

Attention : *ce texte est un PROJET ; au-delà du 10/4/2002, vérifier son état.*

Nota : *ce document a été émis et est géré par DRC/AIRE.*

1. OBJET

Le présent document décrit un mode opératoire pour la détermination des incertitudes standards et des intervalles de confiance à 95% sur les caractéristiques des analyseurs de gaz.

2. CHAMP D'APPLICATION

Programme d'évaluation des analyseurs de pollution atmosphérique.

3. PERSONNES CONCERNEES

Ces dispositions concernent le personnel de l'unité AIRE, mais plus particulièrement les responsables et techniciens d'essai listés dans le document pq_programme.

4. DOCUMENTS ASSOCIES

GUM

ISO 14956

pq_évaluation

5. GENERALITES -SOURCES D'INCERTITUDES

Dans le cas le plus général, l'incertitude sur la caractéristique que l'on cherche à déterminer comprend trois sources principales :

- la première est liée à la stabilité (et non pas à la valeur vraie) des conditions d'environnement et des paramètres liés d'échantillon. Pour expliciter, imaginons par exemple que l'on réalise un essai visant à quantifier l'effet de la température ambiante sur la réponse de l'analyseur. Au cours de l'essai, d'autres paramètres d'environnement, fixés à une valeur constante, vont varier légèrement, en restant toutefois dans les limites de variation prescrites par le pq_évaluation. La variation inopportune de ces paramètres d'environnement va entraîner une légère modification de la réponse de l'appareil. Or cette modification sera considérée comme due au seul effet de la température, et induira une incertitude sur la caractéristique "effet de la température" que l'on cherche à déterminer (voir en 5.1 ci-après).
- la deuxième est liée à l'incertitude sur les valeurs vraies :
 - de la concentration des gaz d'essais générés par le banc décrite en 5.2.1. ci-après
 - de la variation des paramètres d'environnement (par exemple, incertitude sur la variation de la température lorsqu'on cherche à quantifier l'influence de ce paramètre sur la réponse de l'appareil etc...), décrite en 5.2.2. ci-après,
- la troisième est liée à la stabilité de génération des gaz d'essai par le banc de génération. Elle est décrite en 5.3. ci-après.

Note importante :

Dans l'approche décrite par le GUM, l'incertitude sur la valeur vraie d'une grandeur varie en $\frac{1}{\sqrt{n}}$ de l'écart type expérimental. Dans le cas présent, il y a lieu de bien distinguer le nombre n de séquences de mesurage réalisées pour la détermination d'une caractéristique donnée, du nombre N de déterminations de cette caractéristique, correspondant à $n \times N$ séquences de mesurages. Pour un référentiel normatif donné, qui fixe notamment le nombre minimum de séquences de mesurage nécessaires à la détermination d'une caractéristique, le fait d'augmenter le nombre n de séquences ne diminue pas nécessairement l'incertitude sur la caractéristique déterminée. En augmentant le nombre de séquences, on augmente en effet les risques d'instabilité ou de dérive du banc. Seule la répétition ou la reproduction des essais d'évaluation (augmentation du nombre N), est susceptible de conduire à une diminution de l'incertitude sur la valeur vraie des caractéristiques déterminées. Cette répétition est toutefois difficile à mettre en œuvre, du fait de la durée déjà élevée d'un essai d'évaluation.

5.1. INCERTITUDE PROVENANT DE L'INSTABILITE DES CONDITIONS D'ENVIRONNEMENT

L'incertitude u_{se} provenant de l'instabilité des conditions d'environnement, est calculée en utilisant :

- les variations autorisées ou observées des paramètres d'environnement telles qu'elles apparaissent dans le pq_évaluation.
- une estimation, éventuellement par léger excès, des caractéristiques de l'analyseur soumis aux essais (par exemple valeur limite sur la caractéristique envisagée telle qu'elle ressort des textes normatifs ou réglementaires).

Le tableau ci-dessous donne un exemple d'un tel calcul pour un analyseur de SO₂ opérant dans l'air ambiant dans la gamme 0-1000 ppb.

