



INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES

Evaluation d'un analyseur de NH_3 par chimiluminescence

Appareil Mégatec 17C

*Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air*

Y. GODET --- B. TRIART

*AIRE
DRC*

Juillet 2002

Evaluation d'un analyseur de NH₃ par chimiluminescence

Appareil Mégatec 17C

*Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air*

15 JUILLET 2002

Y. GODET--- B. TRIART

Ce document comporte 57 pages

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Yves GODET	Rémi PERRET	Martine RAMEL
Qualité	Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIERES

1. RÉSUMÉ	4
2. INTRODUCTION	8
3. PRINCIPE DE LA MESURE	8
3.1 Rappel	8
3.2 Description de l'appareil	9
4. DESCRIPTION DE LA CHAÎNE DE MESURE	14
4.1 Schéma du banc d'essais	14
5. ESSAIS METROLOGIQUES	15
5.1 Temps de réponse, temps mort, temps de montée et de descente	15
5.2 Limite de décision, limite de détection, limite de quantification	18
5.3 Linéarité	22
5.4 Répétabilité	30
5.5 Dérive	31
5.6 Etude de l'interférence de paramètres physiques	33
6. CONCLUSION	41
7. LISTE DES ANNEXES	41

1. RESUME

L'analyseur de NH₃ par chimiluminescence modèle 17C fabriqué par ThermoEnvironmental Instruments (USA) et commercialisé par la Sté Mégatec (St Aubin 91) a été évalué par l'INERIS selon la norme X20-300.

Les gammes de mesure étaient : de 0 à 1000 ppb sur les 3 voies NO, NO₂, NH₃ et le temps d'intégration était configuré à = 30sec..

Les essais se sont déroulés d'octobre 2001 à avril 2002.

Les valeurs des caractéristiques métrologiques qui ont été déterminées, sont indiquées dans les tableaux récapitulatifs ci-après.

Il n'y a pas eu de spécifications étudiées pour le gaz NH₃ dans le groupe de travail Certification à l'AFNOR en date du 4 avril 2001.

A titre indicatif, on a porté dans les tableaux récapitulatifs les spécifications relatives aux NO_x.

Cette évaluation a permis d'étudier les caractéristiques suivantes :

- temps de réponse,
- limite de quantification,
- linéarité,
- répétabilité,
- dérive,
- influence de facteurs physiques (température d'environnement et d'échantillonnage, alimentation électrique),
- hygrométrie.

TABLEAU RECAPITULATIF N°1/2.

