

Évaluation de l'incertitude des courbes d'étalonnage par la méthode de Monte Carlo. Application à la turbidimétrie

Gwenaël RUBAN*
Claude JOANNIS

LCPC-EAU, Centre de Nantes, France

■ RÉSUMÉ

Le mesurage en continu de la turbidité des eaux résiduaires urbaines est intéressant pour la connaissance des flux de polluants et la gestion des systèmes d'assainissement urbains. Les formules analytiques classiques ne conviennent pas pour l'évaluation de l'incertitude de ce mesurage car certaines hypothèses ne sont pas satisfaites. En particulier l'incertitude sur les étalons peut jouer un rôle non négligeable. Une méthode analytique adaptée devenant alors complexe à mettre en œuvre dans un cadre opérationnel, l'incertitude de mesurage de la turbidité a été évaluée en effectuant des simulations d'étalonnages par la méthode de Monte Carlo. Cette méthode simple et générale est fondée sur les mêmes données expérimentales et les mêmes hypothèses que la méthode analytique complexe. Elle permet en outre d'expliquer les causes des écarts constatés avec la méthode analytique classique. Finalement l'incertitude totale à court terme du mesurage de la turbidité sur échantillon est très satisfaisante (moins de 1,5 % au-dessus de 100 FAU), pourvu que l'appareil soit linéarisé.

Evaluation of calibration curve uncertainty using the Monte Carlo method. Application to turbidity measurement

■ ABSTRACT

Continuous measurement of the turbidity of urban wastewater is beneficial to building knowledge of pollutant flows and to the management of urban wastewater systems. Classical analytical formulas are not appropriate for evaluating the uncertainty of this type of measurement since a certain number of hypotheses are not being satisfied. In particular, the level of uncertainty on the standards might exert a significant influence. Given that a well-adapted analytical method becomes rather complex to implement within an operational framework, turbidity measurement uncertainty has been assessed herein by running calibration simulations using the Monte Carlo method. This simple and quite general method is based on the same experimental data and hypotheses as the more complex analytical method and enables explaining the causes of deviations observed with respect to the classical analytical method. Lastly, total short-term uncertainty for turbidity measurement of samples proves highly satisfactory (less than 1.5% above the 100 FAU number), provided the device has been linearized.

* AUTEUR À CONTACTER :

Gwenaël RUBAN
Gwenael.ruban@lcpc.fr

INTRODUCTION

La turbidimétrie, déjà utilisée pour le mesurage des concentrations de biomasse dans les stations de traitement des eaux résiduaires, commence à se développer en réseaux d'assainissement. Elle constitue un moyen relativement simple de suivre la dynamique de la pollution particulière, en particulier lors des événements pluvieux [1-4]. Elle peut être utilisée pour le pilotage d'ouvrages de stockage ou de traitement, pour la surveillance des rejets et le calage de modèles de flux polluants

Pour ces différentes applications, il est souhaitable de connaître l'incertitude du mesurage de la turbidité, notamment l'incertitude de la courbe d'étalonnage de l'appareil. Dans le cas le plus simple (étalons précis, dispersion constante des mesures en fonction de la valeur mesurée), l'incertitude peut être calculée à l'aide de formules analytiques simples (appareil linéaire), ou plus compliquées pour les appareils non linéaires, ce qui est fréquemment le cas pour les turbidimètres de terrain [3]. Cependant pour ces appareils, les incertitudes dues aux étalons peuvent représenter une part non négligeable de l'incertitude totale du mesurage. Les méthodes analytiques devenant alors difficiles à mettre en œuvre dans un cadre opérationnel par du personnel non spécialisé, on a donc évalué l'incertitude de mesurage de la turbidité en effectuant des simulations d'étalonnage par la méthode de Monte Carlo.

Cette méthode simple est en effet adaptée quand la variable de sortie d'un processus ne peut pas s'exprimer par une fonction unique des variables d'entrée, ou quand l'évaluation de l'incertitude devient plus complexe : différentielles de fonctions composées ou, comme dans notre cas, calculs matriciels itératifs.

ÉVALUATION DE L'INCERTITUDE D'ÉTALONNAGE AVEC LES FORMULES ANALYTIQUES CLASSIQUES

■ Matériel, méthodes d'étalonnage et de calcul de l'incertitude

► Matériel et méthodes d'étalonnage

Un turbidimètre de terrain a été étalonné sur la gamme 0-2 000 FAU (*Formazin Attenuation Unit*). Cette gamme convient pour la majorité des turbidités constatées dans les eaux résiduaires urbaines. Les étalons de formazine ont été préparés au Laboratoire selon la norme NF EN ISO 7027 [5] sur la détermination de la turbidité. Cinq niveaux d'étalonnage 100, 250, 500, 1 000, 2 000 FAU (plus le zéro), correspondant au nombre minimal indiqué dans la norme, ont été obtenus par dilutions successives de suspensions mères à 2 000 FAU. Ils sont répartis en progression sensiblement exponentielle pour optimiser la précision relative dans les basses valeurs.

Les étalonnages ont été effectués, d'une part, sur une seule gamme d'étalons et, d'autre part, sur cinq gammes différentes d'étalons, pour prendre en compte leur incertitude, comme indiqué dans la norme XP T 90-210 [6]. Cette norme porte en fait sur l'évaluation d'une méthode alternative par rapport à une méthode de référence, mais peut être transposée à l'étalonnage de capteurs. Les mesurages ont été répétés cinq fois comme également indiqué dans cette norme.

Afin d'accroître la représentativité statistique des résultats, trois séries d'étalonnages sur une gamme et trois séries d'étalonnage sur cinq gammes ont été effectuées.