	Variation autorisée ou habituelle des paramètres d'environnement ¹	Caractéristiques estimées par excès (valeurs limites qui apparaissent au paragraphe 7.2. du prEN SO ₂)	Variation de la réponse de l'instrument
Pression de l'échantillon	±1 kPa	1%/kPa	1%
Pression ambiante	±1 kPa	1%/kPa	1%
Température ambiante	±1°C	1ppb/10K	0,1 ppb
Température de l'échantillon	±1°C	1ppb/10K	0,1 ppb
Tension électrique	±1V	1ppb/10V	0,1 ppb
Humidité ambiante	±10% HR	non significatif	
Fréquence de l'alimentation électrique	±1%	non significatif	
Débit de l'échantillon	±1%	non significatif (voir note 6 au chapitre 6.1.)	

¹ le cas échéant, on pourra choisir la variation réellement observée au cours de la détermination d'une caractéristique particulière, et notamment pour ce qui concerne la pression.

L'incertitude correspondante sur la lecture de l'instrument, pour un essai particulier donné, est calculée comme suit à différents niveaux de concentration :

au niveau du zéro,

$$u_{se} = \sqrt{\frac{(0 * 1\%)^2}{3} + \frac{(0 * 1\%)^2}{3} + \frac{0,1^2}{3} + \frac{0,1^2}{3} + \frac{0,1^2}{3}} = 0,1 \text{ppb}$$

au niveau de 500 ppb,

$$u_{se} = \sqrt{\frac{(500 * 1\%)^2}{3} + \frac{(500 * 1\%)^2}{3} + \frac{0,1^2}{3} + \frac{0,1^2}{3} + \frac{0,1^2}{3}} = 4 \text{ppb}$$

5.2. INCERTITUDES SUR LA VALEUR VRAIE DES CONCENTRATIONS GENEREES ET DES PARAMETRES D'ENVIRONNEMENT

5.2.1. Incertitudes sur la valeur vraie des concentrations

L'incertitude u_c sur la valeur vraie des concentrations générées est calculée à partir :

- des incertitudes sur les bouteilles de gaz ou les générateurs d'air de zéro, selon les spécifications annoncées par le fournisseur,
- des incertitudes sur les systèmes de génération ou de dilution (générateur à buses soniques, photomètre...) selon les spécifications annoncées par le prestataire ayant assuré le raccordement métrologique de ces systèmes.

Exemple : pour une bouteille de gaz donnée à 100 ppm $\pm$ 1 ppm raccordée à un diluteur à buse sonique etc..., $u_c = [\text{à compléter}]$

5.2.2. Incertitudes sur la valeur vraie des paramètres d'environnement

En première estimation, l'incertitude u_e sur la valeur vraie des paramètres d'environnement est calculée à partir de la variation autorisée de ces paramètres :

	variations autorisées V_r des paramètres X	incertitude correspondante u_e
Température ambiante	$\pm 1^\circ\text{C}$	$\frac{V_r}{\sqrt{3}}$
Humidité relative	$\pm 10\%$	
Pression	connue à $\pm 0,2\text{kPa}$	
Tension du réseau	$\pm 1\%$	
Fréquence du réseau	$\pm 1\%$	
Température de l'échantillon	$\pm 2^\circ\text{C}$	
Débit de l'échantillon	$\pm 1\%$	
Pression de l'échantillon	connue à $\pm 0,2\text{kPa}$	

On calcule ensuite l'incertitude sur les indications de l'analyseur qui provient de la méconnaissance de la valeur vraie de la variation ΔX d'un paramètre d'environnement X, et qui est égale à $\frac{u_e}{\Delta X}$.