TABLEAU RECAPITULATIF DE L'EVALUATION D'UN ANALYSEUR DE NH3 PAR CHIMILUMINESCENCE : TEI 17C n°361			SPECIFICATIONS du 4 Avril 2001 (pour les NOx)
SELON LA NORME NFX 20-300			
TEMPS DE REPONSE SUR 1 CYCLE NH3/Air temps mort NH3/Air temps de montée NH3/Air temps de réponse	TEI17C n°361		OBSERVATIONS temps de réponse < spécification ** Ce temps de réponse est calculé à 90% de la réponse stabilisée: obtenue après 2 heures de stabilisation
	cycle croissant	cycle décroissant	
	42 secondes	28 secondes	220 secondes
	34 secondes	35 secondes	
	76 secondes**	63 secondes	
LINEARITE NH3/Air NH3/Air	TEI17C n°361		linéarité < spécification écart de linéarité respecté à la montée écart de linéarité faible = -2.3% à 188 ppb de NH3 écart de linéarité respecté à la descente écart de linéarité faible = -2.95% à 188 ppb de NH3
	test "t" 2.12 au lieu de 1.83	à 188 ppb(m)	
	test "t" 2.7 au lieu de 1.83	à 63 ppb(d)	5% de la valeur entre 20 et 1000ppb
REPETABILITE NH3/Air (m) NH3/Air (d)	TEI17C n°361		spécification tenue de 0.6 à 93% de la gamme -pour le NH3 spécification tenue de 0.6 à 93% de la gamme -pour le NH3
	écart type < 1.7ppb croissant = 0.18%		
	écart type < 2.4ppb décroissant = 0.26%		5 ppb(NO2) 5 ppb(NO2)
CALCULS DES LIMITES			
LIMITE DE DECISION		TEI17C n°361	
NH3/Air (m)	0.24ppb		
NH3/Air (d)	0.17 ppb		
LIMITE DE DETECTION		TEI17C n°361	
NH3/Air (m)	0.26 ppb		
NH3/Air (d)	0.18 ppb		
LIMITE DE QUANTIFICATION		TEI17C n°361	
NH3/Air (m)	0.52 ppb		5 ppb(NO2)
NH3/Air (d)	0.36 ppb		5 ppb(NO2)
DERIVE 1er essai		TEI17C n°361	
AVEC UNE FORTE VARIATION DE LA PRESSION atmosphérique 985.5 à 1029HPa			
NH3/Air	dérive de zéro	+ 0.005ppb/jour	compensation de pression défectueuse
NH3/Air	dérive à la concentration	1.00 % / j ± 0.26%	2ppb/jour(NO2) 1%/jour(NO2)
DERIVE 2ème essai		TEI17C n°361	
AVEC UNE VARIATION DE LA PRESSION atmosphérique 990.7 à 1009.2HPa et réparation de la compensation de P.A.			
NH3/Air	dérive de zéro	+ 0.000 ppb/jour	Après réparation de la compensation de pression atmosphérique l'appareil dérive très peu.
NH3/Air	dérive à la concentration	-0.215 % / j ± 0.15	2ppb/jour(NO2) 1%/jour(NO2)

TABLEAU RECAPITULATIF N°2/2.

TABLEAU RECAPITULATIF DE L'EVALUATION D'UN ANALYSEUR DE NH3 PAR CHIMILUMINESCENCE : TEI 17C n°361		SPECIFICATIONS du 4 Avril 2001
SELON LA NORME NFX 20-300		
INFLUENCE DES PARAMETRES PHYSIQUES		OBSERVATIONS
PRESSION ATMOSPHERIQUE		
TEI17C n°361		
NH3/Air	1er essai	16ppb / 1kPa à 472.4ppb de NH3
NH3/Air	2ème essai après réparation	-1.3ppb / 1kPa à 405.4ppb NH3
		ou 3.4%/Kpa compensation atmosphérique défectueuse.
		ou 0.32%/Kpa Après réparation.
		1%/Kpa
		1%/Kpa
TEMPERATURE		
TEI17C n°361		
NH3/Air		Entre 15 et 35°C
NH3/Air		-0.047% / °C à 534.6ppb de NH3
		Spécification obtenue
		0.3%/°C
		0.3%/°C
HYGROMETRIE		
TEI17C n°361		
NH3/Air		-0.09% / % HR ou -4.3%/50% HR
NH3/Air		-3.0% / 50% HR
		Calculs tenant compte de la correction de l'humidité due à l'effet de dilution de l'échantillon.
		pas de spécifications
		pas de spécifications
ALIMENTATION ELECTRIQUE		
TEI17C n°361		
NH3/Air		U+15Volts U-15Volts
NH3/Air		-0.40% -1.45%
		Pas de spécification
INFLUENCE D'ESPECES CHIMIQUES (à 95% de la limite de confiance)		
TEI17C n°361		
NH3/Air		Les interférences chimiques ont déjà été étudiées lors de l'évaluation de l'analyseur de NOx
NH3/Air		
		Pas de spécification
RENDEMENT DU FOUR en inox NH3 dans mélange Air		
		au début évaluation a la fin évaluation
		92.00% 89.00%
		pas de spécifications