► Calcul de l'incertitude avec les formules analytiques classiques

L'incertitude d'étalonnage pour une valeur étalon x_0 donnée peut être exprimée par l'écart type $s_{\text{étal}}$ au carré (variance) selon les expressions (1) et (2) [7] (y_0 est l'indication de l'appareil correspondant à x_0). Ces expressions sont valides avec les hypothèses de *dispersion constante des mesures en fonction de la valeur mesurée* et d'*incertitude négligeable sur les étalons*.

$$s_{\text{étal}}^2(x_0) = \frac{s_{\text{étal}}^2(y_0)}{b^2} = \frac{s_l^2}{b^2} \left[\frac{1}{N} + \frac{(x_0 - xm)^2}{\sum_i n_i (x_i - xm)^2} \right] \quad (1)$$

pour une droite d'étalonnage de pente b et :

$$s_{\text{étal}}^2(x_0) = \frac{s_{\text{étal}}^2(y_0)}{f'(x_0)^2} = \frac{s_l^2}{f'(x_0)^2} \left[\frac{1}{N} + A_{F5} \right] \quad (2)$$

pour un polynôme de degré 2, de pente f' , avec :

$$A_{F5} = \frac{A_{F1}(x_0 - xm)^2 + A_{F2} \left(x_0^2 - \frac{\sum n_i x_i^2}{N} \right)^2 - 2A_{F3}(x_0 - xm) \left(x_0^2 - \frac{\sum n_i x_i^2}{N} \right)}{A_{F4}}$$

$$A_{F1} = \sum_i n_i \left(x_i^2 - \frac{1}{N} \sum_i n_i x_i^2 \right)^2$$

$$A_{F2} = \sum_i n_i (x_i - xm)^2$$

$$A_{F3} = \sum_i n_i (x_i - xm) \left(x_i^2 - \frac{1}{N} \sum_i n_i x_i^2 \right)$$

$$A_{F4} = A_{F1}A_{F2} - A_{F3}^2$$

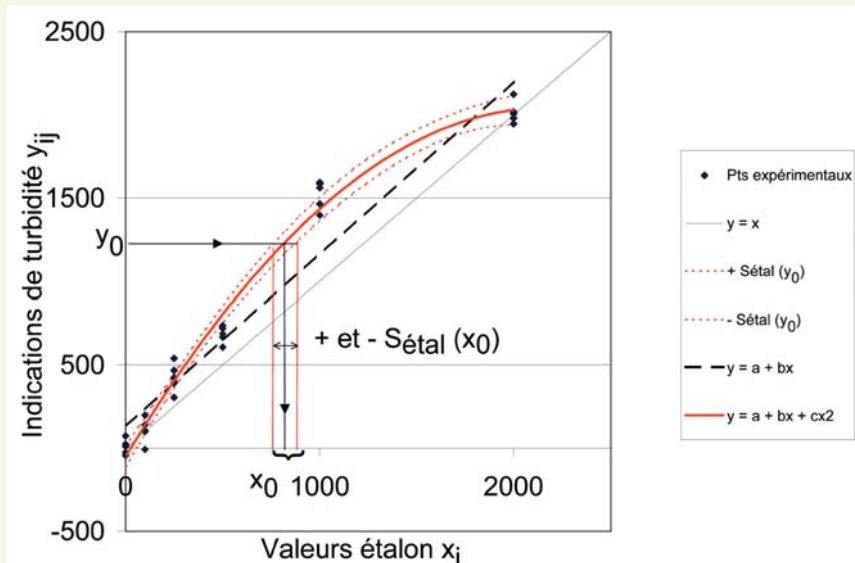
où :

- s_l^2 : estimation de la variance liée (écart type des résidus au carré) = $\sum_i \sum_j (y_{ij} - y'_i)^2 / (N - K)$;
K = 2 pour une droite et 3 pour un polynôme de degré 2 ;
- N et n_i sont respectivement le nombre de valeurs d'étalonnage et le nombre de répétitions pour le niveau i ;
- y_{ij} et y'_i sont respectivement les indications de l'appareil pour les valeurs d'étalonnage et l'ordonnée correspondante de la courbe d'étalonnage ;
- x_i et xm sont respectivement les valeurs et la moyenne des valeurs étalon utilisées pour l'établissement de la courbe d'étalonnage.

La division respectivement par b et $f'(x_0)$ s'explique simplement du fait qu'on utilise en pratique la fonction inverse de la relation d'étalonnage pour convertir les indications y_0 de l'appareil en valeurs x_0 exprimées en unités étalons (**figure 1**).

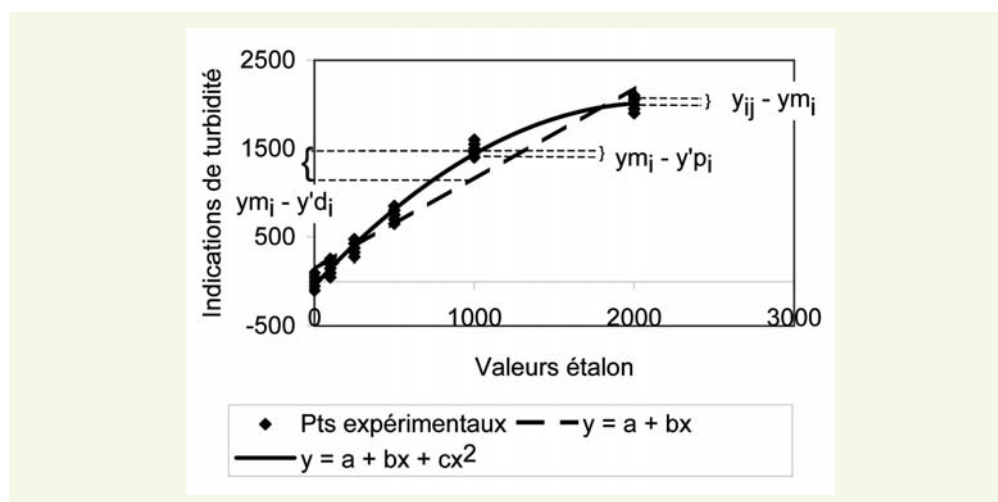
La **figure 1** représente un exemple d'ajustement de droite et de courbe d'étalonnage sur des points expérimentaux (cinq répétitions), avec les écarts types d'incertitude associés $s_{\text{étal}}(y_0)$ et $s_{\text{étal}}(x_0)$ pour la courbe (polynôme de degré 2).

figure 1
Exemple fictif de droite et
courbe d'étalonnage avec
les incertitudes associées
(pour la courbe).