Exemple : pour un essai sur l'effet de la température, si la variation de température est de 10°C et si la différence sur les indications de l'analyseur est de 10 ppb, la caractéristique "effet de la température" sera de $x_T = 10 \text{ ppb}/10^\circ\text{C}$ soit $1 \text{ ppb}/^\circ\text{C}$. L'incertitude sur x_T provenant de la méconnaissance de la variation vraie de la température sera égale à :

$$u_e = \left(\frac{1^\circ\text{C}}{\frac{\sqrt{3}}{10^\circ\text{C}}} \right) \approx 5.7\% \text{ de } 1 \text{ ppb}/^\circ\text{C}, \text{ soit } \pm 0,05 \text{ ppb}/^\circ\text{C}.$$

5.3. INCERTITUDES SUR LA STABILITE DES CONCENTRATIONS GENEREES

Cette incertitude u_{sc} correspond à la répétabilité de génération du banc d'essai et à sa dérive éventuelle dans le temps. Elle est difficile à appréhender par un calcul de propagation des incertitudes ou par un essai de validation.

Un calcul de propagation nécessiterait de connaître l'influence des conditions d'environnement sur la réponse des systèmes de génération, ainsi que l'hystérésis de génération, les phénomènes physico-chimiques pouvant se produire dans les lignes d'alimentation (adsorption/désorption périodiques par exemple) etc... etc...

Un essai de validation nécessiterait d'installer sur le banc un analyseur "idéal et parfait" (ou un nombre infini d'analyseurs dont les caractéristiques seraient aléatoirement distribuées), qui mesurerait alors la répétabilité et la dérive du banc proprement dites.

On propose donc de se baser sur une estimation de l'incertitude à partir des résultats des essais de répétabilité et de dérive réels. Pour des essais d'évaluation sur un analyseur donné, l'incertitude u_{sc} liée à la stabilité du banc sera estimée au quart du plus faible² (en valeur absolue) des écarts types de répétabilité et de dérive déterminés pour l'appareil évalué et pour le ou les analyseur(s) de comparaison.

Ces calculs peuvent éventuellement être complétés et ajustés, en prélevant les gaz d'essai dans des sacs ou ampoules fermés, qui sont ensuite analysés en laboratoire de chimie. L'incertitude sur la stabilité du banc est alors choisie comme égale à la différence qui apparaît entre des valeurs de concentration supposées identiques.

Exemple : au cours d'une évaluation, on a obtenu les caractéristiques suivantes pour l'analyseur évalué et pour l'analyseur de comparaison. On en déduit l'incertitude sur la stabilité de génération, dans différentes conditions de concentrations et de temps.

	Analyseur évalué	Analyseur de comparaison	Incrtitude u_{sc} sur la stabilité de génération
Répétabilité à 10 ppb ($\frac{1}{2}j$)	0,5 ppb	0,2 ppb	$\frac{0,2}{4} = 0,05ppb$
Répétabilité à 50 ppb ($\frac{1}{2}j$)	0,3 ppb	0,2 ppb	$\frac{0,2}{4} = 0,05ppb$
Répétabilité à 100 ppb ($\frac{1}{2}j$) ³	1,9 ppb	2 ppb	$\frac{1,9}{4} \approx 0,5ppb$
Répétabilité à 150 ppb ($\frac{1}{2}j$) ⁴	10 ppb	11 ppb	essai à refaire
Répétabilité à 500 ppb ($\frac{1}{2}j$)	20 ppb	12 ppb	$\frac{12}{4} = 3ppb$
Dérive de signal au niveau 100 ppb	6 ppb/7j	4 ppb/ 7j	$\frac{4}{4} \approx 1ppb$ sur 7 jours

² et non pas la plus élevée, qui est fixée par l'appareil le plus "mauvais" des deux

³ pour cet essai; les deux caractéristiques diffèrent de moins de 20% (voir pq_évaluation). Un travail critique sur les valeurs individuelles obtenues, a toutefois montré que celles-là ne variaient pas de manière concomitante. L'essai a donc été validé.

⁴ pour cet essai; les deux caractéristiques diffèrent de moins de 20% (voir pq_évaluation). Un travail critique sur les valeurs individuelles obtenues a montré que celles-là variaient de manière concomitante. L'essai a donc été invalidé.