LISTE DES TABLEAUX ET COURBES

- Tableau N°1 : Tableaux récapitulatifs (en deux pages)
- Tableau N°2 : Combinaisons des différentes concentrations générées
- Tableaux N°3 et 4 : Limites de quantification
- Tableaux N°5 et 6 : Test de Grub
- Tableau N°7 : Courbe de linéarité à saut croissant
- Tableau N°8 : Courbe de linéarité à saut décroissant
- Tableau N°9 : Etude de la variance à saut croissant
- Tableau N°10 : Etude de la variance à saut décroissant

2. INTRODUCTION

Ce rapport a pour objet de rendre compte des essais d'évaluation de l'analyseur 17C NH₃ fabriqué par Thermo Environmental Instruments (USA), et commercialisé par la Société Mégatec pour la détermination de la concentration du gaz ammoniac (NH₃) dans l'air ambiant. Le principe de détection est la chimiluminescence.

Les essais ont été effectués sur l'appareil n° 17C-68896-361 (livré le 04 sept. 2001 par Messieurs Eveno et Anon). Il a été réglé sur les gammes d'utilisation en NO, NO_x, NO_t, NO₂, NH₃: 0-1 000 ppb.

Le programme d'essais a été établi avec :

- le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement,
- le fournisseur la Société MEGATEC,
- l'INERIS,

sur la base de la norme NF X 20-300.

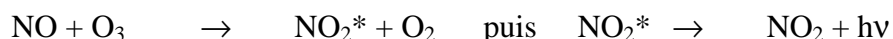
L'évaluation a été effectuée entre octobre 2001 et le début du mois d'avril 2002 dans les laboratoires de l'INERIS en parallèle avec un autre appareil de même principe.

3. PRINCIPE DE LA MESURE

3.1 RAPPEL

L'analyseur de NH₃ repose comme les analyseurs de NO₂ sur la chimiluminescence dont voici le rappel.

La chimiluminescence provient de la réaction du monoxyde d'azote avec l'ozone en excès, selon la réaction :



* à l'état excité

La radiation de chimiluminescence, dont l'intensité est proportionnelle à la quantité de monoxyde d'azote dans l'air prélevé, est sélectionnée par un filtre optique et convertie en signal électrique par un photomultiplicateur.

3.2 DESCRIPTION DE L'APPAREIL

3.2.1 Photographies de l'instrument

Les appareils de la mesure du NH₃ évalués en parallèle pour l'INERIS étaient les suivants :

- Appareil TEI modèle 17C (Cet appareil était destiné pour le "French EPA")
- Appareil Environnement SA Modèle AC32M-NH₃