Pour des polynômes de degré supérieur à 2, l'expression de $s_{\text{étal}}^2(x_0)$ se complexifie encore [8]. Différentes méthodes sont proposées pour juger de l'intérêt de linéariser l'appareil par un polynôme de degré 2 ou supérieur. Celle indiquée dans la norme XP T 90-210 [6] consiste à tester si la part de variance due à l'erreur de modèle $\sum_i (ym_i - y'_i)^2$ est supérieure ou non à la variance de l'erreur expérimentale $\sum_i \sum_j (y_{ij} - ym_i)^2$ par le test de Fisher : on voit sur la **figure 2** que les écarts $ym_i - y'_i$ pour la droite sont supérieurs aux écarts expérimentaux $y_{ij} - ym_i$, alors que pour le polynôme de degré 2 les écarts $ym_i - y'_i$ sont du même ordre de grandeur, ce qui signifie que la résolution expérimentale ne permet pas d'aller à un degré supérieur.

figure 2
Comparaison des erreurs de modèle (écarts $ym_i - y'_i$ pour la droite et $ym_i - y'_i$ pour le polynôme) avec l'erreur expérimentale (écarts $y_{ij} - ym_i$).



■ Résultats et discussion

La **figure 3** représente, d'une part, l'écart type expérimental $s_{\text{exp}}(x_0)$ et, d'autre part, les incertitudes d'étalonnage $s_{\text{étal}}(x_0)$ pour trois configurations d'étalonnage. Comme indiqué au paragraphe « Matériel et méthodes d'étalonnage » ci-dessus, ces résultats correspondent à la moyenne de trois séries de chacune des configurations. Ces trois configurations sont les suivantes :

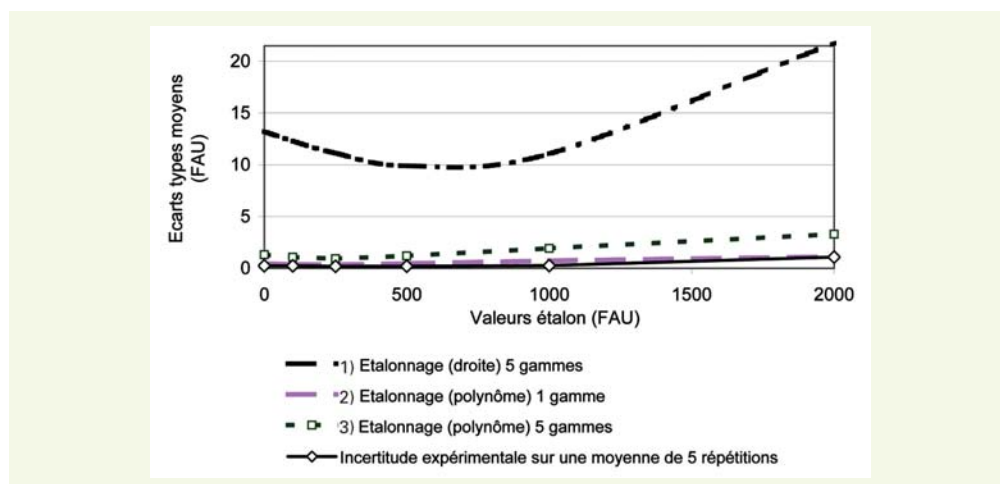
- ❶ étalonnage linéaire sur cinq gammes d'étalons (cinq répétitions) ;
- ❷ linéarisation en modélisant avec un polynôme de degré 2 sur une gamme d'étalons (cinq répétitions),
- ❸ linéarisation en modélisant avec un polynôme de degré 2 sur cinq gammes d'étalons pour prendre en compte leur incertitude [6].

Cette figure montre que :

- l'écart type d'incertitude pour les étalonnages polynomiaux ❷ et ❸ est nettement inférieur à celui de l'étalonnage linéaire ❶. Pour ce dernier, on obtient une incertitude relative d'environ 25 % pour la valeur 100 FAU, et de 4 % à 500 FAU. La première valeur d'incertitude, qui correspond au bas de la gamme des turbidités des eaux résiduaires urbaines, paraît trop élevée pour certaines applications : il est donc préférable de linéariser en modélisant par un polynôme ;
- l'écart type d'incertitude d'étalonnage polynomial sur cinq gammes ❸, qui prend en compte l'incertitude sur les étalons, apparaît prépondérant par rapport à l'écart type d'incertitude expérimental $s_{\text{exp}}(x_0)$. L'incertitude sur les étalons joue donc un rôle notable dans l'incertitude d'étalonnage ;
- l'écart type d'incertitude expérimental $s_{\text{exp}}(x_0)$ qui caractérise la dispersion des mesures, augmente en fonction de la valeur mesurée ;

- l'écart type d'incertitude d'étalonnage polynomial sur une gamme ② est notablement inférieur à celui pour l'étalonnage sur cinq gammes ③, alors que l'on devrait obtenir l'inverse : la multiplication des expériences diminue l'incertitude sur les valeurs moyennes observées, et on s'attendrait à ce que l'incertitude sur une gamme soit $\sqrt{5}$ fois plus élevée que sur cinq gammes. L'explication de ce paradoxe est qu'un étalonnage sur une gamme, effectué en diluant une suspension mère unique, ne permet pas de prendre en compte les incertitudes sur les suspensions mères, et donc la dispersion des valeurs qui en résulte.

figure 3
Écarts types d'incertitude
expérimentale et
d'étalonnage pour trois
configurations, comparés à
la répétabilité des mesures
sur la formazine.



