



INERIS



GUIDE PRATIQUE
POUR L'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE DE MESURE
ASSOCIEE AUX
SYSTEMES DE MESURE AUTOMATIQUES DES GAZ
(CONTROLE QUALITE QAL1)

JANVIER 2004

GUIDE PRATIQUE
POUR L'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE DE MESURE
ASSOCIEE AUX
SYSTEMES DE MESURE AUTOMATIQUES DES GAZ
(CONTROLE QUALITE QAL1)

JANVIER 2004

Ce document comporte 35 pages (hors couverture).

Guide élaboré avec la collaboration :

Du CETIAT : CENTRE TECHNIQUE DES INDUSTRIES AÉRAULIQUES ET THERMIQUES
Domaine Scientifique de la Doua – 25, avenue des Arts – BP 2042 –69603 Villeurbanne
Cedex – France

Tél. +33 (0)4 72 44 49 00 - Fax. +33 (0)4 72 44 49 49

De l'INERIS : INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES
Parc Technologique ALATA – BP 2 – 60550 Verneuil-En-Halatte – France

Tél. +33 (0)3 44 55 66 77 - Fax. +33 (0)4 44 55 66 99

Du LNE : LABORATOIRE NATIONAL D'ESSAIS
ZA de Trappes-Élancourt – 29 avenue Roger Hennequin – 78197 Trappes Cedex –
FRANCE

Tél. +33 (0)1 30 69 10 00 - Fax. +33 (0)1 30 69 12 34

TABLE DES MATIERES

1. INTRODUCTION.....	3
2. TEXTES DE REFERENCE	5
2.1 Normes	5
2.2 Textes réglementaires	5
3. DEFINITIONS.....	6
4. PROCESSUS D'ESTIMATION DES INCERTITUDES	7
5. APPLICATION AU CAS DE L'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE POUR LA QUALIFICATION D'UN ANALYSEUR.....	8
5.1 Analyse du processus de mesure	8
5.2 Modélisation mathématique de la mesure et calcul de l'incertitude-type composée	9
5.3 Calcul des incertitudes-types.....	13
5.4 Calcul de l'incertitude élargie	21
6. EXEMPLE : INCERTITUDE ASSOCIEE AU RESULTAT DE MESURE D'OXYDES D'AZOTE PAR UN ANALYSEUR A CHIMILUMINESCENCE	22
6.1 Modélisation du processus de mesure et calcul de l'incertitude-type composée	23
6.2 Application numérique.....	27
6.3 Calcul des incertitudes-types composées et des incertitudes élargies	29
7. LISTE DES ANNEXES	31
ANNEXE A LOI DE PROPAGATION ET CHOIX DES LOIS DE PROBABILITE.....	32
ANNEXE B VALEURS DES SEUILS D'INCERTITUDES A NE PAS DEPASSER	34
ANNEXE C CONTACTS	35

1. INTRODUCTION

Ce guide a pour objectif d'aider les utilisateurs de systèmes de mesure automatiques de gaz, en particulier dans le cadre de l'autosurveillance des rejets gazeux atmosphériques¹, à déterminer l'incertitude associée aux résultats de mesure. Il décrit comment établir un budget d'incertitudes à partir des caractéristiques métrologiques de l'analyseur et de sa ligne de prélèvement associée et des conditions d'environnement pouvant avoir une influence sur la réponse de l'appareil.

Le calcul de l'incertitude associée aux résultats de mesure fournis par les appareils utilisés en autosurveillance est nécessaire pour s'assurer que le système de mesure répond aux exigences réglementaires. En effet, outre des valeurs limites d'émission, les Directives européennes relatives à l'incinération des déchets et aux grandes installations de combustion, ainsi que les arrêtés ministériels transposant ces Directives en droit français, définissent des « intervalles de confiance à 95% » à ne pas dépasser lors des mesures réalisées en autosurveillance (voir en annexe B les valeurs de ces intervalles de confiance). Il est à noter que ces intervalles de confiance sont considérés comme équivalents à des incertitudes élargies associées aux résultats de mesure, avec un coefficient d'élargissement pris égal à 2.

Deux cas d'estimation de l'incertitude de mesure sont à distinguer :

- **Le cas de la qualification du système de mesure** : il s'agit d'un calcul d'incertitude effectué avant la mise en œuvre du matériel sur site, afin de vérifier que l'analyseur permet de mesurer le composé visé au niveau de la valeur limite d'émission (VLE) en respectant le seuil d'incertitude fixé par la réglementation, ou une limite qui peut être donnée dans un document normatif² ou choisie par l'utilisateur.
- **Le cas d'un mesurage sur site** : il s'agit d'un calcul d'incertitude effectué après la mesure sur site, afin de déterminer l'incertitude associée au résultat de mesure obtenu, en prenant en compte les spécificités du site pendant la période de mesurage considérée (conditions d'environnement, matrice) et la dérive de l'appareil sur cette période. Ce calcul est également nécessaire pour un appareil d'autosurveillance après son installation, afin de s'assurer qu'il continue dans le temps à respecter l'exigence réglementaire relative à l'incertitude de mesure. C'est également une estimation qui doit être effectuée par les organismes qui réalisent des contrôles réglementaires d'installations industrielles, pour répondre, en tant que laboratoires accrédités, à l'exigence de la norme ISO 17025.

Pour les appareils utilisés en autosurveillance sur les installations industrielles, le premier cas, c'est à dire l'évaluation de l'aptitude à l'emploi de l'analyseur par comparaison à une incertitude de mesure requise, est qualifié de contrôle qualité « **QAL1** » (norme EN14181). **C'est ce cas qui est traité plus particulièrement dans ce guide.**

La norme EN 14181 relative à « l'assurance qualité des systèmes de mesure automatiques » (AMS), a été élaborée en appui des Directives européennes relatives à l'incinération des déchets et aux grandes installations de combustion.

¹ Dans ce contexte, le système de mesure automatique est désigné par le sigle AMS (Automatic Measurement System)

² Les protocoles normatifs décrivant les méthodes de référence mettant en jeu un système de mesure automatique, imposent de telles exigences.

Elle définit trois niveaux d'assurance qualité des AMS : QAL1, QAL2 et QAL3 (Quality Assurance Level), ainsi qu'un test de surveillance annuel : AST (Annual Surveillance Test), qui consistent :

- **Pour le QAL1**, à évaluer l'aptitude de l'AMS mis en œuvre dans des conditions opératoires spécifiques à délivrer des résultats de mesure en conformité avec l'incertitude requise, et en particulier au niveau de la VLE.
- **Pour le QAL2**, à réaliser un contrôle d'assurance qualité lors de l'installation de l'AMS et renouvelé périodiquement tous les 3 ans pour les UIOM et 5 ans pour les GIC. Il définit les procédures d'étalonnage et de validation de l'appareil après son installation sur une cheminée ou un conduit. La fonction d'étalonnage de l'AMS doit être déterminée à l'issue de la comparaison des résultats de l'AMS d'une part et de ceux de la méthode de référence d'autre part, cette dernière étant mise en œuvre en parallèle par un organisme agréé. Les résultats permettent en outre de tester la variabilité la réponse de l'appareil et de juger sa capacité à respecter les exigences réglementaires en terme d'incertitude dans les conditions du site sur lequel il est installé.
- **Pour le QAL3**, à faire un suivi de l'AMS dans le temps afin de s'assurer qu'il continue de fonctionner dans le domaine d'incertitude exigé et qu'il n'a pas dérivé. La méthode est basée sur des cartes de contrôle statistique remplies à partir des indications de lecture de l'appareil lors de l'injection de gaz d'étalonnage.
- **Pour l'AST**, à contrôler la validité des valeurs mesurées de l'AMS à l'aide d'une série de tests et de la mise en œuvre de 5 mesurages parallèles avec la méthode de référence. Cette procédure permet de déterminer si l'AMS fonctionne toujours dans les limites d'incertitude exigée – comme démontré dans l'essai précédant QAL 2 – et si la fonction d'étalonnage de l'essai de la QAL 2 reste valide.

La mise en œuvre du QAL1 s'appuie sur la norme **ISO 14956**, qui spécifie les modes opératoires pour d'une part déterminer l'incertitude de mesure d'un résultat à partir des caractéristiques métrologiques pertinentes de la méthode de mesurage, d'autre part pour vérifier la conformité avec les exigences de la tâche de mesurage qui lui est assignée.

Le présent guide, basé à la fois sur les spécifications de la norme ISO 14956 et sur le **GUM** (guide pour l'expression de l'incertitude de mesure NF EN 13005), a pour but de décrire de façon pratique les étapes pour établir le budget d'incertitude au niveau de la valeur limite d'émission dans le cas des systèmes de mesure automatiques de composés gazeux. Ce document ne traite pas le cas particulier des systèmes de mesure des poussières. La méthodologie décrite est ensuite mise en application dans un exemple présenté au chapitre 6 : il s'agit du calcul du budget d'incertitudes au niveau de la VLE, d'un système de mesure incluant un analyseur d'oxyde d'azote par chimiluminescence.

2. TEXTES DE REFERENCE

2.1 NORMES

NF X07-001 : « Vocabulaire international des termes fondamentaux et généraux de métrologie » (VIM)

EN 14181 : « Assurance qualité des systèmes de mesure automatiques »

NF ENV 13005 : Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (**GUM**)

NF EN ISO 14526 : « Evaluation de l'aptitude à l'emploi d'une procédure de mesurage par comparaison avec une incertitude de mesure requise »

ISO 17025 « Prescriptions générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais »

2.2 TEXTES REGLEMENTAIRES

Directive 2000/76/CE du 4 décembre 2000 relative à l'incinération des déchets

Arrêtés transposant la Directive 2000/76/CE en droit français :

Arrêté ministériel du 20 septembre 2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets non dangereux et aux installations incinérant des déchets d'activités de soins à risques infectieux,

Arrêté du 20 septembre 2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets dangereux.

