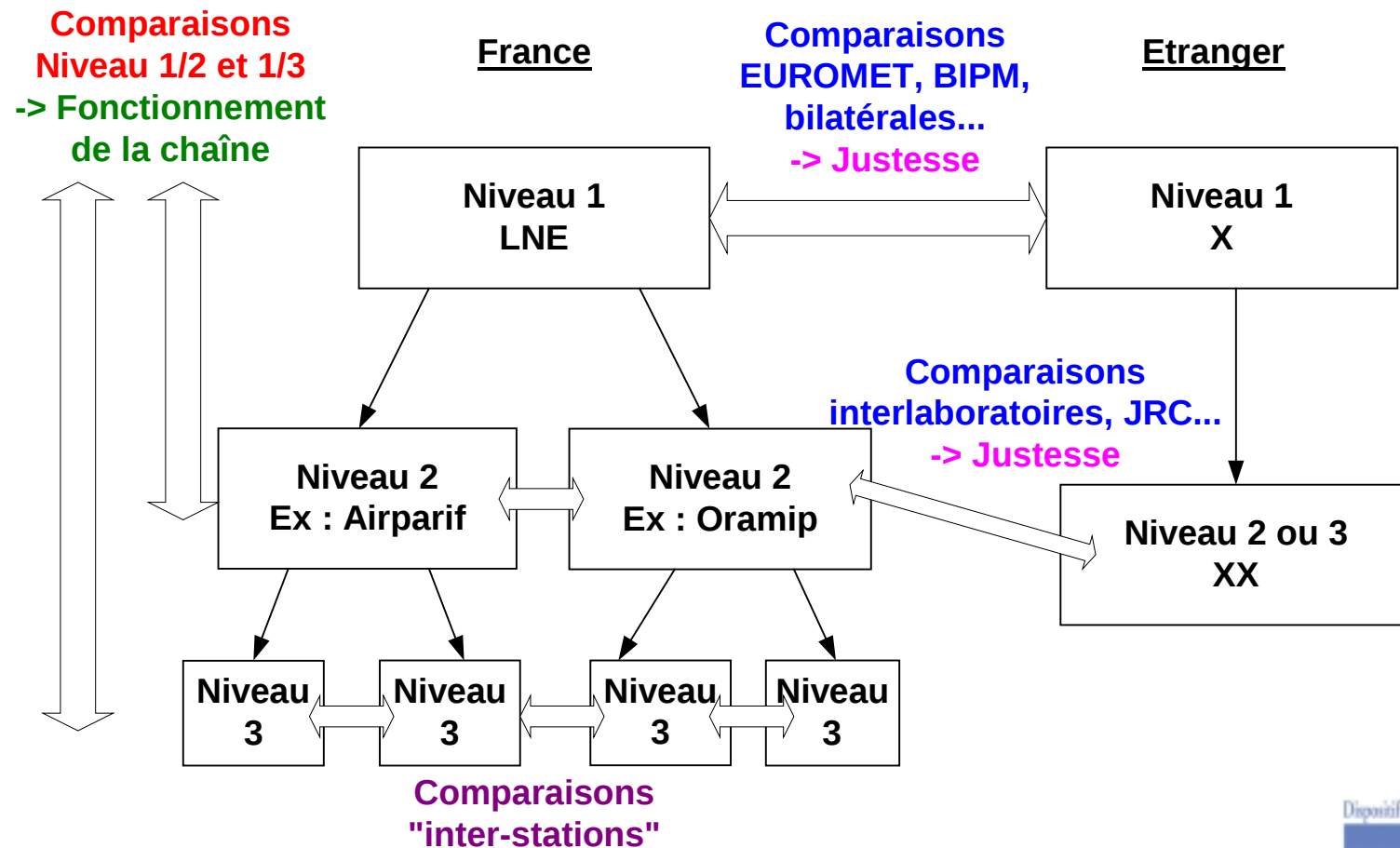


# Description du raccordement de l'analyseur de station au Niveau 3 (1)

- **NIVEAU 3 : Station de mesure**
  - ⇒ Réglage de l'analyseur de station (3 mois)
  - ⇒ Détermination de la concentration de l'étalon de contrôle