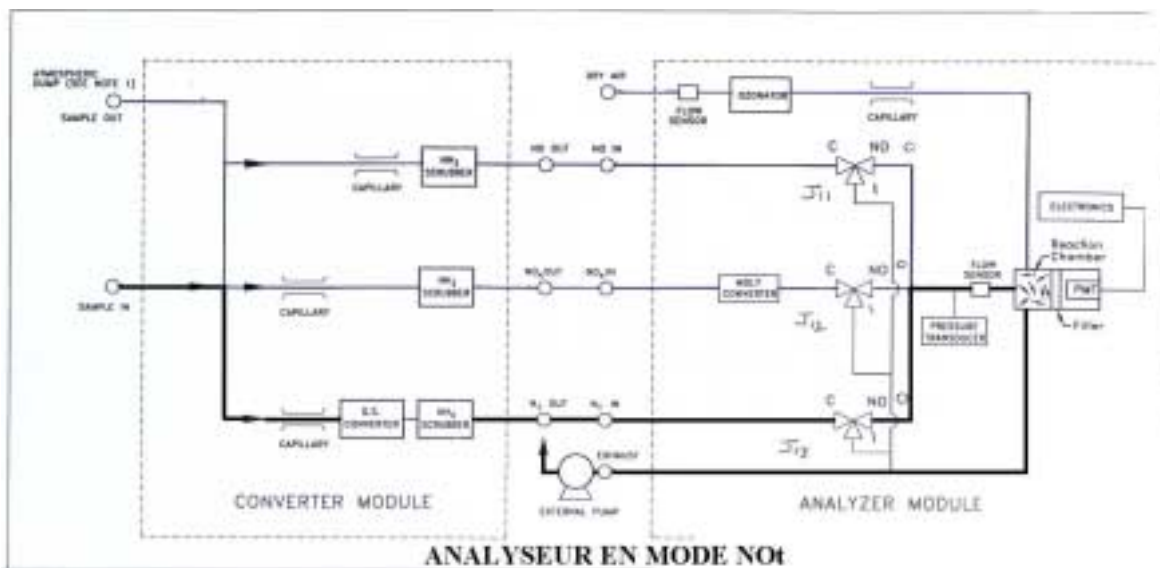
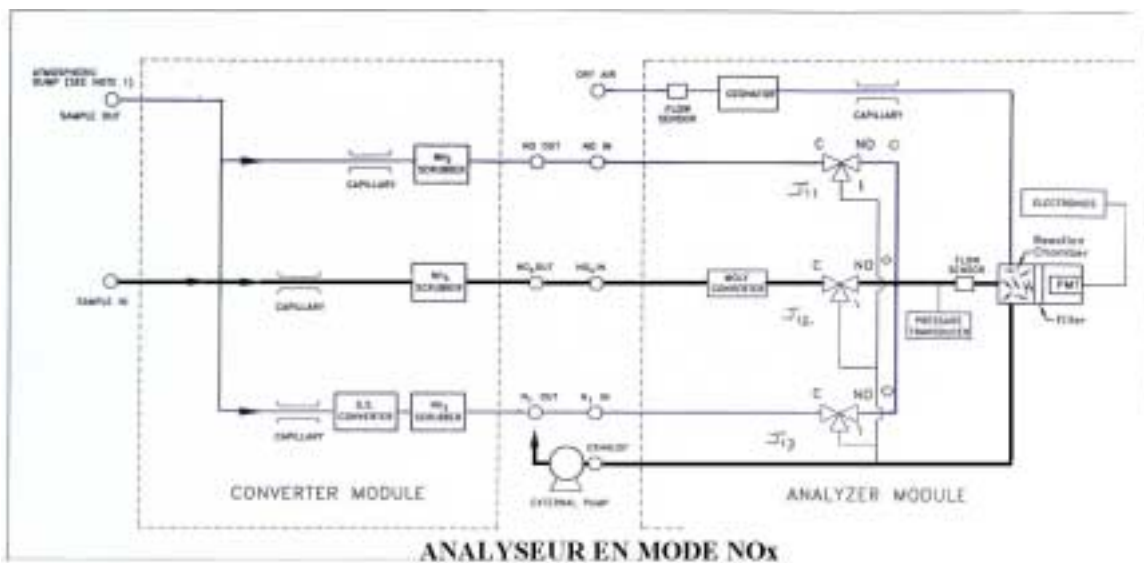
(voir photo ci-dessous des appareils dans l'enceinte climatique)



3.2.2 Fonctionnement de l'analyseur Modèle 17C NH₃ MEGATEC

Le modèle ci-dessus 17C est basé sur le principe de la réaction du monoxyde d'azote (NO) sur l'ozone (O₃) selon la réaction (chimiluminescence) :





3.2.4 Protocole de calibrage

Pour le calibrage de l'analyseur de NH₃, il est nécessaire de disposer des mélanges de gaz pour étalonnage raccordés suivants :

- Air de zéro filtré et catalysé (voir rapport d'analyse effectué par l'INERIS à l'aide du système Perkin Elmer d'analyse des COV photochimiques en annexe).
- Gaz de calibrage en NO et en NO_x : (bouteille NO=788ppb et NO_x= 812ppb dans l'azote, raccordé à la chaîne nationale d'étalonnage).
- Gaz de calibrage en NH₃ : voir ci-après grille de calcul à partir d'une bouteille contenant de NH₃ à 91 ppm titrée par l'INERIS à ±1ppm (le rapport d'analyse N° 105503 du 20/11/01 est en annexe), suivi d'une dilution avec de l'air de zéro au moyen d'un système à orifices soniques : mélangeur Sonimix LNI 3212/2106 à 0,6% près.