Directive 2001//80/CE du 23 octobre 2001 relative à la limitation des émissions de certains polluants dans l'atmosphère en provenance des grandes installations de combustion

Arrêté transposant la Directive 2000/76/CE en droit français :

Arrêté ministériel du 30 juillet 2003 relatif aux chaudières présentes dans les installations existantes de combustion d'une puissance supérieure à 20 MW_{th}

3. DEFINITIONS

AMS : système de mesure automatique [EN 14181]

Système de mesure installé à demeure sur site en vue d'une surveillance en continu

Approbation de type

Décision prise par un organisme désigné, selon laquelle le modèle d'un analyseur est conforme à des exigences spécifiées.

Facteur d'élargissement [VIM]

Facteur numérique utilisé comme multiplicateur de l'incertitude – type composé pour obtenir l'incertitude élargie.

GIC

Grande installation de combustion.

Grandeur d'influence [VIM]

Grandeur qui n'est pas le mesurande mais qui a un effet sur le résultat de mesurage.

Il peut s'agir de grandeurs d'influences physiques (par exemple : la température ambiante, la tension électrique d'alimentation), ou de grandeurs d'influence chimiques aussi appelées interférents.

Incertitude de mesure [VIM]

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

[GUM] « l'incertitude du mesurage reflète l'impossibilité de connaître exactement la valeur du mesurande »

NOTES

1 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 écarts-types expérimentaux. Les autres composantes, qui peuvent aussi être caractérisées par des écarts-types, sont évaluées en admettant des distributions de probabilité, d'après l'expérience acquise ou d'après d'autres informations.

2 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.

Incertitude-type [GUM]

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

Incertitude type composée (ou combinée) [GUM]

Incertitude-type du résultat d'un mesurage, lorsque ce résultat est obtenu à partir des valeurs d'autres grandeurs, égale à la racine carrée d'une somme de termes ; ces termes sont les variances ou covariances de ces grandeurs, pondérées selon la variation du résultat de mesure en fonction de celle de ces grandeurs.

Incertitude élargie [GUM]

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.

Note : L'incertitude élargie s'obtient en multipliant l'incertitude-type composée par un facteur d'élargissement k .

Mesurage [VIM]

Ensemble d'opérations ayant pour but de déterminer une valeur d'une grandeur

Mesurande [VIM]

Grandeur particulière soumise à mesurage

UIOM

Usine d'incinération d'ordures ménagères

4. PROCESSUS D'ESTIMATION DES INCERTITUDES

L'incertitude associée au résultat d'un mesurage reflète l'impossibilité de connaître exactement la valeur du mesurande, du fait de l'existence possible de différentes sources d'erreurs plus ou moins identifiées : échantillonnage non représentatif (échantillonnage temporel, spatial, statistique), effet des conditions d'environnement, performances métrologiques du matériel de mesure, biais introduits par l'opérateur, les incertitudes propres aux étalons et matériaux de référence, approximations dans la procédure de mesure, etc.

L'évaluation de l'incertitude de mesure est un processus comportant plusieurs étapes :

- **La modélisation du mesurage** : la valeur à mesurer et les grandeurs qui interviennent dans le processus de mesure doivent être clairement définies. En effet, souvent la valeur du mesurande n'est pas déterminée directement mais à partir d'autres grandeurs, lesquelles peuvent être des constantes, des corrections d'erreurs systématiques, des grandeurs mesurées ou calculées à partir d'autres paramètres.

Une liste des sources significatives d'incertitude doit être dressée. Pour cela il est habituellement pratique de commencer par écrire l'équation de base utilisée pour calculer le mesurande. Dans cette équation, tous les paramètres peuvent avoir une incertitude associée à leur valeur qui contribuera à l'incertitude globale du résultat de mesure. Mais il convient de prendre également en compte d'autres sources qui n'apparaissent pas explicitement dans l'expression utilisée pour calculer le résultat de mesure, et qui, cependant, ont une influence sur le résultat (par exemple les conditions d'environnement, les interférents présents dans la matrice).

Une fois les sources d'incertitude significatives identifiées, une relation fonctionnelle reliant la valeur du mesurande aux paramètres dont il dépend est établie. Cette relation fonctionnelle, qui modélise le processus de mesure, est exprimée dans la mesure du possible sous forme d'une équation mathématique. Cependant dans certains cas, elle peut être indéterminée ou trop complexe pour être écrite explicitement. La quantification de l'incertitude de mesure s'appuie alors sur l'utilisation des résultats d'essais interlaboratoires.

- **La quantification des composantes de l'incertitude** : après avoir modélisé le processus de mesure, chaque source d'incertitude est évaluée pour obtenir sa contribution à l'incertitude globale.

La quantification de l'incertitude associée à chaque source peut se faire de façon statistique à partir d'observations répétées ; elle peut être aussi obtenue à partir d'autres sources d'information, par exemple à partir de certificats d'étalonnage, de spécifications de constructeurs sur le matériel, de résultats de mesures antérieures ou de la connaissance des matériels.

- **Le calcul de l'incertitude composée** : elle est obtenue par combinaison des composantes individuelles de l'incertitude, en appliquant la loi de propagation des incertitudes. Avant d'être combinées, les contributions doivent être exprimées sous forme « d'incertitude-types », grandeurs homogènes à des écarts-types.

Enfin à partir de l'incertitude-type composée est déterminée en général une « incertitude élargie » égale au produit de l'incertitude-type composée par un facteur d'élargissement. Ce dernier est choisi en fonction du niveau de confiance requis, et si l'incertitude composée est fondée sur des observations statistiques, en fonction du nombre de degrés de liberté. Dans la plupart des cas il est fixé à 2, ce qui correspond à un niveau de confiance de 95%.

5. APPLICATION AU CAS DE L'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE POUR LA QUALIFICATION D'UN ANALYSEUR

5.1 ANALYSE DU PROCESSUS DE MESURE

5.1.1 Concentration donnée par l'analyseur

Avec les analyseurs automatiques en continu, la concentration volumique C_{Vol} exprimée en ppm, %, ou ppb, du composé visé est mesurée directement :

$$C_{Vol} = f(C_{lue} + X_i) \quad (1)$$

Où X_i correspond aux grandeurs ayant une influence sur la mesure, liées :

- aux caractéristiques métrologiques de l'analyseur utilisé :
 - linéarité, dérive, répétabilité de la mesure, etc.
- aux paramètres d'influence de la mesure : il s'agit de grandeurs chimiques ou physiques auxquelles peuvent être sensibles les analyseurs. Ces paramètres vont avoir une influence sur la réponse de l'appareil s'ils varient au cours de la période de mesurage et prennent des valeurs différentes de celles qu'ils avaient lors de l'étalonnage ou lors du calibrage de l'analyseur. De plus ce sont des paramètres dont la valeur dépend des conditions de site et de la matrice des gaz.

Les principales grandeurs d'influence sont :

- les interférents chimiques, dont la nature varie selon le principe de mesure et donc selon le composé mesuré ;
- la température ambiante, la pression atmosphérique, la pression ou le débit de l'échantillon dans le cas des AMS extractifs, ou encore la tension électrique d'alimentation.
- à l'écart éventuel entre l'indication de l'analyseur selon que le gaz est injecté à l'entrée échantillonnage (aussi appelée port d'échantillonnage ou voie d'échantillonnage) ou aux entrées calibrage (entrée "zéro", entrée "étalon" ou « span »), si ces dernières sont utilisées pour le calibrage de l'analyseur.
- à l'incertitude associée au calibrage de l'analyseur, c'est à dire essentiellement à l'incertitude du mélange étalon.

La concentration volumique C_{Vol} est alors modélisée par l'équation :

$$C_{Vol} = C_{lue} + corrections \quad (2)$$

c'est à dire la somme de la concentration donnée par l'analyseur et des corrections dues aux paramètres cités ci-dessus ayant une influence sur la mesure.

5.1.2 Convertisseur

Certains analyseurs sont équipés de convertisseurs (par exemple analyseurs d'oxyde d'azote par chimiluminescence).

Une correction doit être ajoutée lorsque le convertisseur intervient dans le processus de mesure d'un composé, et si son rendement est différent de 100%.

5.1.3 Conversion du résultat à des conditions de référence

La concentration volumique donnée par l'analyseur dépend de la concentration réelle en oxygène et du type de ligne de prélèvement ; elle est exprimée sur gaz sec ou sur gaz humide.

Pour comparer les concentrations émises par différentes installations ou vérifier la conformité à une réglementation, la concentration mesurée doit généralement être exprimée en unité massique (par exemple en mg/m³), aux conditions normales de température et de pression, sur gaz sec, et à une condition de référence en oxygène (ou en dioxyde de carbone).

Le calcul de l'incertitude de la mesure exprimée dans les conditions de référence doit tenir compte des incertitudes liées aux conversions.

5.2 MODELISATION MATHÉMATIQUE DE LA MESURE ET CALCUL DE L'INCERTITUDE-TYPE COMPOSÉE

Pour calculer l'incertitude de mesure, le processus de mesure est modélisé, puis la loi de propagation des incertitudes est appliquée.

5.2.1 Modélisation développée de la mesure en concentration volumique

$$C_{Vol} = C_{lue} + Corr_{lin} + Corr_{0,dér} + Corr_{s,dér} + Corr_{rép} + Corr_{int} + Corr_{Tamb} + Corr_{Patm} + Corr_V + Corr_{Pech} + Corr_{cal} + Corr_{port,cal} \quad (3)$$

Où

C_{Vol}	est la concentration volumique du mesurande
C_{lue}	est la concentration donnée par l'analyseur
$Corr_{lin}$	est la correction de l'écart de linéarité
$Corr_{0,dér}$	est la correction de dérive intrinsèque à zéro
$Corr_{s,dér}$	est la correction de dérive intrinsèque en concentration
$Corr_{rép}$	est la correction de répétabilité de la mesure
$Corr_{int}$	est la correction de l'influence des interférents
$Corr_{Tamb}$	est la correction de l'influence de la température ambiante
$Corr_{Patm}$	est la correction de l'influence de la pression atmosphérique
$Corr_V$	est la correction de l'influence de la tension électrique
$Corr_{Pech}$	est la correction de l'influence de la pression ou du débit de l'échantillon dans le cas d'un AMS extractif
$Corr_{cal}$	est la correction de l'influence du calibrage
$Corr_{port,cal}$	est la correction de l'influence de la différence de mesure entre port de calibrage et port d'échantillonnage.