# Organisation de comparaisons



Dispositif National de Surveillance de la Qualité de l'Air



# Comparaisons bilatérales (1)



- **2003** : Organisation d'une comparaison bilatérale entre le National Physical Laboratory (NPL) en Angleterre et le LNE avec des étalons de transfert : NO ( $\approx 100$  ppb), SO<sub>2</sub> ( $\approx 150$  ppb) et NO<sub>2</sub> ( $\approx 150 \cdot 10^{-9}$  mol/mol)

## Résultats NO<sub>2</sub>:

| Résultats LNE                                     |                                                      |                           |
|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------|
| Conc. mesurée<br>avec l'analyseur 42C<br>(en ppb) | Conc. mesurée<br>avec l'analyseur LMA-3D<br>(en ppb) | Résultats NPL<br>(en ppb) |
| 159,2                                             | 157,1                                                | 157,1                     |

# Comparaisons bilatérales (2)



- **2003** : Organisation d'une comparaison bilatérale entre le National Physical Laboratory (NPL) en Angleterre et le LNE avec des étalons de transfert : NO ( $\approx 100$  ppb), SO<sub>2</sub> ( $\approx 150$  ppb) et NO<sub>2</sub> ( $\approx 150 \cdot 10^{-9}$  mol/mol)

## Résultats SO<sub>2</sub> :

| Résultats LNE             |                     | Résultats NPL             |                     |
|---------------------------|---------------------|---------------------------|---------------------|
| Conc. mesurée<br>(en ppb) | U (k=2)<br>(en ppb) | Conc. mesurée<br>(en ppb) | U (k=2)<br>(en ppb) |
| Avril 03 : 151,0          | 3,1                 | Fév 03 : 150,8            | 1,5                 |
|                           |                     | Juin 03 : 147,7           | 1,5                 |

# Comparaisons bilatérales (3)



- **2003** : Organisation d'une comparaison bilatérale entre le National Physical Laboratory (NPL) en Angleterre et le LNE avec des étalons de transfert : NO ( $\approx 100$  ppb), SO<sub>2</sub> ( $\approx 150$  ppb) et NO<sub>2</sub> ( $\approx 150 \cdot 10^{-9}$  mol/mol)

## Résultats NO :

| Résultats LNE             |                     | Résultats NPL             |                     |
|---------------------------|---------------------|---------------------------|---------------------|
| Conc. mesurée<br>(en ppb) | U (k=2)<br>(en ppb) | Conc. mesurée<br>(en ppb) | U (k=2)<br>(en ppb) |
| 99,5                      | 3,5                 | 98,4                      | 2,0                 |

# Comparaisons internationales



- **2004 :**

- Comparaison internationale sur l'ozone (0-500 ppb) organisée par le BIPM : réalisation des essais en février 2004

- Comparaison internationale sur SO<sub>2</sub> (280 ppb) organisée par le NPL : réalisation des essais en juin 2004

- Comparaison internationale sur NO (730 ppb) organisée par le NPL : réalisation des essais en juin 2004

**⇒ Résultats début 2005**

**(Financement BNM)**



# Comparaisons nationales

## Circulation de bouteilles aveugles (1)

- **2001/2002** : Circulation de bouteilles aveugles de NO ( $\approx 200$  ppb), SO<sub>2</sub> ( $\approx 100$  et  $200$  ppb) et CO ( $\approx 9$  ppm) entre le LNE et les niveaux 2

⇒ *NO, SO<sub>2</sub> et CO : écart relatif entre le LNE et les niveaux 2  
de l'ordre de 2 %*

# Comparaisons nationales

## Circulation de bouteilles aveugles (2)

- **2002/2003** : Circulation de bouteilles de NO ( $\approx 200$  ppb) et SO<sub>2</sub> ( $\approx 100$  ppb) dans les niveaux 3

Participation de **19 réseaux de mesure** :

- **1<sup>ère</sup> campagne avec les réseaux** de mesure APL, AIR LR, ARPAM, AIR BREIZH, AMPASEL, A2S, AIRLOR, ATMO PC, AIRFOBEP et AIR NORMAND de juin à août 2002
- **2<sup>ème</sup> campagne avec les réseaux** de mesure ASCOPARG, ASQUADRA, AAPS, ESPOL, ATMO CA et AIR COM de février à juin 2003
- **3<sup>ème</sup> campagne avec les réseaux** de mesure ASQAB, QUALITAIR 06, ATMO AUVERGNE et AREMASSE de mai à août 2003