Le calcul ③ est le plus satisfaisant car il prend en compte la non-linéarité de la courbe d'étalonnage et l'incertitude sur les étalons. Mais il suppose cette incertitude (ainsi que l'incertitude expérimentale) indépendante de la valeur étalon concernée. Des résultats expérimentaux obtenus par lectures de turbidité sur des suspensions étalon préparées par dilutions successives de suspensions mères différentes (cf. paragraphe « Simulation des valeurs étalon ») montrent que cette hypothèse n'est pas satisfaite : la dispersion augmente avec la valeur dans un rapport de 1 à 6 entre les niveaux 100 et 2 000 FAU.

On peut traiter analytiquement des incertitudes variables, mais les calculs sont assez complexes (voir paragraphe « Évaluation de l'incertitude de l'étalonnage avec les formules analytiques classiques » pour l'étalonnage linéaire), et on a donc procédé par simulation de l'étalonnage par la méthode de Monte Carlo. Cette méthode est facile à mettre en œuvre, et elle est générique : elle permet de traiter de la même manière différents cas de figure, à condition d'avoir une connaissance suffisante des caractéristiques statistiques de chaque source d'erreur.

ÉVALUATION DE L'INCERTITUDE D'ÉTALONNAGE AVEC LA MÉTHODE DE MONTE CARLO

■ Principe et mise en œuvre de la méthode

La méthode de Monte Carlo consiste à décrire la distribution statistique de la variable de sortie d'un processus par de nombreuses simulations de ce processus, à partir de tirages aléatoires de valeurs des variables d'entrée suivant leurs distributions propres [7-9].

Dans notre cas, le processus est l'établissement de la courbe d'étalonnage, qui est effectué suivant les étapes ci-après :

- ① simulation de la valeur étalon x_{sk} de la suspension mère (indice k) par tirage aléatoire suivant la distribution observée expérimentalement ;
- ② simulation des valeurs étalons x_{ik} , obtenues pour les niveaux inférieurs par dilutions successives de la suspension mère, d'après les distributions observées expérimentalement ;

- ③ simulation des indications moyennes de l'appareil y_{ikm} pour les valeurs théoriques étalon x_{ik} , par application de la fonction d'étalonnage f réputée vraie (courbe d'étalonnage moyenne établie sur l'ensemble des quinze gammes d'étalonnage expérimentales) ;
- ④ simulation des valeurs individuelles expérimentales mesurées y_{ijk} , résultant de la répétabilité de l'appareil, d'après les distributions de répétabilité observées expérimentalement ;
- ⑤ Ajustement sur les points expérimentaux (x_{ik}, y_{ijk}) de la courbe d'étalonnage f_k simulée ;
- ⑥ calcul de l'écart $f_k(x_0) - f(x_0)$ pour la valeur courante x_0 .

La simulation d'un grand nombre de fonctions d'étalonnage f_k fournit la distribution des écarts entre ces courbes et la courbe vraie.

L'incertitude sur la courbe d'étalonnage à un niveau de confiance donné (95 % par exemple) s'obtient alors en calculant le quantile correspondant des valeurs d'écarts simulées. La distribution des écarts étant normale, le quantile 68 % correspond à l'écart type $s_{\text{étal}}(y_0)$.

Le détail des différentes étapes est le suivant.

► Simulation de la valeur étalon x_{sk} de la suspension mère

Dans un premier temps, on a évalué la dispersion des concentrations des suspensions mères. Pour ce faire, quinze suspensions mères à 2 000 FAU ont été préparées indépendamment selon la norme NF EN ISO 7027 [5], et quinze gammes ont été préparées par dilutions successives, permettant d'établir une courbe d'étalonnage précise. De par leur mode de préparation normalisé, les valeurs étalon des suspensions mères sont supposées centrées sur la valeur 2 000 FAU. L'écart type $s(x_s)$ de dispersion des valeurs étalon (en l'occurrence 10 FAU, cf. figure 4) est déterminé en divisant l'écart type de dispersion des mesures sur les quinze suspensions mères, par la pente f' de la fonction d'étalonnage moyenne (ces mesures présentent une distribution normale : test de Shapiro-Wilk).

On peut alors simuler la valeur étalon x_{sk} d'une suspension mère (indice k) par tirage aléatoire suivant la distribution normale d'écart type $s(x_s)$ et de moyenne 2 000 FAU.

► Simulation des valeurs étalon x_{ik} inférieures à celle de la suspension mère

La variance de la concentration d'une suspension étalon de valeur nominale x_p , obtenue à partir d'une suspension mère de valeur x_s par des dilutions successives aboutissant à une dilution globale d'un facteur d_i ($x_i = d_i \cdot x_s$), s'exprime de la manière suivante :

$$s^2(x_i) \approx d_i^2 s^2(x_s) + x_s^2 s^2(d_i) \quad (3)$$

Le premier terme exprime l'effet de l'incertitude sur la suspension mère, et le second celui de l'incertitude sur le facteur de dilution.

Pour évaluer expérimentalement ce dernier, on a procédé à des lectures de turbidité sur quinze gammes d'étalons, préparées à partir de quinze suspensions mères différentes. Ces lectures ont permis d'établir une courbe d'étalonnage moyenne qui, par application inverse, a permis d'évaluer la dispersion des valeurs étalon à partir de la dispersion des lectures. Soit x_{ik} la $k^{\text{ème}}$ valeur du $i^{\text{ème}}$ niveau d'étalonnage obtenu.