Ces corrections, propres à chaque appareil, doivent être évaluées. Dans certains cas, la valeur de la correction peut être nulle. Par exemple, les paramètres d'influence (facteurs d'environnement et interférents) peuvent croître ou décroître au cours de la période de mesurage, il est alors considéré qu'en moyenne la correction est nulle.

Que la valeur de la correction soit nulle ou non, l'incertitude associée à la valeur de la correction doit être prise en compte dans le calcul de l'incertitude globale.

5.2.2 Application de la loi de propagation des incertitudes et calcul de l'incertitude-type composée associée à la mesure exprimée en concentration volumique

En considérant que les grandeurs d'entrée sont indépendantes, l'application de la loi de propagation des incertitudes conduit au calcul de l'incertitude-type composée selon l'équation (4) :

$$u_c^2(C_{Vol}) = \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\partial C_{Vol}}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) \right] \quad (4)$$

Où

$u_c(C_{Vol})$ est l'incertitude-type composée associée à la concentration volumique du mesurande

$x_i, i=1 \text{ à } N$ sont les grandeurs dont dépend le résultat de mesure C_{Vol}

$\frac{\partial C_{Vol}}{\partial x_i}$ est le coefficient de sensibilité à la grandeur x_i , de la valeur mesurée C_{Vol}

$u(x_i)$ est l'incertitude-type associée au paramètre x_i

Note :

Dans la norme ISO 14956, le produit du coefficient de sensibilité par l'incertitude-type

$\frac{\partial C_{Vol}}{\partial x_i} u(x_i)$ est appelé « incertitude partielle » du paramètre x_i .

L'équation (4) développée devient :

$$\begin{aligned} u_c^2(C_{Vol}) = & \left(\frac{\partial C_{Vol}}{\partial C_{lue}} \right)^2 u^2(C_{lue}) + \left(\frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{lin}} \right)^2 u^2(Corr_{lin}) + \left(\frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{0,dér}} \right)^2 u^2(Corr_{0,dér}) \\ & + \left(\frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{s,dér}} \right)^2 u^2(Corr_{s,dér}) + \left(\frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{rép}} \right)^2 u^2(Corr_{rép}) + \left(\frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{int}} \right)^2 u^2(Corr_{int}) \\ & + \left(\frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{Tamb}} \right)^2 u^2(Corr_{Tamb}) + \left(\frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{Patm}} \right)^2 u^2(Corr_{Patm}) + \left(\frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_V} \right)^2 u^2(Corr_V) \\ & + \left(\frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{Péch}} \right)^2 u^2(Corr_{Péch}) + \left(\frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{cal}} \right)^2 u^2(Corr_{cal}) + \left(\frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{port,cal}} \right)^2 u^2(Corr_{port,cal}) \end{aligned} \quad (5)$$

L'équation (5) est parfois écrite de manière simplifiée sous la forme (6), ce qui peut porter à confusion, les incertitudes partielles pouvant être prises pour des incertitudes-types :

$$u^2(C_{Vol}) = u_{C_{lue}}^2 + u_{lin}^2 + u_{0,dér}^2 + u_{s,dér}^2 + u_{rép}^2 + u_{int}^2 + u_{Tamb}^2 + u_{Patm}^2 + u_V^2 + u_{Péch}^2 + u_{cal}^2 + u_{port,cal}^2 \quad (6)$$

5.2.3 Cas d'un analyseur avec convertisseur

Si l'analyseur est équipé d'un convertisseur ayant un rendement η , la concentration dans le conduit ($C_{Vol,conduit}$) est donnée par l'équation suivante :

$$C_{Vol,conduit} = \frac{C_{Vol}}{\eta} \quad (7)$$

L'application de la loi de propagation des incertitudes conduit à l'équation (8) :

$$u^2(C_{Vol,conduit}) = \left(\frac{\partial C_{Vol,conduit}}{\partial C_{Vol}} \right)^2 u^2(C_{Vol}) + \left(\frac{\partial C_{Vol,conduit}}{\partial \eta} \right)^2 u^2(\eta) \quad (8)$$

Où l'incertitude associée à la détermination du rendement du convertisseur $u(\eta)$ est fonction de :

- l'incertitude associée au matériau de référence utilisé pour déterminer le rendement du convertisseur,
- la dérive du convertisseur,
- la répétabilité du convertisseur,
- la résolution de l'analyseur (pouvant souvent être considérée comme négligeable).

5.2.4 Expression du résultat de mesure en concentration massique

L'expression de la concentration en unité massique C_{Mass} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, mg/m^3 ou g/m^3) et l'application de la loi de propagation de l'incertitude sont données par les équations (9) et (10).

$$C_{Mass} = C_{Vol} \frac{M_{mol}}{V_{mol,std}} \quad (9)$$

Où

C_{Mass} est la concentration massique aux conditions normales de température et de pression

M_{mol} est la masse molaire du mesurande

$V_{mol,std}$ est le volume molaire des gaz aux conditions normales de température et de pression, pris égal à 22,4 litres à 273K et 101,3 kPa.

Note : les concentrations, la masse molaire et le volume molaire doivent être exprimés dans les unités appropriées. Par exemple, si C_{Vol} est exprimé en ppm, M_{mol} en g/mol et $V_{mol,std}$ en litres, alors C_{Mass} sera exprimé en mg/m^3 .

Si on néglige l'incertitude des grandeurs M_{mol} et $V_{mol,std}$, l'incertitude associée au résultat de mesure exprimé en concentration massique est égale à :

$$u^2(C_{Mass}) = \left(\frac{\partial C_{Mass}}{\partial C_{Vol}} \right)^2 u^2(C_{Vol}) \quad (10)$$

5.2.5 Conversion de la concentration à une valeur en oxygène de référence

L'expression de la concentration (volumique ou massique) à une valeur de référence en oxygène et l'application de la loi de propagation de l'incertitude sont données par les équations (11) et (12).

$$C_{O_2,ref} = C_{O_2,conduit} \frac{20,9 - O_{2,ref}}{20,9 - O_{2,conduit}} \quad (11)$$

Où

$C_{O_2,ref}$ est la concentration massique ou volumique aux conditions d'oxygène de référence

$C_{O_2,conduit}$ est la concentration massique ou volumique aux conditions réelles d'oxygène dans le conduit

$O_{2,ref}$ est la concentration en oxygène de référence, en % volumique. C'est une valeur choisie par convention, son incertitude est donc nulle.

$O_{2,conduit}$ est la concentration en oxygène réelle dans le conduit, en % volumique.

L'application de la loi de propagation de l'incertitude conduit à :

$$u^2(C_{O_2,ref}) = \left(\frac{\partial C_{O_2,ref}}{\partial C_{O_2,conduit}} \right)^2 u^2(C_{O_2,conduit}) + \left(\frac{\partial C_{O_2,ref}}{\partial O_{2,conduit}} \right)^2 u^2(O_{2,conduit}) \quad (12)$$

L'incertitude associée au résultat de mesure dépend donc de l'incertitude associée à la mesure du composé considéré, et de l'incertitude associée à la concentration en oxygène dans le conduit.

5.2.6 Conversion de la concentration sur gaz sec

Dans le cas où la mesure a été effectuée sur gaz humide au niveau de l'analyseur, l'expression de la concentration (volumique ou massique) sur gaz sec et l'application de la loi de propagation de l'incertitude sont données par les équations (13) et (14).

$$C_{sec} = C_{hum} \frac{100}{100 - H_2O_{conduit}} \quad (13)$$

Où

C_{sec} est la concentration massique ou volumique sur gaz sec

C_{hum} est la concentration massique ou volumique sur gaz humide

$H_2O_{conduit}$ est la teneur en vapeur d'eau dans le conduit, exprimée en % volumique sur gaz humide.

$$u^2(C_{sec}) = \left(\frac{\partial C_{sec}}{\partial C_{hum}} \right)^2 u^2(C_{hum}) + \left(\frac{\partial C_{sec}}{\partial H_2O_{conduit}} \right)^2 u^2(H_2O_{conduit}) \quad (14)$$

L'incertitude associée au résultat de mesure dépend donc des incertitudes associées aux mesures de concentration du composé considéré et de l'incertitude associée à la teneur en humidité.

5.3 CALCUL DES INCERTITUDES-TYPES

Pour calculer les incertitudes-types, un certain nombre d'informations est nécessaire : d'une part les caractéristiques métrologiques du système de mesure et d'autre part les plages de variation des paramètres d'environnement, propres au site, qui ont une influence sur la réponse de l'analyseur.

Ces dernières dépendent du site et il incombe donc à l'exploitant de l'installation de les estimer.

Les caractéristiques métrologiques de l'analyseur (écart de linéarité, répétabilité, dérive, facteur de sensibilité aux grandeurs d'influence, efficacité du convertisseur, différence entre port de calibrage et port d'échantillonnage, etc.) peuvent en revanche être demandées au fabricant de l'appareil. Elles sont obtenues lors de l'évaluation de l'appareil, avec des tests en laboratoire et sur site, et sont disponibles dès lors qu'il s'agit d'un appareil certifié ou ayant fait l'objet d'une approbation de type (MCERT, NF instrumentation pour l'environnement, TUV).

5.3.1 Lecture de la concentration mesurée

En général, les données sont enregistrées par un système d'acquisition de données. L'incertitude de lecture est donc liée aux résolutions de l'analyseur et du système d'acquisition de données. De manière générale, ces incertitudes sont négligeables devant les incertitudes associées aux grandeurs d'influence ou aux caractéristiques métrologiques de l'appareil.