# Comparaisons nationales

## Circulation de bouteilles aveugles (3)

- 2002/2003 : Résultats SO<sub>2</sub>**

|               |                           | Intervalle des écarts relatifs<br>[Valeur min ; Valeur max] |                                                     |
|---------------|---------------------------|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
|               |                           | Ensemble<br>des résultats                                   | Résultats sans tenir compte de<br>certaines mesures |
| Avant réglage | 1 <sup>ère</sup> campagne | - 4 à + 7 %                                                 | - 3 à + 2 %                                         |
|               | 2 <sup>ème</sup> campagne | - 7 à + 4 %                                                 | - 4 à + 4 %                                         |
|               | 3 <sup>ème</sup> campagne | - 5 à + 11 %                                                | - 4 à + 3 %                                         |
| Après réglage | 1 <sup>ère</sup> campagne | - 4 à + 3 %                                                 | - 3 à + 3 %                                         |
|               | 2 <sup>ème</sup> campagne | - 8 à + 4 %                                                 | - 4 à + 4 %                                         |
|               | 3 <sup>ème</sup> campagne | - 8 à + 10 %                                                | - 5 à + 3 %                                         |

⇒ **Écarts relatifs LNE / Niveaux 3 avant et après réglage de  $\pm 10$  %**

⇒ **Pas d'amélioration significative des écarts relatifs après réglage de l'analyseur de station avec l'ET 2-3**

⇒ **Écarts relatifs LNE / Niveaux 3 dans un intervalle de  $\pm 4$  % (100 ppb) avant et après réglage *après élimination de certaines mesures***

# Comparaisons nationales

## Circulation de bouteilles aveugles (4)

- 2002/2003 : Résultats NO**

|               |                           | Intervalle des écarts relatifs<br>[Valeur min ; Valeur max] |                 |                                                     |                 |
|---------------|---------------------------|-------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------------------------------------------|-----------------|
|               |                           | Ensemble<br>des résultats                                   |                 | Résultats sans tenir compte de<br>certaines mesures |                 |
|               |                           | NO                                                          | NO <sub>x</sub> | NO                                                  | NO <sub>x</sub> |
| Avant réglage | 1 <sup>ère</sup> campagne | - 7 à + 3 %                                                 | - 5 à + 4 %     | -                                                   | -               |
|               | 2 <sup>ème</sup> campagne | - 5 à + 1 %                                                 | - 4 à + 2 %     | - 3 à + 1 %                                         | - 3 à + 2 %     |
|               | 3 <sup>ème</sup> campagne | - 6 à + 2 %                                                 | - 6 à + 2 %     | - 3 à + 2 %                                         | - 3 à + 2 %     |
| Après réglage | 1 <sup>ère</sup> campagne | - 5 à + 2 %                                                 | - 3 à + 3 %     | -                                                   | -               |
|               | 2 <sup>ème</sup> campagne | - 5 à + 2 %                                                 | - 3 à + 2 %     | - 2 à + 2 %                                         | - 2 à + 2 %     |
|               | 3 <sup>ème</sup> campagne | - 3 à 0 %                                                   | - 3 à 0 %       | - 3 à 0 %                                           | - 3 à 0 %       |

⇒ **Écarts relatifs LNE / Niveaux 3 compris entre - 7 et + 3 % avant réglage et entre - 5 et + 2 % après réglage**

⇒ **Amélioration des écarts relatifs après réglage de l'analyseur avec l'étalon de transfert 2 vers 3**

⇒ **Écarts relatifs LNE / Niveaux 3 dans un intervalle de  $\pm 3$  % (200 ppb) avant et après réglage après élimination de certaines mesures**

# Comparaisons nationales

## Circulation de bouteilles aveugles (5)

- **2004 :**

⇒ Circulation de bouteilles de NO ( $\approx 200$  ppb), SO<sub>2</sub> ( $\approx 100$  ppb) et CO ( $\approx 9$  ppm) dans les niveaux 3

⇒ 2 campagnes de 6 réseaux déjà effectuées

⇒ Résultats en cours de traitement