6. COMBINAISON DES INCERTITUDES

Pour chaque caractéristique évaluée, l'incertitude standard u est calculée en combinant, selon les prescriptions décrites ci-après, les différentes sources d'incertitude spécifiques.

L'intervalle de confiance à 95% U , qui figure dans le rapports d'essais, est ensuite calculé en utilisant un facteur de couverture estimé à 2^5 pour l'ensemble des caractéristiques déterminées :

$$U = k \times u = 2 \times U$$

6.1. TEMPS DE REPONSE, TEMPS MORT, TEMPS DE MONTEE, TEMPS DE DESCENTE

Pour ces caractéristiques, l'incertitude provient en partie du temps de réponse du banc, t_{banc} . Ce temps de réponse du banc est variable d'une séquence de mesurage à l'autre, mais sa valeur maximale peut être estimée ou calculée à partir des débits et du volume du système de génération.

Un écart-type élevé de répétabilité pour la détermination des temps de réponse peut également apparaître lorsque l'analyseur soumis aux essais a un temps mort important. Ce temps mort important peut être intrinsèque, pour des analyseurs discontinus, ou extrinsèque, du fait du réglage du temps d'intégration, pour des analyseurs continus. Dans des conditions de temps morts importants, le moment où on produit un échelon de concentration intervient, de manière aléatoire, à différents moments du cycle de mesure de l'analyseur soumis aux essais. Dans ces conditions, l'écart type de répétabilité est estimé à t_i , valeur du temps d'intégration d'un analyseur continu (ou la fréquence d'un analyseur discontinu), à laquelle on ajoute la fréquence d'acquisition et de saisie des données, f_s , connue et fixée pendant les essais.

L'incertitude correspondante est $\frac{t_i + f_s}{\sqrt{N}}$, où N est le nombre d'essais de temps de réponse réalisés.

Au final, l'incertitude standard sur le temps de réponse sera :

$$u = \sqrt{t_{\text{banc}}^2 + \frac{(t_i + f_s)^2}{N}}$$

⁵ il s'agit d'un choix récusable, mais justifié par le fait que même si un essai n'est réalisé qu'une seule fois, il se base sur un grand nombre de lectures indépendantes sur l'analyseur évalué.

⁶ le débit d'échantillon est également un paramètre qui influe de manière déterminante dans l'essai du temps de réponse. Toutefois, ce débit étant fixé constant au cours des essais, et qu'il est déjà intégré dans le temps mort de l'analyseur, il n'est pas considéré comme une source d'incertitude supplémentaire.

Exemple :

Temps de réponse du banc : $t_{\text{banc}}=5$ secondes (estimation)

Fréquence d'acquisition et de saisie des données : $f_s=1$ seconde

Temps d'intégration : $t_i=60$ secondes

Nombre d'essais : 10

$$u = \sqrt{1 + 5^2 + \frac{(60 + 1)^2}{10}} \approx 20 \text{ secondes}$$

$U = 40$ secondes

6.2. REPETABILITE

On combine les incertitudes sur la stabilité de la concentration générée et celles sur la stabilité des conditions d'environnement, déterminées conformément à 5.1. et 5.3. ci-dessus.

$$u = \sqrt{u_{sc}^2 + u_{se}^2}$$

Le calcul est réalisé pour chaque concentration appliquée.

Exemple :

à un niveau de 500 ppb, $u_{sc} = 3$ ppb et $u_{se} = 4$ ppb

On en déduit : $u = 5$ ppb et $U = 10$ ppb

6.3. LINEARITE

On combine les incertitudes sur la stabilité de la concentration générée, celles sur la stabilité des conditions d'environnement et celles sur la valeur vraie des concentrations, déterminées conformément à 5.1., 5.2. et 5.3. ci-dessus.

$$u = \sqrt{u_{se}^2 + u_{sc}^2 + u_c^2}$$

Ce calcul est réalisé pour chaque concentration étudiée. L'intervalle de confiance à 95% (exprimée en ppb) est comparée aux écarts de linéarité déterminés au cours de l'essai.