Par ailleurs, on a calculé la valeur x'_{ik} qui aurait été obtenue à partir de la $k^{\text{ème}}$ suspension mère en l'absence d'incertitude sur la dilution :

$$x'_{ik} = d_i^* \cdot x_{sk} = d_i^* \cdot f^{-1}(y_{sk})$$

avec y_{sk} la valeur lue pour la $k^{\text{ème}}$ suspension mère et d_i^* le facteur de dilution théorique. Puis on calcule :

$$\delta_{ik} = x_{ik} - x'_{ik}$$

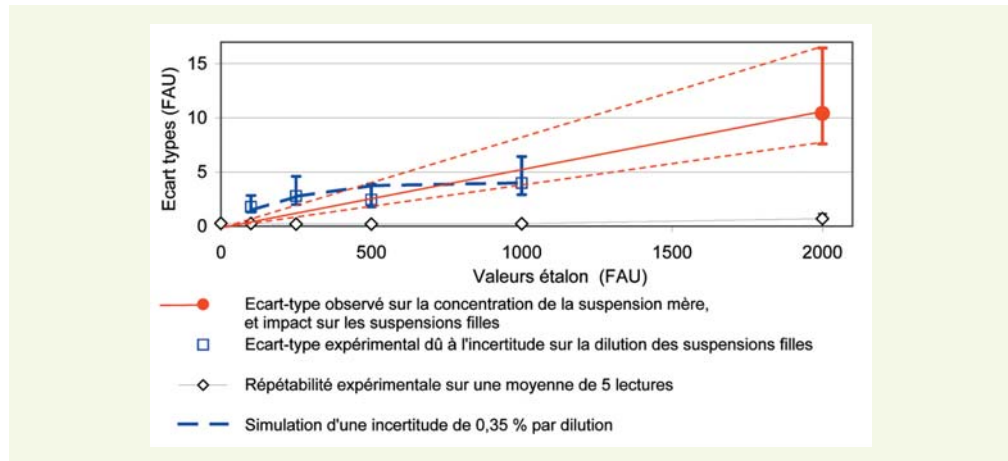
Les écarts δ_{ik} suivent une distribution normale et ne présentent pas de biais (test de Student). Les suspensions filles sont donc, comme la suspension mère, centrées sur leurs valeurs étalons nominales respectives.

On peut montrer que :

$$s^2(\delta_i) \approx x_5^2 s^2(\delta_1) = x_1^2 [s(\delta_1)/\delta_1]^2 \quad (4)$$

La **figure 4** montre les estimations de $s(\delta_i)$ obtenues pour quinze gammes, et l'incertitude affectant ces estimations calculées à partir d'une loi du Khi2.

figure 4
Écarts types expérimentaux sur les étalons selon l'origine (suspension mère ou suspension fille) comparés à la répétabilité des mesures sur la formazine.



On voit que $s(\delta_i)$ varie assez peu. Les valeurs observées sont compatibles avec une incertitude sur les dilutions de 0,35 % à chaque dilution.

Quoi qu'il en soit, la contribution de l'incertitude sur la concentration de la suspension mère est assez voisine de celle de l'incertitude sur la dilution, toutes deux étant bien supérieures à l'incertitude expérimentale.

On peut alors simuler les valeurs des suspensions filles x_{ik} par multiplications successives de x_{sk} par les facteurs de dilution, puis ajout des erreurs de dilution d'écart types $s(\delta_i)$.

► Simulation des indications moyennes de l'appareil y_{ikm}

Les indications moyennes de l'appareil y_{ikm} sont simulées par conversion des x_{ik} par la fonction d'étalonnage f réputée vraie. Ces valeurs sont affectées aux valeurs théoriques x_i , l'utilisateur n'étant pas censé connaître les valeurs vraies x_{ik} .

► Simulation des valeurs individuelles expérimentales mesurées y_{ijk}

Les valeurs individuelles mesurées y_{ijk} (cinq répétitions) sont simulées à partir des moyennes y_{ikm} par application de la répétabilité de l'appareil caractérisée par l'écart type $s_{\text{exp}}(y_0) = s_{\text{exp}}(x_0) \cdot f'(x_0)$ déterminé d'après les expérimentations d'étalonnage (cf. paragraphe « Résultats et discussion » dans la première partie et **figure 4**). On remarque que l'écart type de répétabilité est bien inférieur aux écarts types caractérisant les erreurs de dispersion et de dilution, d'où une évaluation de ces dernières dans de bonnes conditions de précision.

► Ajustement de la courbe d'étalonnage f_k simulée

Dans notre cas, où les incertitudes de répétabilité et sur les étalons varient avec la valeur mesurée, l'ajustement de la fonction d'étalonnage (ici un polynôme) est effectué de façon à rendre minimale la somme [7] :

$$\sum_i \sum_j g_i (y_{ijk} - f_k(x_i))^2 = \sum_i \sum_j (y_{ijk} - f_k(x_i))^2 \cdot \frac{1}{s_i^2(x_i)} \quad (5)$$

$$\text{avec les poids : } g_i = \frac{1}{s_{\text{exp}}^2(x_i) + (f'_k(x_i))^2 s^2(x_i)} = \frac{1}{s_i^2(x_i)}$$

La répétabilité de l'appareil et la reproductibilité des étalons étant deux phénomènes indépendants, la variance $s_t^2(x_i)$ pour l'indication y_i de la valeur étalon x_i est, comme l'exprime le dénominateur de l'expression du poids g_i , égale à la variance de répétabilité $s_{\text{exp}}^2(x_i)$ augmentée de la variance de x_i convertie en variance d'indication (multiplication par la pente de la relation d'étalonnage $f'_k(x_i)$). Cette pondération consiste donc à homogénéiser l'influence de la dispersion variable des points expérimentaux en divisant les écarts $(y_{ijk} - f_k(x_i))$ par l'écart type $s_t(x_i)$ de cette dispersion.