Afin de s'assurer du rendement du four de conversion du NO₂ en NO il est nécessaire de connaître la concentration en NO₂ (TPG par exemple).

Le rendement du four du gaz ammoniac est calculé comme suit :

Concentration générée de NH₃ sur le 17C et le AC32M=534.6 ppb

Lecture du canal NH₃ 17C= 490.8 ppb

Rendement appareil 17C= 490.8/534.6= 92%

(Cela veut dire que les mesures de NH₃ obtenues dans la configuration ci-dessus sont sous-estimées de 8% et 10%).

Les valeurs de calibrage données par l'appareil sont les suivantes :

Date	20/11/01	14/05/01
Temps d'intégration	30 secondes	30 secondes
Concentration générée en NH ₃	534.6 ppb NH ₃	501.8 ppb NH ₃
Lecture du canal NH ₃ TEI 17C	490.8 ppb	450
Rendement appareil	92%	89.7
NO BKG factor 17C =	6.6	8.7
NO _t BKG factor 17C=	9.1	10.1
- NO coeff 17C=	0.811	1.122
NO _x coeff 17C =	0.998	0.992
NO _t coeff 17C =	0.957	0.995
NO ₂ coeff 17C =	1.000	1.000
NH ₃ coeff 17C	1.000	1.000

4. DESCRIPTION DE LA CHAÎNE DE MESURE

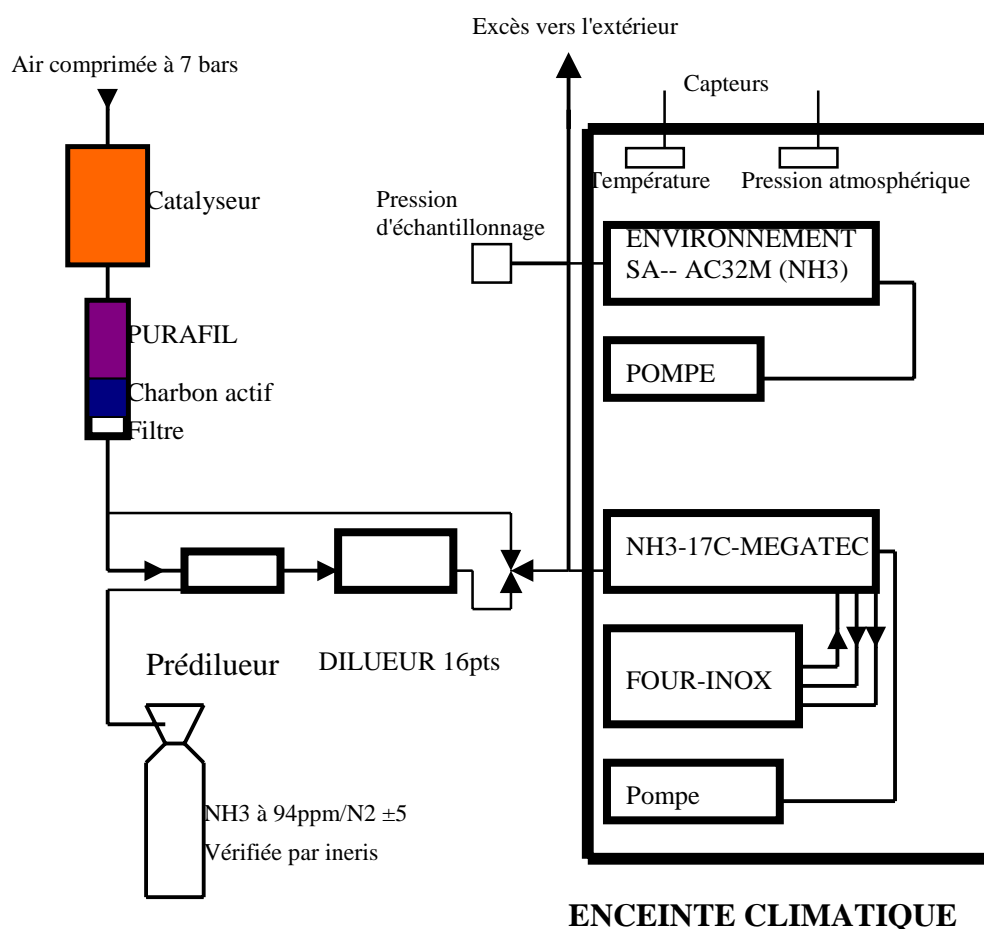
4.1 SCHEMA DU BANC D'ESSAIS

L'évaluation des instruments est effectuée sur un banc d'essai installé à l'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS) à Verneuil en Halatte (Oise).

Le banc d'essai, représenté schématiquement par la figure ci-après, est constitué :

- d'une enceinte climatique dans laquelle sont disposés tous les appareils à tester,
- d'un générateur d'air de zéro à catalyse pour les dilutions,
- de mélangeurs de gaz SONIMIX permettant la génération des mélanges d'essai,
- d'une chaîne d'acquisition de données AOIP,
- de capteurs de pression, de température, d'hygrométrie contrôlés par l'INERIS ou par un organisme extérieur certifié.