Exemple :

On a trouvé un écart de linéarité de +3% au niveau de 500 ppb, soit +15 ppb. L'incertitude sur cette détermination est calculée en utilisant :

$u_{sc} = 3$ ppb et $u_{se} = 4$ ppb à un niveau de 500 ppb (voir les exemples en 5.1. et 5.3.),

$u_c=3$ ppb à un niveau 500 ppb (il s'agit de l'incertitude induite par le banc de dilution, c'est à dire de l'une par rapport à l'autre des concentrations utilisées pour l'effet de la dérive, et non pas de celle sur les concentrations de la bouteille source).

Au final, $u = \sqrt{3^2 + 4^2 + 3^2} = \sqrt{34} = 5,8$ ppb et $U = 11,6$ ppb

L'écart de linéarité observé est donc compris, avec une probabilité de 95%, entre +3,4 ppb et +26,6 ppb, soit entre +0,68% et +5,32%.

6.4. LIMITE DE DETECTION, LIMITE DE QUANTIFICATION

On combine l'incertitude provenant de la stabilité des conditions d'environnement, déterminées au niveau du zéro conformément à 5.1. ci-dessus et celle sur la stabilité des concentrations générées, à la plus faible d'entre elles.

$$u = \sqrt{u_{se}^2 + u_{sc}^2}$$

Exemple

Pour un essai de limite de détection, réalisé à une concentration de 10 ppb, on a trouvé une limite de détection de $x_D = 2$ ppb.

En reprenant les indications qui apparaissent en 5.1. et 5.3. ci-dessus, on détermine :

$$u_{se} = \sqrt{\frac{(10 * 1\%)^2}{3} + \frac{(10 * 1\%)^2}{3} + \frac{0,1^2}{3} + \frac{0,1^2}{3} + \frac{0,1^2}{3}} = 0,13 \text{ ppb}$$

$$\text{et } u_{sc} = 0,05 \text{ ppb}$$

d'où il vient : $u = 0,14$ ppb et $U = 0,28$ ppb

On aura donc $x_D = 2 \pm 0,28$ ppb

6.5. DERIVE

On combine les incertitudes sur la stabilité de la concentration générée et celles sur la stabilité des conditions d'environnement, déterminées conformément à 5.1. et 5.3. ci-dessus.

$$u = \sqrt{u_{se}^2 + u_{sc}^2}$$

Le calcul est réalisé à la concentration appliquée et avec les variations des conditions d'environnement réellement observées pendant toute la durée des essais.

6.6. EFFET DE LA PRESSION DE L'ECHANTILLON

On combine les incertitudes sur la stabilité de la concentration générée, celles sur la stabilité des conditions d'environnement, et celles sur la valeur vraie de la variation de pression, déterminées conformément à 5.1., 5.2.2. et 5.3. ci-dessus.

$$u = \sqrt{u_{se}^2 + u_{sc}^2 + \left(\frac{u_e}{\Delta p}\right)^2}$$

Le calcul est réalisé au niveau de concentration appliqué pendant l'essai.

Exemple :

pour un essai sur l'effet de la pression de l'échantillon, on a obtenu une variation des indications de l'analyseur de 5 ppb, au niveau de 100 ppb, pour une variation de pression de 5kPa.

La caractéristique "effet de la pression" est donc de $x_p = 5 \text{ ppb}/5 \text{ kPa}$ soit 1 ppb/kPa.

Les différentes sources d'incertitude proviennent :

- de la stabilité de génération déterminée en 5.3., $u_{sc} = 0,5 \text{ ppb}$ soit 0,5%
- de la stabilité de l'environnement déterminée en 5.1., u_{se}

$$u_{se} = \sqrt{\frac{(100 * 1\%)^2}{3} + \frac{(100 * 1\%)^2}{3} + \frac{0,1^2}{3} + \frac{0,1^2}{3} + \frac{0,1^2}{3}} = 0,67 \text{ ppb} \text{ soit } 0,67\%$$

- de la méconnaissance de la variation vraie de la pression :

$$u_e = \left(\frac{\frac{0,2 \text{ kPa}}{\sqrt{3}}}{5 \text{ kPa}} \right) \approx 2,3\%$$

Au final, $u = \sqrt{(0,5)^2 + (0,67)^2 + (2,3)^2} = 2,44\%$ soit un intervalle de confiance $U=4,88\%$, arrondi à 5%.