L'ajustement de la courbe d'étalonnage simulée sur les points *expérimentaux* (x_{ik}, y_{ijk}) peut se faire simplement à l'aide d'un tableur (fonction DROITEREG d'Excel Microsoft par exemple), mais les fonctions d'ajustement ne permettent généralement pas de pondération. Pour tourner la difficulté, on peut, au lieu de pondérer un nombre égal n_i d'écarts suivant les niveaux, moduler le nombre d'écarts proportionnellement à l'inverse de la variance $1/s_t^2(x_i)$. On multiplie l'expression (5) par un facteur F suffisamment grand pour que les rapports $F/s_t^2(x_i)$ prennent des valeurs voisines d'entiers N_i . Cette expression s'écrit alors :

$$\sum_i \sum_j (y_{ijk} - f_k(x_i))^2 \cdot \frac{F}{s_t^2(x_i)} = \sum_i \sum_j (y_{ijk} - f_k(x_i))^2 \cdot N_i \quad (6)$$

On voit donc que, pour pondérer les écarts d'une manière analogue aux g_i , il suffit de simuler N_i indications pour le niveau i , ce qui s'effectue aisément dans un tableur par copie de cellules.

► Évaluation de l'incertitude d'étalonnage

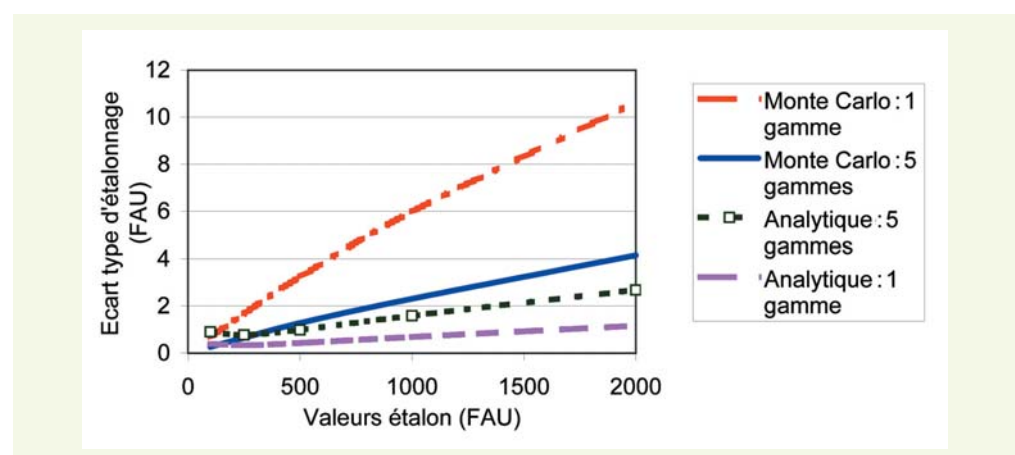
On détermine alors les écarts entre les courbes d'étalonnage f_k simulées et la courbe f réputée vraie pour la valeur étalon courante x_0 . L'enveloppe de 68 % des écarts entre les courbes f_k et la courbe f détermine la zone de confiance correspondant à l'écart type $s_{\text{étal}}(y_0)$.

■ Résultats et discussion

En s'appuyant sur les valeurs d'écarts types de répétabilité et d'erreur de dilution déterminées d'après les résultats expérimentaux du paragraphe « Résultats et discussion » dans la première partie, on a simulé par tirage aléatoire un grand nombre (250, permettant d'évaluer des écarts types à mieux que 10 % près) de séries expérimentales d'étalonnage.

La **figure 5** montre les écarts types d'étalonnage $s_{\text{étal}}(x_0)$ (on divise $s_{\text{étal}}(y_0)$ par $f'(x_0)$ comme expliqué au paragraphe « Calcul de l'incertitude » dans la première partie, pour l'exprimer en valeurs étalon), calculés par les formules analytiques classiques et la simulation de Monte Carlo.

figure 5
Écarts types d'étalonnage sur une gamme et cinq gammes, déterminés par les formules analytiques approchées et la simulation de Monte Carlo.



On constate que :

- l'incertitude d'étalonnage sur une gamme simulée par Monte Carlo est effectivement de l'ordre de $\sqrt{5}$ fois supérieure à celle sur cinq gammes (comme prévu au paragraphe « Résultats et discussion » dans la première partie) ;

– sur cinq gammes, la méthode analytique approchée surestime l’incertitude pour les faibles valeurs (0,9 FAU contre 0,3 à 100 FAU), et la sous-estime d’environ un tiers pour les moyennes à fortes valeurs ; cela est dû au fait que la méthode analytique ne tient pas compte de la variabilité de la variance en fonction de la valeur mesurée.

Un intérêt supplémentaire de la méthode de Monte Carlo tient à la possibilité d’effectuer des simulations complémentaires pour confirmer des hypothèses. Ainsi :

- si on simule une incertitude nulle sur les suspensions mères, les écarts types déterminés par la méthode analytique sur une gamme et sur cinq gammes sont voisines, ce qui confirme que la sous-estimation sur une gamme est due au fait que l’incertitude sur les suspensions mères n’est pas prise en compte ;
- si on simule une variance liée constante, les écarts types déterminés sur cinq gammes par la méthode analytique et la méthode de Monte Carlo sont voisines, ce qui confirme que les écarts constatés entre ces deux méthodes sont dus à la non-prise en compte, par la méthode analytique, de la variabilité de la variance liée en fonction de la valeur mesurée.

INCERTITUDE TOTALE DU MESURAGE DE LA TURBIDITÉ

La variance caractérisant l’incertitude totale s’obtient en composant la variance d’étalonnage et la variance expérimentale.