5.3.2 Ecart de linéarité

Facteur de sensibilité : $\frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{lin}} = 1$ (voir équations (3) et (5))

Incertitude-type associée à la correction :

En général la linéarité de l'appareil est contrôlée par injection de gaz étalons à différents niveaux de concentrations répartis sur la gamme de l'analyseur.

Habituellement on prend en compte, comme écart de linéarité, le résidu maximum $X_{lin,max}$ (c'est à dire l'écart maximum entre la valeur expérimentale et la valeur de référence), qui est en général exprimé en % de la valeur mesurée ou en % de la gamme. On peut considérer qu'il y a une probabilité égale que l'écart de linéarité soit égal à une valeur de l'intervalle défini par $[-X_{lin,max} ; + X_{lin,max}]$.

On applique une loi de distribution rectangulaire.

$x_{lin,max}$ représente la demie-étendue de la loi de probabilité que l'on suppose rectangulaire (coefficient $k = \sqrt{3}$).

Donc :

- Si la caractéristique de performance est exprimée en % de la valeur mesurée :

$$u(Corr_{lin}) = \frac{x_{lin,max} \times C_{Vol}}{100 \sqrt{3}}$$

- Si la caractéristique de performance est exprimée en % de la gamme :

$$u(Corr_{lin}) = \frac{x_{lin,max} \times Gamme}{100 \sqrt{3}}$$

$$D'ou \boxed{\frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{lin}} u(Corr_{lin}) = \frac{x_{lin,max} \times C_{Vol}}{100 \sqrt{3}}} \text{ ou } \boxed{\frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{lin}} u(Corr_{lin}) = \frac{x_{lin,max} \times Gamme}{100 \sqrt{3}}} \quad (15)$$

5.3.3 Dérives intrinsèques de l'analyseur

$$\text{Facteurs de sensibilité : } \frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{0,dér}} = \frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{s,dér}} = 1$$

Incertitudes-types associées aux corrections : soit $x_{0,dér}$ et $x_{s,dér}$ les dérivés intrinsèques de l'appareil à zéro et à un niveau de concentration (en général à 80 % de la pleine échelle).

On peut supposer que les dérivés ont une probabilité égale de prendre toute valeur comprise respectivement dans les intervalles $[-x_{0,dér} ; +x_{0,dér}]$ et $[-x_{s,dér} ; +x_{s,dér}]$, d'où des incertitudes associées aux corrections égales à :

$$u(Corr_{0,dér}) = \frac{x_{0,dér}}{\sqrt{3}} \text{ et } u(Corr_{s,dér}) = \frac{x_{s,dér}}{\sqrt{3}}$$

$$\text{Donc } \boxed{\frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{0,dér}} u(Corr_{0,dér}) = \frac{x_{0,dér}}{\sqrt{3}} \text{ et } \frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{s,dér}} u(Corr_{s,dér}) = \frac{x_{s,dér}}{\sqrt{3}}} \quad (16)$$

5.3.4 Répétabilité

$$\text{Facteur de sensibilité : } \frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{rép}} = 1$$

Incertitude-type associée à la correction : l'incertitude-type de répétabilité est égale à l'écart-type de répétabilité calculé à partir des résultats des répétitions de la mesure.

La répétabilité de la mesure est en général déterminée à au moins deux niveaux de concentration (par exemple, 0 et 80% de la pleine échelle). Dans le calcul de l'incertitude, une seule valeur est à prendre en compte car la réponse de l'analyseur ne peut pas être influencée par les répétabilités à deux niveaux de concentration en même temps. Suivant le cas, on pourra prendre en compte :

- la valeur de répétabilité déterminée à la concentration la plus proche de la concentration en mesurande considérée (VLE ou concentration mesurée sur site),
- ou la valeur de répétabilité la plus élevée des 2 résultats obtenus (en valeur relative), ce qui maximalise l'incertitude associée à la répétabilité et permet d'appliquer cette valeur pour toute concentration considérée.

Si cette deuxième option est retenue, alors l'incertitude-type de répétabilité est égale à : $u(Corr_{rép}) = \max(S_{r,0} ; S_{r,s})$

Où

$S_{r,0}$: écart-type de répétabilité de l'essai au niveau zéro

$S_{r,s}$: écart-type de répétabilité de l'essai à un niveau de concentration

$$\text{Donc } \boxed{\frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{rép}} u(Corr_{rép}) = S_r} \quad (17)$$

5.3.5 Paramètres d'influence : température ambiante, pression atmosphérique, tension électrique d'alimentation, pression d'échantillonnage (si système extractif)

Facteurs de sensibilité : $\frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{Tamb}} = \frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{Patm}} = \frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_V} = \frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{Pech}} = 1$

Incertitudes-types associées aux corrections :

Lors des évaluations d'analyseurs, on teste les paramètres d'influence à une valeur donnée du paramètre (de préférence de l'ordre de la valeur maximale susceptible d'être rencontrée), en supposant que l'effet sur la réponse de l'analyseur est proportionnel à la variation de la valeur du paramètre, ce qui entraîne une correction de l'influence du paramètre elle-même proportionnelle à la variation du paramètre.

Si x_j est un paramètre d'influence, on a :

$$Corr_{x_j} = c_{j,inf} \times \Delta x_j$$

Où

$c_{j,inf}$ est une constante,

Δx_j est la variation du paramètre d'influence.

Et l'incertitude de la correction est donnée par :

$$u^2(Corr_{x_j}) = \left(\frac{\partial Corr_{x_j}}{\partial \Delta x_j} \right)^2 u^2(\Delta x_j)$$

Où

$$\frac{\partial Corr_{x_j}}{\partial \Delta x_j} = c_{j,inf} \quad \text{est le facteur de sensibilité ;}$$

(Par exemple: sensibilité de la réponse de l'analyseur à une variation de température ambiante.)

$u(\Delta x_j)$ est l'incertitude-type associée au paramètre d'influence.

(Dans le cas de la température ambiante : incertitude associée à la variation de la température ambiante entre le calibrage et la période de mesurage.)

Les valeurs des facteurs de sensibilité sont déterminées par des tests en laboratoire. Les facteurs de sensibilité de l'analyseur aux paramètres d'influence sont en général exprimés en unité de mesurande/unité du paramètre d'influence ; par exemple pour la sensibilité à la température ambiante : en ppm/K ou % de la gamme/10K.

Pour l'évaluation des incertitudes-types associées à la variation des paramètres d'influence, les intervalles de variation $[x_{j,min} ; x_{j,max}]$ doivent être déterminés : ils peuvent être mesurés directement sur le site, ou estimés.

On peut supposer que la variation du paramètre suit une loi de probabilité uniforme, c'est à dire qu'au cours de la période de mesurage, le paramètre d'influence peut être égal à toute valeur de l'intervalle avec la même probabilité (loi de probabilité rectangulaire, $k = \sqrt{3}$).

Dans la norme NF EN ISO 14956, le calcul de l'incertitude-type associée à la variation d'un paramètre d'influence est donné par l'équation suivante :

$$u(\Delta x_j) = \sqrt{\frac{(x_{j,\max} - x_{j,\text{cal}})^2 + (x_{j,\min} - x_{j,\text{cal}}) \times (x_{j,\max} - x_{j,\text{cal}}) + (x_{j,\min} - x_{j,\text{cal}})^2}{3}}$$

Où

- $x_{j,\min}$ est la valeur minimale de la grandeur d'influence x_j pendant la période de mesure ;
- $x_{j,\max}$ est la valeur maximale de la grandeur d'influence x_j pendant la période de mesure.
- $x_{j,\text{cal}}$ est la valeur de la grandeur d'influence x_j pendant l'ajustage de l'appareil.

L'incertitude sur la correction a donc pour expression :

$$\frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{x_j}} u(Corr_{x_j}) = \frac{\partial Corr_{x_j}}{\partial \Delta x_j} u(\Delta x_j)$$

$$\boxed{\frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{x_j}} u(Corr_{x_j}) = c_{j,\text{inf}} \sqrt{\frac{(x_{j,\max} - x_{j,\text{cal}})^2 + (x_{j,\min} - x_{j,\text{cal}}) \times (x_{j,\max} - x_{j,\text{cal}}) + (x_{j,\min} - x_{j,\text{cal}})^2}{3}}} \quad (18.a)$$

Cas où le calcul peut être simplifié :

- Premier cas : si la valeur $x_{j,\text{cal}}$ est au centre de l'intervalle $[x_{j,\max}; x_{j,\min}]$, alors le calcul est simplifié : $u(\Delta x_j) = \frac{(x_{j,\max} - x_{j,\min})}{2\sqrt{3}}$ et

$$\boxed{\frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{x_j}} u(Corr_{x_j}) = c_{j,\text{inf}} \frac{(x_{j,\max} - x_{j,\min})}{2\sqrt{3}}} \quad (18.b)$$

Cette hypothèse est vraisemblable pour la tension électrique d'alimentation : on peut considérer qu'elle est égale à 230 V au moment du calibrage et comprise dans l'intervalle 230 V \pm 10 % (par exemple) pendant le mesure.

Cette hypothèse peut également être envisagée dans le cas où l'analyseur est placé dans un local climatisé. Elle l'est beaucoup moins dans le cas de la pression atmosphérique.

- Deuxième cas : si la valeur $x_{j,\text{cal}}$ est égale à une des bornes de l'intervalle $[x_{j,\max}; x_{j,\min}]$ alors le calcul est simplifié : $u(\Delta x_j) = \frac{(x_{j,\max} - x_{j,\min})}{\sqrt{3}}$ et

$$\boxed{\frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{x_j}} u(Corr_{x_j}) = c_{j,\text{inf}} \frac{(x_{j,\max} - x_{j,\min})}{\sqrt{3}}} \quad (18.c)$$

Cette hypothèse peut être appliquée en vue d'une simplification de calcul quand la valeur du paramètre d'influence au moment du calibrage est comprise dans l'intervalle de variation sans être égale à une borne : en posant que la valeur au moment du calibrage est égale à une borne de l'intervalle, on maximalise l'incertitude.