L'effet de la pression sera donc $x_p = 1 \text{ ppb}/\text{kPa} \pm 5\%$.

6.7. EFFET DE LA TEMPERATURE DE L'AIR ENVIRONNANT

On combine les incertitudes sur la stabilité de la concentration générée, celles sur la stabilité des conditions d'environnement, et celles sur la valeur vraie de la variation de la température, déterminées conformément à 5.1., 5.2.2 et 5.3. ci-dessus.

$$u = \sqrt{u_{se}^2 + u_{sc}^2 + \left(\frac{u_e}{\Delta T} \right)^2}$$

Le calcul est réalisé au niveau de concentration appliqué pendant l'essai (voir l'exemple en 6.6. ci-dessus).

6.8. EFFET DE LA TEMPERATURE DE L'ECHANTILLON

On combine les incertitudes sur la stabilité de la concentration générée, celles sur la stabilité des conditions d'environnement, et celles sur la valeur vraie de la variation de la température de l'échantillon, déterminées conformément à 5.1., 5.2.2. et 5.3. ci-dessus.

$$u = \sqrt{u_{se}^2 + u_{sc}^2 + \left(\frac{u_e}{\Delta T}\right)^2}$$

Le calcul est réalisé au niveau de concentration appliqué pendant l'essai (voir l'exemple en 6.6. ci-dessus).

6.9. EFFET DE LA TENSION D'ALIMENTATION ELECTRIQUE

On combine les incertitudes sur la stabilité de la concentration générée, celles sur la stabilité des conditions d'environnement, et celles sur la valeur vraie de la variation de tension électrique, déterminées conformément à 5.1., 5.2.2. et 5.3. ci-dessus.

$$u = \sqrt{u_{se}^2 + u_{sc}^2 + \left(\frac{u_e}{\Delta V}\right)^2}$$

Le calcul est réalisé au niveau de concentration appliqué pendant l'essai (voir l'exemple en 6.6. ci-dessus).

6.10. EFFET DES INTERFERENTS (Y COMPRIS HUMIDITE)

On combine les incertitudes sur la stabilité de la concentration générée, celles sur la stabilité des conditions d'environnement et celles découlant de la méconnaissance des concentrations vraies des gaz interférents, déterminées conformément à 5.1., 5.2. (5.2.1. et 5.2.2.) et 5.3. ci-dessus.

$$u = \sqrt{u_{se}^2 + u_{sc}^2 + \left(\frac{u_{c_i}}{c_i}\right)^2}, \text{ où } c_i \text{ est la concentration en interférent appliquée.}$$

Le calcul est réalisé au niveau de concentration appliqué pendant l'essai.

Exemple : pour un analyseur testé on a obtenu, au niveau de 100 ppb, un effet d'interférent de 20 ppb pour 2 ppm d'interférent injecté, soit 10 ppb/ppm.

Au niveau 100 ppb et pendant la durée des essais : $u_{se} = 0,67$ ppb soit 0,67% de 100 ppb et $u_{sc} = 0,5$ ppb soit 0,5% de 100 ppb.

Par ailleurs, l'incertitude sur la composition en substance interférente, telle qu'elle découle de 2.2.1., est de 0,05 ppm au niveau de la concentration injectée de 2 ppm, soit

$$u_{c_i} = \frac{0,05 \text{ ppm}}{2 \text{ ppm}} = 2,5\%.$$

Au final, l'incertitude sur l'effet de l'interférent est $u = \sqrt{(0,67)^2 + (0,5)^2 + (2,5)^2} = 2,63\%$ soit un intervalle de confiance à 95% de 5,26%.

On aura donc $x_i = 10 \text{ ppb/ppm} \pm 5,26\%$.