On remarquera que compte tenu de la difficulté d'obtenir des circuits non pollués avec le NO_2 un système de vannes $\frac{1}{4}$ de tour a permis de travailler en circuit fermé pour éviter toute pollution extérieure au circuit notamment avec l'humidité.



SCHEMA DU BANC D'ESSAI D'EVALUATION DES ANALYSEURS DE NH3

5. ESSAIS METROLOGIQUES

Les essais ont été réalisés conformément à la norme AFNOR NF X 20-300 (voir le résumé page 3). Les conditions ont été fixées de la façon suivante :

- température de l'enceinte climatique pour tous les essais autres que l'étude de l'influence de la température : 22° C,
- échantillon sec sauf pour l'essai d'hygrométrie,
- température du laboratoire : 22° C, (systèmes de génération de gaz, acquisition de données...),
- pression atmosphérique contrôlée et enregistrée durant tous les essais,
- contrôle de la pression de la ligne fluide par un capteur différentiel,
- contrôle de la température du banc d'essai des analyseurs par une sonde de température,
- calibrations réalisées avec du NO/ N₂,
- rendement du four en inox calculé avec du NH₃/air titré.

5.1 TEMPS DE REPONSE, TEMPS MORT, TEMPS DE MONTEE ET DE DESCENTE

La norme NF X 20-300 donne les directives pour la détermination des temps de réponse. Celles-ci sont données en **Annexe 1**.

5.1.1 Application à l'analyseur Thermoenvironmental/Mégatec 17C.

L'analyse a été configurée avec un temps d'intégration de 30 secondes.

Chaque épreuve a consisté à soumettre l'instrument à un cycle qui comportait un palier au niveau zéro de concentration pendant 7 200 secondes (2 heures) et un palier à un niveau de concentration de NH₃/air pendant 7 200 secondes aussi; le cycle total étant donc 14 400 secondes ou 4 heures.