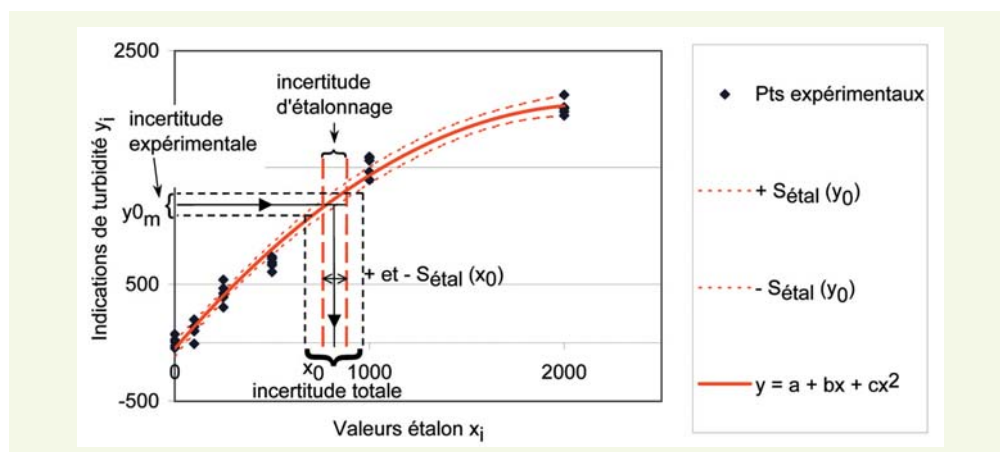
La variance d’étalonnage $s_{\text{étal}}^2$ a été déterminée au paragraphe précédent, ainsi que la variance expérimentale s_{exp}^2 dans le cadre de l’étalonnage à la formazine. Mais, pour un même appareil, la variance expérimentale dépend du milieu de mesure. On a ainsi constaté que, dans des conditions de mesure identiques, les écarts types s_{ERU} de répétabilité d’un échantillon d’eaux résiduaires urbaines (ERU) de temps sec varient de 0,8 à 8 FAU sur la gamme de 100 à 2 000 FAU, soit beaucoup plus que pour la formazine.

Pour déterminer l’incertitude totale de la mesure, il faut donc composer la variance d’étalonnage avec la variance expérimentale déterminée, soit sur la formazine (pour les étalonnages, vérifications et réglages), soit sur les eaux résiduaires (pour l’établissement des relations entre polluants et turbidité). Si on fait la moyenne de n_0 mesurages y_i indépendants sur les eaux résiduaires, la variance expérimentale s_{expERU}^2 correspondant à la turbidité moyenne y_{0m} s’exprime alors de la façon suivante en fonction de l’écart type s_{ERU} déterminé avec le même appareil sur ces eaux :

$$s_{\text{expERU}}^2(x_0) = \frac{s_{\text{expERU}}^2(y_{0m})}{f'(x_0)^2} = \frac{s_{\text{ERU}}^2(x_0)}{n_0 \cdot f'(x_0)^2} \quad (7)$$

La division par $f'(x_0)$ s’explique comme au paragraphe « Calcul de l’incertitude » dans la première partie, par la conversion de l’indication y_{0m} en valeur étalon x_0 via l’inverse de la fonction d’étalonnage (figure 6).

figure 6
Composition de l’écart type expérimental sur y_{0m} et de l’écart type d’étalonnage pour déterminer l’incertitude totale sur le mesurage de turbidité x_0 .



Dans le cas général, les sources d'erreur expérimentale et d'étalonnage sont indépendantes. La variance totale $s_{\text{totale}}^2(x_0)$ sur l'estimation de x_0 s'obtient alors en faisant la somme des variances correspondant à ces deux sources d'erreur :

$$s_{\text{totale}}^2(x_0) = s_{\text{étal}}^2(x_0) + s_{\text{expERU}}^2(x_0) \quad (8)$$

Les mesures de turbidité sur échantillons d'eaux résiduaires (tamisées à 2 mm pour éliminer les grosses matières en suspension non représentatives) présentent une distribution normale. L'écart type d'incertitude ainsi calculé est assimilé à un intervalle de confiance à 68 %. Pour passer au niveau de confiance plus classique de 95 %, qui correspond au risque $\alpha = 5\%$ que la valeur soit située en dehors de l'intervalle, on multiplie cet écart type par un facteur d'élargissement correspondant à la variable de Student $t_{1-\alpha/2}(v_{\text{tot}})$, v_{tot} étant le nombre de degrés de liberté (égal au nombre N de mesures d'étalonnage moins le degré du polynôme). Le résultat du mesurage x_0 de turbidité affecté de l'incertitude totale s'exprime donc de la manière suivante :

$$x_0 \pm s_{\text{totale}}(x_0) \cdot t_{1-\alpha/2}(v_{\text{tot}}) \quad (9)$$

Cependant comme le nombre n_0 de mesures pour déterminer la turbidité moyenne est différent du nombre de mesures d'étalonnage N , le nombre de degrés de liberté pour déterminer $t_{1-\alpha/2}(v_{\text{tot}})$ se calcule par la formule de Welch [7] :

$$v_{\text{tot}} = \frac{s_{\text{totale}}^4}{\frac{s_{\text{étal}}^4}{v_{\text{étal}}} + \frac{s_{\text{expERU}}^4}{v_0}} \quad (10)$$

Avec $v_{\text{étal}} = N$ moins le degré du polynôme d'étalonnage, et $v_0 = n_0$.

On constate sur la **figure 7** que l'écart type expérimental sur une moyenne de cinq répétitions $s_{\text{expERU}}(x_0)$ est voisin de l'écart type d'étalonnage sur cinq gammes $s_{\text{étal}}(x_0)$, le cumul des deux aboutissant à un écart type d'incertitude totale de 1 à 8 FAU, soit 0,6 à 1 % de la valeur mesurée.

La **figure 8** montre la dégradation de la précision si l'on procède à un étalonnage sur une seule gamme, en supposant qu'on dispose par ailleurs d'une évaluation de l'incertitude sur les étalons. Cette dégradation est faible puisque les incertitudes restent inférieures à 1,5 %. Le gain maximal d'un facteur $\sqrt{5}$ n'est ici pas atteint, en particulier pour les faibles valeurs, du fait de l'importance de l'incertitude expérimentale sur les eaux résiduaires urbaines.

figure 7
Écarts types d'incertitude totale, d'étalonnage et de répétabilité pour un étalonnage sur cinq gammes et une moyenne sur cinq répétitions.