Note : une analyse plus fine des paramètres d'influence pourrait conduire à appliquer, dans certains cas, une autre loi de probabilité.

Par exemple, si l'analyseur est placé dans une enceinte climatisée, la température ambiante peut varier entre les deux extremums $T_{amb,max}$ et $T_{amb,min}$ de façon sensiblement sinusoïdale. La loi de probabilité choisie conduit alors au calcul suivant :

$$\frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{T_{amb}}} u(Corr_{T_{amb}}) = c_V \frac{(T_{amb,max} - T_{amb,min})}{2\sqrt{2}}$$

De même, dans le cas de la tension électrique d'alimentation, une loi triangulaire symétrique peut paraître plus adaptée, qui conduit au calcul suivant :

$$\frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_V} u(Corr_V) = c_V \frac{(V_{max} - V_{min})}{\sqrt{6}}$$

5.3.6 Interférents gazeux

Facteur de sensibilité : $\frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{int}} = 1$

Incertainde-type associée à la correction :

Le cas des interférents est traité de façon analogue à celui des facteurs d'influence physique.

Les protocoles d'essais appliqués pour évaluer la sensibilité des analyseurs aux interférents chimiques supposent que l'effet de chaque interférent sur la réponse de l'analyseur est proportionnel à la variation de la teneur en interférent. La correction de l'influence de l'interférent est donc elle-même proportionnelle à la variation de celui-ci.

Si Int_j est un interférent pour la mesure considérée et ΔInt_j sa variation, l'incertitude de la correction est donnée par :

$$u^2(Corr_{Intj}) = \left(\frac{\partial Corr_{Intj}}{\partial \Delta Int_j} \right)^2 u^2(\Delta Int_j)$$

Où

$\frac{\partial Corr_{Intj}}{\partial \Delta Int_j}$ est le facteur de sensibilité ;

$u(\Delta Int_j)$ est l'incertainde-type associée à la variation de la concentration en interférent Int_j .

Les valeurs des facteurs de sensibilité sont déterminées par des tests en laboratoire.

Les facteurs de sensibilité aux interférents sont souvent exprimés en unité de concentration du mesurande, en indiquant le niveau de concentration en interférent $Int_{j,test}$ qui a été testé ; exemple d'un test de l'influence de l'humidité sur un analyseur de CO : 1,2 ppm de CO à 80 % d'humidité relative.

Pour l'évaluation des incertitudes-types associées à la variation des teneurs en interférents, soit les intervalles de variation $[Int_{j,\min} ; Int_{j,\max}]$ sont connus sur le site considéré car mesurés, soit ils ne sont pas mesurés et doivent être estimés.

On suppose en outre que la variation du paramètre suit une loi de probabilité uniforme, c'est à dire qu'au cours de la période de mesurage, la concentration en interférent peut être égale à toute valeur de l'intervalle avec la même probabilité.

Dans la norme NF EN ISO 14956, le calcul de l'incertitude-type associée à la variation du paramètre d'influence est donné par l'équation suivante :

$$u(\Delta Int_j) = \sqrt{\frac{(Int_{j,\max} - Int_{j,cal})^2 + (Int_{j,\min} - Int_{j,cal}) \times (Int_{j,\max} - Int_{j,cal}) + (Int_{j,\min} - Int_{j,cal})^2}{3}}$$

Où

$Int_{j,\min}$ est la concentration minimale de l'interférent j pendant la période de mesurage ;

$Int_{j,\max}$ est la concentration maximale de l'interférent j pendant la période de mesurage ;

$Int_{j,cal}$ est la concentration de l'interférent j dans le mélange étalon utilisé pour l'ajustage de l'analyseur.

D'où :

$$\frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{Intj}} u(Corr_{Intj}) = \left(\frac{\partial Corr_{Intj}}{\partial \Delta Int_j} \right) u(\Delta Int_j)$$

$$\frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{Intj}} u(Corr_{Intj}) = \frac{c_{j,int}}{Int_{j,test}} \times \sqrt{\frac{(Int_{j,\max} - Int_{j,cal})^2 + (Int_{j,\min} - Int_{j,cal}) \times (Int_{j,\max} - Int_{j,cal}) + (Int_{j,\min} - Int_{j,cal})^2}{3}} \quad (19)$$

Où

$\frac{c_{j,int}}{Int_{j,test}} = \frac{\partial Corr_{Intj}}{\partial \Delta Int_j}$ est le facteur de sensibilité à l'interférent Int_j , exprimé en unité de concentration du mesurande.

$Int_{j,test}$ est la teneur en interférent à laquelle le facteur de sensibilité a été déterminé.

Cas où le calcul peut être simplifié :

Si la valeur $Int_{j,cal}$ est nulle, alors le calcul est simplifié :

$$u(\Delta Int_j) = \sqrt{\frac{Int_{j,\max}^2 + Int_{j,\min} \times Int_{j,\max} + Int_{j,\min}^2}{3}} \text{ et}$$

$$\frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{Intj}} u(Corr_{Intj}) = \frac{c_{j,int}}{Int_{j,test}} \times \sqrt{\frac{Int_{j,\max}^2 + Int_{j,\min} \times Int_{j,\max} + Int_{j,\min}^2}{3}}$$

Cette simplification peut être appliquée dans la plupart des cas. En général, la concentration de l'interfèrent est nulle dans les mélanges pour étalonnage.

On peut citer comme exception le cas des mesures de COV par ionisation de flamme : la teneur en oxygène du gaz échantillonné a une influence sur la réponse de l'analyseur.

Le mélange étalon utilisé doit donc avoir une teneur en oxygène proche de celle du gaz échantillonné.

Les interférents peuvent avoir un impact positif ou négatif sur la concentration mesurée, donc se compenser partiellement. En pratique cependant, ces corrections ne peuvent pas être appliquées. La norme NF EN ISO 14956 conseille d'estimer l'incertitude-type de la manière suivante :

En posant $Corr_{int,p}$ la somme des corrections ayant un impact positif et $Corr_{int,n}$ la somme des interférents ayant un impact négatif, alors :

$$u(Corr_{int}) = \max \left[\frac{|Corr_{int,p}|; |Corr_{int,n}|}{\sqrt{3}} \right] \quad (20)$$

5.3.7 Calibrage de l'analyseur (ajustage)

Facteur de sensibilité : $\frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{cal}} = 1$

Incertainde-type : soit x_{cal} l'incertitude du gaz étalon. En général il s'agit d'une incertitude élargie relative (exprimée en %) avec un facteur d'élargissement k égal à 2.

L'incertainde-type associée à l'ajustage de l'analyseur pour une concentration C_{Vol} mesurée est égale à :

$$u(Corr_{cal}) = \frac{\frac{x_{cal}}{100} \times C_{Vol}}{2} \quad (\text{en supposant } x_{cal} \text{ exprimé en \%})$$

Donc
$$\frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{cal}} u(Corr_{cal}) = \frac{\frac{x_{cal}}{100} \times C_{Vol}}{2} \quad (21)$$

5.3.8 Écart entre port de calibrage et port d'échantillonnage (si pertinent)

Facteur de sensibilité : $\frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{port,cal}} = 1$

Incertainde-type : si $x_{port,cal}$ est la différence de réponse de l'analyseur selon que le gaz est introduit par le port d'échantillonnage ou par le port calibrage, exprimé en % de la valeur mesurée, alors l'incertainde associée est:

$$u(Corr_{port,cal}) = \frac{\frac{x_{port,cal}}{100} \times C_{Vol}}{\sqrt{3}}$$

$$\text{Donc } \boxed{\frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{port,cal}} u(Corr_{port,cal}) = \frac{\frac{x_{port,cal}}{100} \times C_{Vol}}{\sqrt{3}}} \quad (22)$$

5.3.9 Cas où l'analyseur est équipé d'un convertisseur

cf §5.2.3

L'équation (8) peut se mettre sous la forme suivante :

$$\frac{u^2(C_{Vol,conduit})}{(C_{Vol,conduit})^2} = \frac{u^2(C_{Vol})}{(C_{Vol})^2} + \frac{u^2(\eta)}{\eta^2} \quad (23)$$

5.3.10 Expression du résultat de mesure en concentration massique

Facteur de sensibilité :

$$\frac{\partial C_{Vol,conduit}}{\partial C_{Vol}} = \frac{M_{mol}}{V_{mol,std}}$$

$$\text{D'où } \boxed{u^2(C_{Mass}) = \left(\frac{M_{mol}}{V_{mol,std}} \right)^2 u^2(C_{Vol}) \Rightarrow \frac{u^2(C_{Mass})}{(C_{Mass})^2} = \frac{u^2(C_{Vol})}{(C_{Vol})^2}} \quad (24)$$

5.3.11 Conversion de la concentration à une valeur en oxygène de référence

Facteurs de sensibilité

$$\frac{\partial C_{O_2,ref}}{\partial C_{O_2,mes}} = \frac{20,9 - O_{2,ref}}{20,9 - O_{2,mes}}$$

$$\frac{\partial C_{O_2,ref}}{\partial O_{2,mes}} = \frac{(20,9 - O_{2,ref}) \times C_{O_2,mes}}{(20,9 - O_{2,mes})^2}$$

D'où :

$$u^2(C_{O_2,ref}) = \left(\frac{20,9 - O_{2,ref}}{20,9 - O_{2,mes}} \right)^2 u^2(C_{O_2,mes}) + \left(\frac{(20,9 - O_{2,ref}) \times C_{O_2,mes}}{(20,9 - O_{2,mes})^2} \right)^2 u^2(O_{2,mes})$$

$$\boxed{\frac{u^2(C_{O_2,ref})}{(C_{O_2,ref})^2} = \times \left(\frac{u^2(C_{O_2,mes})}{(C_{O_2,mes})^2} + \frac{u^2(O_{2,mes})}{(20,9 - O_{2,mes})^2} \right)} \quad (25)$$

5.3.12 Conversion de la concentration sur gaz sec

Facteurs de sensibilité :

$$\frac{\partial C_{sec}}{\partial C_{hum}} = \frac{100}{100 - H_2O_{mes}} ; \frac{\partial C_{sec}}{\partial H_2O_{mes}} = \frac{100 \times C_{hum}}{(100 - H_2O_{mes})^2}$$

D'où :

$$u^2(C_{\text{sec}}) = \left(\frac{100}{100 - H_2O_{\text{mes}}} \right)^2 u^2(C_{\text{hum}}) + \left(\frac{100 \times C_{\text{hum}}}{(100 - H_2O_{\text{mes}})^2} \right)^2 u^2(H_2O_{\text{mes}})$$

$$\frac{u^2(C_{\text{sec}})}{(C_{\text{sec}})^2} = \times \left(\frac{u^2(C_{\text{hum}})}{(C_{\text{hum}})^2} + \frac{u^2(H_2O_{\text{mes}})}{(100 - H_2O_{\text{mes}})^2} \right) \quad (26)$$

5.4 CALCUL DE L'INCERTITUDE ELARGIE

L'incertitude associée à une mesure est en général exprimée sous forme d'incertitude élargie (absolue ou relative).

L'incertitude élargie absolue est calculée selon l'équation (27).

$$U_c = k \times u_c \quad (27)$$

Où

U_c est l'incertitude élargie absolue

u_c est l'incertitude-type composée

k est le facteur d'élargissement.

Note : l'incertitude élargie absolue est exprimée dans la même unité que l'incertitude-type composée, en concentration massique ou en concentration volumique.

L'incertitude élargie relative est obtenue en appliquant l'équation (28) :

$$U_{c,rel} = \frac{U_c}{C} \times 100 \quad (28)$$

6. EXEMPLE : INCERTITUDE ASSOCIEE AU RESULTAT DE MESURE D'OXYDES D'AZOTE PAR UN ANALYSEUR A CHIMILUMINESCENCE

On suppose que l'analyseur doit être mis en place sur un site dont les caractéristiques sont données dans le tableau 1, et que ses performances métrologiques sont celles résumées dans le tableau 2.

Tableau 1 : conditions du site

Conditions	Valeur / gamme
Gamme de l'analyseur	0-200 ppm
Valeur limite d'émission	200 mg/m ³ (n) eq NO ₂ à O _{2,ref} (correspondant à : ≈ 97 ppm à O _{2,ref})
Conditions sur le site	
Ratio NO/NO _x	94 %
Variation du débit de l'échantillon	60 ± 5 l/h
Fluctuations de la température ambiante	283 à 308 K
Température ambiante lors de l'ajustage de l'analyseur	285 K
Variation de la tension électrique d'alimentation	230 V ± 5%
Variation de la pression atmosphérique	99-101 kPa
Pression atmosphérique pendant l'ajustage de l'analyseur	99kPa
Concentration en O ₂ de référence : O _{2,ref}	11 %
Concentration en O ₂ mesurée : O _{2,mes}	12 % volume ± 5% relatifs (k=2)
NH ₃ : variations de concentration sur site	0-20 mg/m ³
CO ₂ : variations de concentration sur site	8-15%
Concentration et incertitude du gaz étalon	180 ppm ± 2%
Mélange de NO dans du N ₂ ne contenant pas d'interfèrent	

Tableau 2 : performances métrologiques de l'analyseur

Gamme de l'analyseur utilisée pour les tests : 0-200 ppm

Nombre de cellules de mesure de l'analyseur: 1

Caractéristique métrologique	Résultat
Nombre de cellules de mesure	1
Gamme de l'analyseur évaluée	0-200 ppm
Temps de réponse	120 s
Ecart de linéarité	± 0,7 % de la valeur mesurée
Dérive du zéro	± 0,2 ppm/24 h
Dérive en concentration	± 1 % de la gamme/24 h
Sensibilité au débit d'échantillonnage	1 % de la gamme/10l/h
Sensibilité à la pression atmosphérique	0,8 % de la valeur mesurée/kPa
Sensibilité à la température ambiante	1 % de la gamme/10K
Sensibilité à la tension électrique	0,12 % de la gamme/10V
Interférents NH ₃ (20 mg/m ³) CO ₂ (15%)	0,75 ppm -2,6 ppm
Efficacité du convertisseur	98 %
Dérive du rendement du convertisseur	3% absolus
Ecart-type de répétabilité du convertisseur	1,0% absolus
Ecart-type de répétabilité à zéro	0,65 % de la gamme
Ecart-type de répétabilité en concentration	0,8 % de la gamme

6.1 MODELISATION DU PROCESSUS DE MESURE ET CALCUL DE L'INCERTITUDE-TYPE COMPOSEE

6.1.1 Mesure de NO

On suppose que le calibrage est effectué par la voie échantillonnage.

La concentration en NO mesurée, en ppm, est égale à :

$$C_{NO,vol} = C_{NO,lue} + Corr_{lin} + Corr_{0,dér} + Corr_{s,dér} + Corr_{rép} + Corr_{int} + Corr_{Tamb} + Corr_{Patm} + Corr_V + Corr_{Pech} + Corr_{cal}$$

Où

C_{lue} : concentration donnée par l'analyseur

$Corr_{lin}$: correction de linéarité

- $Corr_{0,dér}$: correction de dérive à zéro
 $Corr_{s,dér}$: correction de dérive en concentration (testé à 80-90% de la gamme)
 $Corr_{rép}$: correction de répétabilité de la mesure
 $Corr_{int}$: correction de l'influence des interférents
 $Corr_{Tamb}$: correction de l'influence de la température ambiante
 $Corr_{Patm}$: correction de l'influence de la pression atmosphérique
 $Corr_V$: correction de l'influence de la tension électrique
 $Corr_{Pech}$: correction de l'influence de la pression de l'échantillon
 $Corr_{cal}$: correction de calibrage

L'incertitude-type composée est égale à :

$$\begin{aligned}
 u_c^2(C_{Vol}) = & \left(\frac{\partial C_{Vol}}{\partial C_{lue}} \right)^2 u^2(C_{lue}) + \left(\frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{lin}} \right)^2 u^2(Corr_{lin}) + \left(\frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{0,dér}} \right)^2 u^2(Corr_{0,dér}) \\
 & + \left(\frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{s,dér}} \right)^2 u^2(Corr_{s,dér}) + \left(\frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{rép}} \right)^2 u^2(Corr_{rép}) + \left(\frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{int}} \right)^2 u^2(Corr_{int}) + \left(\frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{Tamb}} \right)^2 u^2(Corr_{Tamb}) \\
 & + \left(\frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{Patm}} \right)^2 u^2(Corr_{Patm}) + \left(\frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_V} \right)^2 u^2(Corr_V) + \left(\frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{Pech}} \right)^2 u^2(Corr_{Pech}) + \left(\frac{\partial C_{Vol}}{\partial Corr_{cal}} \right)^2 u^2(Corr_{cal})
 \end{aligned}$$

Avec $u(C_{lue})$, incertitude-type associée à la résolution de l'analyseur, considérée comme négligeable.

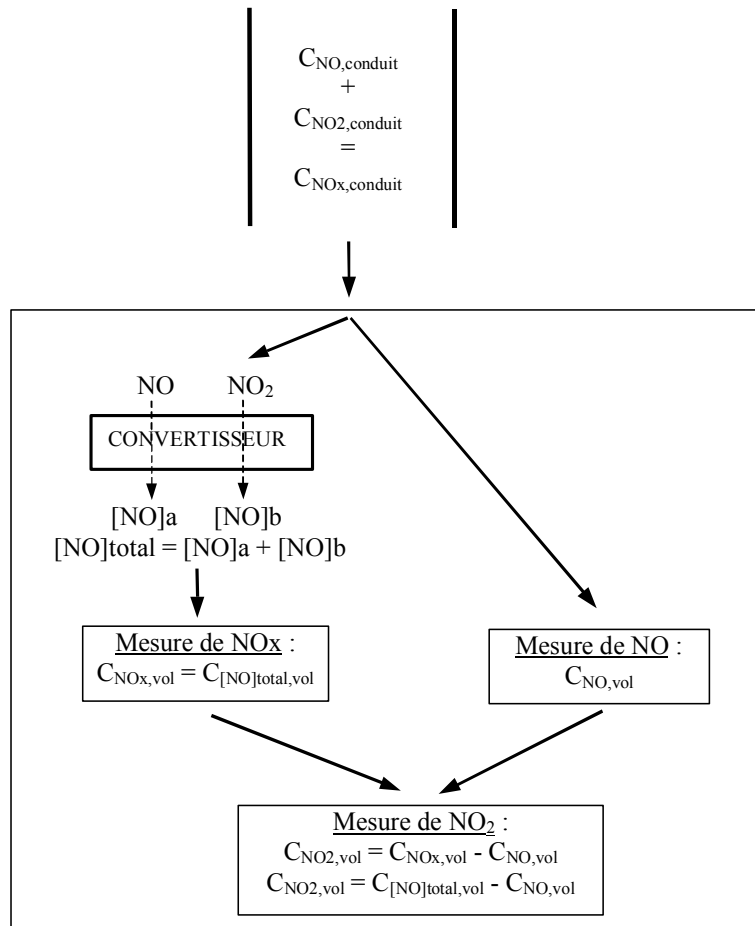
6.1.2 Mesure de NO₂

La valeur de NO₂ est obtenue par calcul, par différence entre la mesure des NO_x et la mesure de NO :

$$C_{NO_2,vol} = C_{NO_x,vol} - C_{NO,vol}$$

Du fait du principe de la chimiluminescence, les étapes de la quantification des NO_x, schématisés sur la figure qui suit, sont les suivantes :

- un passage du gaz échantillonné par un four convertisseur qui transforme le NO₂ en NO. En sortie du four, le NO obtenu provient :
 - du NO « d'origine » du gaz échantillonné
 - du NO résultant de la conversion du NO₂ en NO.
- puis, comme dans le cas d'une mesure de NO, réaction du NO obtenu avec de l'ozone pour donner du NO₂ qui est ensuite quantifié.