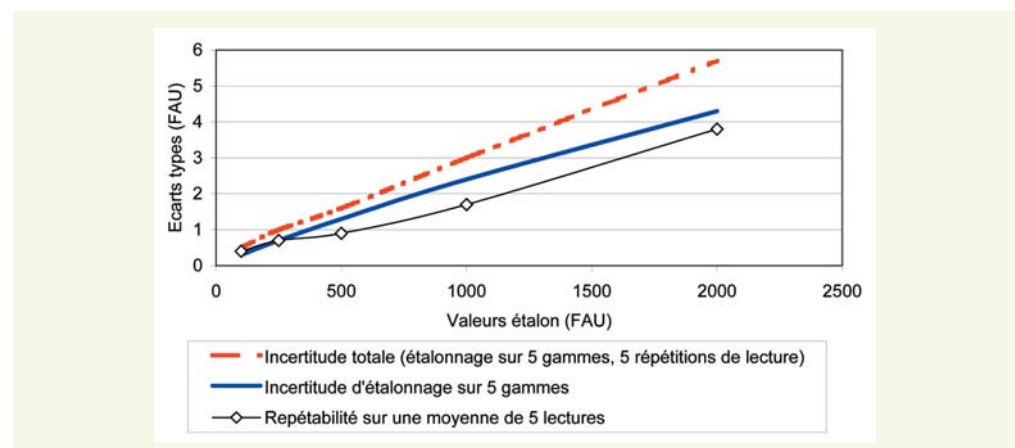
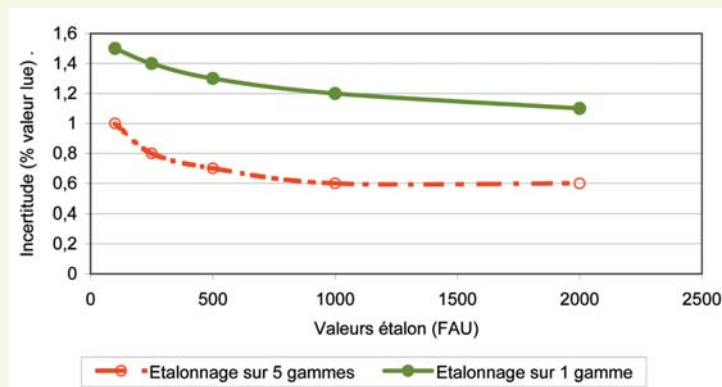


figure 8
Incertitudes relatives
totales au niveau de
confiance de 95 % pour
deux types d'étalonnage.



CONCLUSIONS

L'évaluation de l'incertitude des mesurages de turbidité avec les formules analytiques courantes donne des résultats erronés et souvent optimistes car :

- la dispersion des mesurages augmente avec la valeur mesurée ;
- ces formules ne prennent pas en compte l'incertitude sur les étalons.

Une méthode analytique plus évoluée permettrait de prendre en compte ces éléments, mais la méthode de Monte Carlo est plus simple à mettre en œuvre. Pour les deux méthodes, il faut bien sûr que l'on ait acquis les informations nécessaires, par exemple par des mesures sur des répétitions de gammes étalon, préparées à partir de suspensions mères différentes. La méthode de Monte Carlo permet en outre de tester facilement l'impact de différentes hypothèses concernant la structure des erreurs, pour compenser un manque d'information ou pour analyser les insuffisances potentielles de la méthode analytique classique. Elle est également bien adaptée aux linéarisations par des polynômes de degrés supérieurs à deux.

Finalement l'incertitude totale à court terme du mesurage de la turbidité sur échantillon est très satisfaisante (moins de 1,5 % au-dessus de 100 FAU), pourvu que l'appareil soit linéarisé convenablement. Un tel résultat peut être obtenu dans des conditions de mise en œuvre proches de celles du laboratoire : maîtrise des variables d'environnement (température, luminosité), préparation et conservation des étalons, homogénéisation pendant le mesurage. La poursuite de l'étude portera sur l'évaluation de l'incertitude à long terme *in situ*, prenant en compte l'influence des variables d'environnement et la dérive.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 MARÉCHAL A., AUMOND M., RUBAN G., Mise en œuvre de la turbidimétrie pour évaluer la pollution des eaux résiduaires, *La Houille Blanche*, **5**, **2001**, pp. 81-86.
- 2 BERTRAND-KRAJEWSKI J.-L., TSS concentration in sewers estimated from turbidity measurements by means of linear regression accounting for uncertainties in both variables, *Water Science and Technology*, vol. **50**, **11**, **2004**, pp. 81-88.
- 3 RUBAN G., BERTRAND-KRAJEWSKI J.-L., CHEBBO G., GROMAIRE M.-C., JOANNIS C., Précision et reproductibilité du mesurage de la turbidité des eaux résiduaires urbaines, *La Houille Blanche*, **4**, **2006**, pp. 129-135.
- 4 AUMOND M., JOANNIS C., Mesure en continu de la turbidité sur un réseau séparatif d'eaux usées : mise en œuvre et premiers résultats, *La Houille Blanche*, **4**, **2006**, pp. 121-128.
- 5 NF EN ISO 7027, *Qualité de l'eau – Détermination de la turbidité*, AFNOR, Paris (France), mars **2000**, 14 pages.
- 6 XP T 90-210, *Qualité de l'eau – Protocole d'évaluation d'une méthode alternative d'analyse physico-chimique quantitative par rapport à une méthode de référence*, AFNOR, Paris (France), décembre **1999**, 61 pages.
- 7 BERTRAND-KRAJEWSKI J.-L., LAPLACE D., JOANNIS C., CHEBBO G., *Mesures en hydrologie urbaine et assainissement*, Technique et Documentation, Paris (France), **2000**, 794 pages.
- 8 NEUILLY M., CETAMA, *Modélisation et estimation des erreurs de mesure*, Technique et Documentation, Paris (France), **1998**, 704 pages.
- 9 WONNACOT T.H., WONNACOT R.J., *Statistique – Economie, gestion, sciences, médecine (4^e édition)*. Ed. Economica, Paris (F), **1991**, 919 pages, ISBN 2-7178-2072-8.