Le NO_2 étant obtenu par différence entre les NO_x et le NO , l'incertitude associée à la mesure du NO_2 , est égale à l'incertitude associée à la différence de 2 mesures de NO .

$$u^2(C_{\text{NO}_2,\text{vol}}) = u^2(C_{[\text{NO}]_{\text{total},\text{vol}}} - C_{\text{NO},\text{vol}})$$

Où

$C_{[\text{NO}]_{\text{total},\text{vol}}}$: concentration en NO mesurée, après passage du gaz échantillonné par le convertisseur, c'est à dire concentration correspondant aux NO_x .

$C_{\text{NO},\text{vol}}$: concentration en NO du gaz échantillonné

Note : selon que l'analyseur est équipé d'une ou de deux cellules de mesure, le calcul de l'incertitude n'est pas le même. Dans cet exemple, l'analyseur est supposé être équipé d'une seule cellule de mesure.

Les erreurs associées à la dérive, à l'écart de linéarité et au calibrage de l'analyseur sont des erreurs systématiques. Si les concentrations en NO et NO_x sont de même grandeur (cas le plus fréquent), ces erreurs systématiques seront également du même ordre de grandeur et vont s'annuler.

L'incertitude associée au calcul de la concentration en NO_2 est alors réduite à l'incertitude liée à la répétabilité de chacune des mesures (la résolution de l'analyseur étant supposée négligeable).

$$u^2(C_{\text{NO}_2,\text{vol}}) = 2 \cdot u_{\text{rep}}^2$$

Note : si l'analyseur est équipé de deux cellules de mesure (l'une pour la mesure de NO et l'autre précédée du four convertisseur pour la mesure de NOx), les erreurs systématiques des deux cellules ne s'annulent pas, le calcul d'incertitude est donc différent.

$$C_{NO_2,conduit} = \frac{C_{NO_2,vol}}{\eta} \times 100$$

Et l'incertitude associée est égale à :

$$\frac{u^2(C_{NO_2,conduit})}{(C_{NO_2,conduit})^2} = \frac{u^2(C_{NO_2,vol})}{(C_{NO_2,vol})^2} + \frac{u^2(\eta)}{\eta^2} = \frac{2u_{rép}^2}{(C_{NO_2,vol})^2} + \frac{u^2(\eta)}{\eta^2}$$

Où η est le rendement de conversion du convertisseur, dont l'incertitude dépend de la dérive et de la répétabilité du convertisseur.

6.1.3 Mesure de NOx

Du fait du rendement du four convertisseur qui n'est pas égal à 100%, la concentration en NOx donnée par l'analyseur $C_{NOx,vol}$ n'est pas celle du conduit.

Dans le cas du NO, en revanche, on peut considérer que la concentration fournie par l'analyseur est celle du conduit : $C_{NO,vol} = C_{NO,conduit}$.

La concentration en NOx dans le conduit est alors égale à la somme de la concentration en NO₂ dans le conduit et de la concentration en NO dans le conduit.

$$C_{NOx,conduit} = C_{NO,conduit} + C_{NO_2,conduit}$$

$$C_{NOx,conduit} = C_{NO,vol} + \frac{C_{NO_2,vol}}{\eta} \times 100$$

$$C_{NOx,conduit} = C_{NO,vol} + \frac{C_{NOx,vol} - C_{NO,vol}}{\eta} \times 100$$

Les concentrations $C_{NO,vol}$ et $C_{NOx,vol}$ sont corrélées, il faut donc en tenir compte dans le calcul de l'incertitude-type :

$$u_c^2(C_{NOx,conduit}) = \left(\frac{\partial C_{NOx,conduit}}{\partial C_{NO,vol}} \right)^2 u^2(C_{NO,vol}) + \left(\frac{\partial C_{NOx,conduit}}{\partial C_{NOx,vol}} \right)^2 u^2(C_{NOx,vol}) + \left(\frac{\partial C_{NOx,conduit}}{\partial \eta} \right)^2 u^2(\eta) + 2 \left(\frac{\partial C_{NOx,conduit}}{\partial C_{NO,vol}} \right) \left(\frac{\partial C_{NOx,conduit}}{\partial C_{NOx,vol}} \right) u(C_{NO,vol}) \times u(C_{NOx,vol}) \times r(C_{NO,vol}, C_{NOx,vol})$$

Où :

$$\frac{\partial C_{NOx,conduit}}{\partial C_{NO,vol}} = \frac{\eta - 100}{\eta}$$

$$\frac{\partial C_{NOx,conduit}}{\partial C_{NOx,vol}} = \frac{100}{\eta}$$

$$\frac{\partial C_{NOx,conduit}}{\partial \eta} = \frac{(-C_{NOx,vol} + C_{NO,vol}) \times 100}{\eta^2}$$

$r(C_{NO,vol}, C_{NOx,vol})$: coefficient de corrélation des deux concentrations

$$u_c^2(C_{NOx,conduit}) = \left(\frac{\eta-100}{\eta}\right)^2 u^2(C_{NO,vol}) + \left(\frac{100}{\eta}\right)^2 u^2(C_{NOx,vol}) + \left(\frac{100 \times (C_{NO,vol} - C_{NOx,vol})}{\eta^2}\right)^2 u^2(\eta) + 2 \left(\frac{\eta-100}{\eta}\right) \left(\frac{100}{\eta}\right) u(C_{NO,vol}) \times u(C_{NOx,vol}) \times r(C_{NO,vol}, C_{NOx,vol})$$

Où $u(C_{NOx,vol})$ est calculé de la même façon que $u(C_{NO,vol})$

Les concentrations en NO et en NOx varient dans le même sens ; le coefficient de corrélation est donc positif ou nul. Le produit $\left(\frac{\eta-100}{\eta}\right) \left(\frac{100}{\eta}\right)$ étant négatif, le dernier terme de l'équation est donc négatif. L'incertitude sera maximisée en considérant le dernier terme de l'équation nul.

$$u_c^2(C_{NOx,conduit}) = \left(\frac{\eta-100}{\eta}\right)^2 u^2(C_{NO,vol}) + \left(\frac{100}{\eta}\right)^2 u^2(C_{NOx,vol}) + \left(\frac{100 \times (C_{NO,vol} - C_{NOx,vol})}{\eta^2}\right)^2 u^2(\eta)$$

Note : le premier terme de l'équation est au plus égal à 5 % du deuxième terme ; il est donc négligeable.

6.2 APPLICATION NUMERIQUE

Valeur limite d'émission en NOx pour le site considéré : 200 mg/m³ eq NO₂

$$C_{NOx,conduit} = 200 \text{ mg/m}^3 \text{ eq. NO}_2 = 97,4 \text{ ppm}$$

Compte tenu du rendement du convertisseur (98 %), la concentration $C_{NOx,ppm}$ en NOx mesurée par l'analyseur est égale à :

$$C_{NOx,vol} = 97,3 \text{ ppm.}$$

$$C_{NO,conduit} = C_{NO,vol} = 94 \% \text{ de } C_{NOx,conduit} = 91,6 \text{ ppm.}$$

Tableau 3 : composantes d'incertitude

Grandeur ayant une influence sur le résultat de mesure	Valeur de la composante d'incertitude au niveau de concentration considérée (ppm)
Ecart de linéarité	$\frac{(0,7/100) \times 91,6}{\sqrt{3}} = 0,370 \text{ pour NO}$ $\frac{(0,7/100) \times 97,3}{\sqrt{3}} = 0,394 \text{ pour NOx}$
Dérive du zéro	$\frac{0,2 \times 24}{\sqrt{3}} = 0,116$
Dérive en concentration	$\frac{(1/100) \times 200}{\sqrt{3}} = 1,155$
Sensibilité à la pression atmosphérique	$(0,8/100) \times 91,6 \times \frac{101-99}{\sqrt{3}} = 0,846 \text{ pour NO}$ $(0,8/100) \times 97,3 \times \frac{101-99}{\sqrt{3}} = 0,899 \text{ pour NOx}$
Sensibilité à la température ambiante	$\frac{(1/100)}{10} \times 200 \times \sqrt{\frac{(308-285)^2 + (308-285)(283-285) + (283-285)^2}{3}} =$
Sensibilité à la tension électrique	$\frac{(0,12/100)}{10} \times 200 \times \frac{2 \times 5/100 \times 230}{\sqrt{12}} = 0,160$
Sensibilité au débit d'échantillonnage	$\frac{(1/100)}{10} \times 200 \times \frac{2 \times 5}{\sqrt{12}} = 0,578$
Interfèrent : NH ₃	$\frac{0,75}{20} \times \sqrt{\frac{20^2}{3}} = 0,433$
Interfèrent: CO ₂	$\frac{-2,6}{15} \times \sqrt{\frac{15^2 + 15 \times 8 + 8^2}{3}} = -2,024$
Ecart-type de répétabilité à zéro	$(0,65/100) \times 200 = 1,30$
Ecart-type de répétabilité en concentration	$(0,8/100) \times 200 = 1,60$
Incertitude du gaz étalon	$\frac{(2/100) \times 91,6}{2} = 0,916 \text{ pour NO}$ $\frac{(2/100) \times 97,3}{2} = 0,973 \text{ pour NOx}$
Efficacité du convertisseur	$\sqrt{\left(\frac{3}{\sqrt{3}}\right)^2 + 1,0^2} = 2,0\%$

6.3 CALCUL DES INCERTITUDES-TYPES COMPOSEES ET DES INCERTITUDES ELARGIES

6.3.1 Mesure de NO

Calcul de la concentration

$$C_{NO,conduit} = 91,6 \text{ ppm}$$

$$C_{NO,mg/m^3} = 122,6 \text{ mg/m}^3(\text{n})$$

Calcul de l'incertitude-type composée

$$u(\text{Corr}_{rep}) = \max(S_{r,0}; S_{r,s}) = S_{r,s} \quad \text{et} \quad \text{Corr}_{int,n} > \text{Corr}_{int,p}$$

$$u(C_{NO,conduit}) = \sqrt{0,370^2 + 0,116^2 + 1,155^2 + 0,846^2 + 2,549^2 + 0,160^2 + 0,578^2 + 2,024^2 + 0,160^2 + 0,916^2}$$

$$u(C_{NO,conduit}) = 4,07 \text{ ppm}$$

$$u(C_{NO,mg/m^3}) = u(C_{NO,conduit}) \times \frac{M_{mol,NO}}{V_{mol}} = 4,07 \times \frac{30}{22,4} = 5,45 \text{ mg/m}^3(\text{n})$$

Calcul de l'incertitude élargie

$$U_c(C_{NO,mg/m^3}) = 10,9 \text{ mg/m}^3(\text{n}) \quad (k=2)$$

$$U_{c,rel}(C_{NO,mg/m^3}) = 8,9 \%$$

Expression du résultat

$$C_{NO} = 122,6 \text{ mg/m}^3(\text{n}) \pm 10,9 \text{ mg/m}^3(\text{n})$$

$$\text{ou } C_{NO} = 122,6 \text{ mg/m}^3(\text{n}) \pm 8,9 \%$$

6.3.2 Mesure de NO₂

Calcul de la concentration

$$C_{NO_2,vol} = C_{NO_x,vol} - C_{NO,vol} = 5,73 \text{ ppm}$$

$$C_{NO_2,conduit} = \frac{C_{NO_2,vol}}{\eta} \times 100 = 5,84 \text{ ppm}$$

$$C_{NO_2,mg/m^3} = C_{NO_2,conduit} \times \frac{M_{mol,NO_2}}{V_{mol}} = 5,84 \times \frac{46}{22,4} = 12,00 \text{ mg/m}^3(\text{n})$$

Calcul de l'incertitude-type composée

$$\frac{u^2(C_{NO_2,conduit})}{(C_{NO_2,conduit})^2} = \frac{2 \times u_{rep}^2}{(C_{NO_2,vol})^2} + \frac{u^2(\eta)}{\eta^2}$$

$$u(C_{NO_2,conduit}) = 5,84 \times \sqrt{\frac{2 \times 1,60^2}{5,73^2} + \frac{2,0^2}{98^2}} = 2,32 \text{ ppm}$$

$$u(C_{NO_2,mg/m^3}) = 2,32 \times \frac{46}{22,4} = 4,75 \text{ mg/m}^3(\text{n})$$

Calcul de l'incertitude élargie

$$U_c(C_{NO_2,mg/m^3}) = 9,5 \text{ mg/m}^3(\text{n}) \text{ (k=2)}$$

$$U_{c,rel}(C_{NO_2,mg/m^3}) = 79 \%$$

Expression du résultat

$$C_{NO_2} = 12,0 \text{ mg/m}^3(\text{n}) \pm 9,5 \text{ mg/m}^3(\text{n})$$

$$\text{ou } C_{NO_2} = 12,0 \text{ mg/m}^3(\text{n}) \pm 79 \%$$

6.3.3 Mesure de NOxCalcul de la concentration

$$C_{NOx,vol} = 97,27 \text{ ppm}$$

$$C_{NOx,conduit} = C_{NO,conduit} + C_{NO_2,conduit} = 91,55 + 5,84 = 97,39 \text{ ppm}$$

$$C_{NOx,mg/m^3} = 200,0 \text{ mg/m}^3(\text{n}) \text{ équivalent NO}_2$$

Calcul de l'incertitude-type composée

$$u(C_{NOx,mes}) = \sqrt{0,394^2 + 0,116^2 + 1,115^2 + 0,899^2 + 2,549^2 + 0,160^2 + 0,578^2 + 2,024^2 + 0,160^2 + 0,973^2}$$

$$u(C_{NOx,mes}) = 4,10 \text{ ppm}$$

$$u_c^2(C_{NOx,conduit}) = \left(\frac{\eta - 100}{\eta}\right)^2 u^2(C_{NO,conduit}) + \left(\frac{100}{\eta}\right)^2 u^2(C_{NOx,vol}) + \left(\frac{100 \times (C_{NO,conduit} - C_{NOx,vol})}{\eta^2}\right)^2 u^2(\eta)$$

$$u_c(C_{NOx,conduit}) = \sqrt{\left(\frac{98 - 100}{98}\right)^2 4,07^2 + \left(\frac{100}{98}\right)^2 4,10^2 + \left(\frac{100 \times (91,6 - 97,3)}{98^2}\right)^2 2,00^2} = 4,18 \text{ ppm}$$

$$u(C_{NOx,mg/m^3}) = u(C_{NOx,conduit}) \times \frac{M_{mol,NOx}}{V_{mol}} = 4,18 \times \frac{46}{22,4} = 8,59 \text{ mg/m}^3(\text{n}) \text{ équivalent NO}_2$$

Calcul de l'incertitude élargie

$$U_c(C_{NOx,mg/m^3}) = 17,2 \text{ mg/m}^3(\text{n}) \text{ équivalent NO}_2 \text{ (k=2)}$$

$$U_{c,rel}(C_{NOx,mg/m^3}) = 8,6 \%$$

Donc l'incertitude élargie pour la mesure des NO_x est inférieure au seuil d'incertitude réglementaire à ne pas dépasser, égal à 20 % (voir annexe B).

Expression du résultat

$$C_{NOx} = 200,0 \text{ mg/m}^3(\text{n}) \pm 17,2 \text{ mg/m}^3(\text{n})$$

$$\text{ou } C_{NOx} = 200,0 \text{ mg/m}^3(\text{n}) \pm 8,6 \%$$

Annexe A

Loi de propagation et choix des lois de probabilité

A.1 Loi de propagation

A.1.1 Cas général (grandeurs non indépendantes)

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

A.1.2 Cas particulier (grandeurs indépendantes)

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 \cdot u^2(x_i)$$

A.2 Choix de la loi de distribution et valeur du coefficient (cas les plus courants)

<i>Composante</i>	<i>Distribution à priori</i>	<i>Incertitude-type</i>
<ul style="list-style-type: none"> • Incertitude d'étalonnage (depuis le 1^{er} Janvier 1992) : U = 2.u 	Loi normale (par convention)	$\frac{U}{2}$
<ul style="list-style-type: none"> • Résolution d'un indicateur numérique : b 	Loi rectangulaire	$\frac{b}{2 \cdot \sqrt{3}}$
<ul style="list-style-type: none"> • Dérive entre 2 étalonnages égale à a 	Loi rectangulaire	$\frac{a}{\sqrt{3}}$
<ul style="list-style-type: none"> • Grandeurs d'influence variant entre 2 extremums de façon sensiblement sinusoïdale $\pm a$ (régulation de température d'un local) 	Loi dérivée d'arc sinus	$\frac{a}{\sqrt{2}}$
<ul style="list-style-type: none"> • Instrument conforme à une classe définie par $\pm a$ 	Loi rectangulaire	$\frac{a}{\sqrt{3}}$
<ul style="list-style-type: none"> • Correction non appliquée 	!	Ajout linéaire de la correction à l'incertitude

Annexe B

Valeurs des seuils d'incertitudes à ne pas dépasser

Les seuils d'incertitudes élargies au niveau d'émission à ne pas dépasser, imposés dans les textes réglementaires, sont récapitulés dans les tableaux qui suivent.

Les Directives européennes désignant ces valeurs comme des « intervalles de confiance à 95% », il est admis que ces seuils sont à considérer comme des incertitudes élargies avec un coefficient d'élargissement égal à 2.

Les incertitudes élargies sont exprimées en valeurs relatives, en pourcentage de la valeur limite d'émission.

B.1 Installations d'incinération et de coïncinération des déchets

Annexe III de la Directive 2000/76/CE

Article 18 des arrêtés du 20 septembre 2002

Polluant	Seuil d'incertitude élargie
Monoxyde de carbone	10 %
Dioxyde de soufre	20 %
Dioxyde d'azote	20 %
<i>Poussières totales *</i>	<i>30 %</i>
Carbone organique total	30 %
Chlorure d'hydrogène	40 %
Fluorures d'hydrogène	40 %

** valeur donnée à titre indicatif ; le présent guide n'est pas applicable au cas particulier des poussières*

B.2 Installations de combustion

Annexe VIII de la Directive 2001/80/CE

Article 15 (§ X) de l'arrêté du 30 juillet 2003

Polluant	Seuil d'incertitude élargie
Dioxyde de soufre	20 %
Oxyde d'azote	20 %
<i>Poussières totales *</i>	<i>30 %</i>
Carbone organique total **	20 %

** : valeur donnée à titre indicatif ; le présent guide n'est pas applicable au cas particulier des poussières*

**** :** le seuil pour le carbone organique n'est imposé que dans l'arrêté, pas dans la Directive.

Annexe C Contacts

Personnes à contacter pour de plus amples informations :

SOCIETE	ADRESSE	NOM DE LA PERSONNE A CONTACTER	COORDONNEES
CETIAT	Domaine Scientifique de la Doua 25, avenue des Arts BP 2042 69603 Villeurbanne Cedex	M. REYNAUD M. BLANQUART	serge.reynaud@cetiat.fr bertrand.blanquart@cetiat.fr
INERIS	Parc Technologique ALATA BP 2 60550 Verneuil-en-Halatte	M. POULLEAU Mme RAVENTOS	jean.poulleau@ineris.fr cecile.raventos@ineris.fr
LNE	ZA de Trappes-Élancourt 29 avenue Roger Hennequin 78197 Trappes Cedex	M. LACHENAL	jacques.lachenal@lne.fr