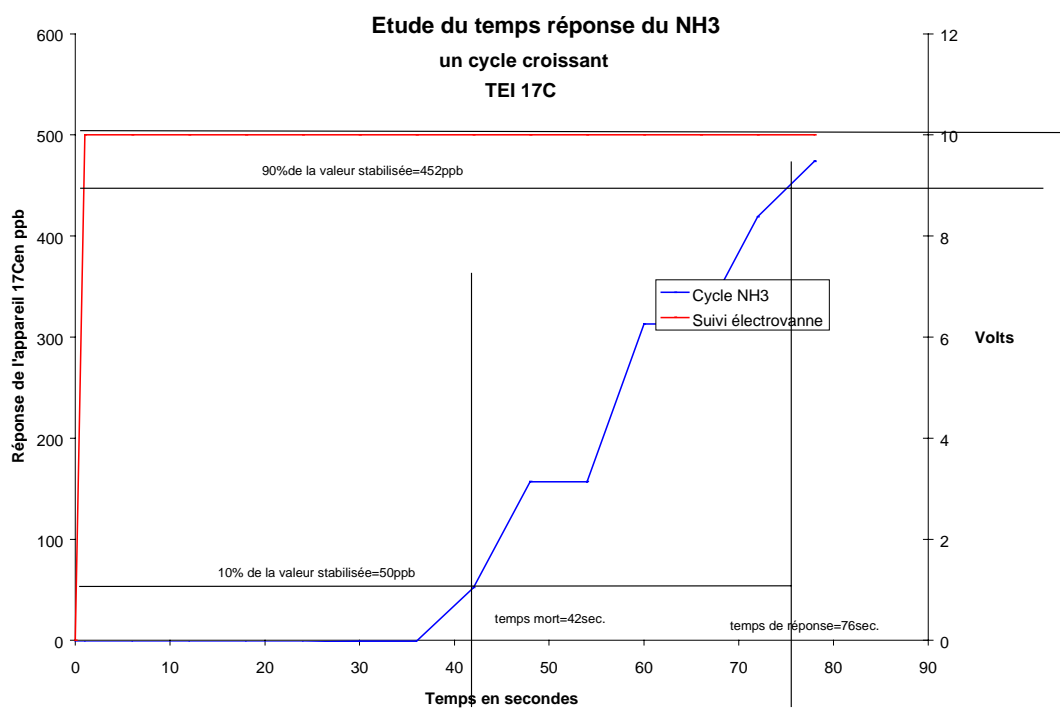
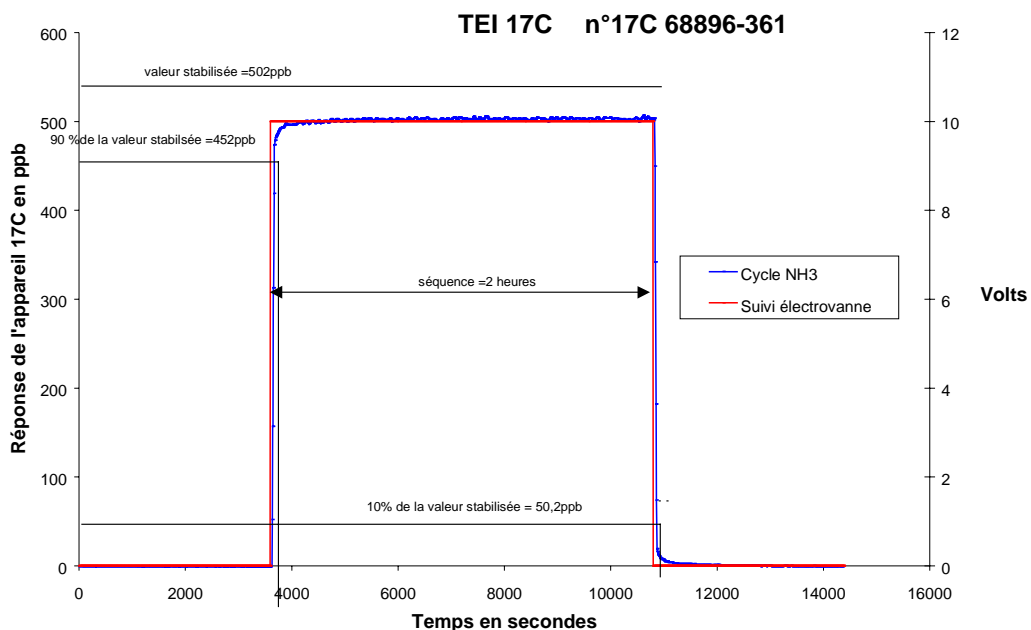
L'opération a été réalisée 10 fois, sur un seul niveau de concentration :

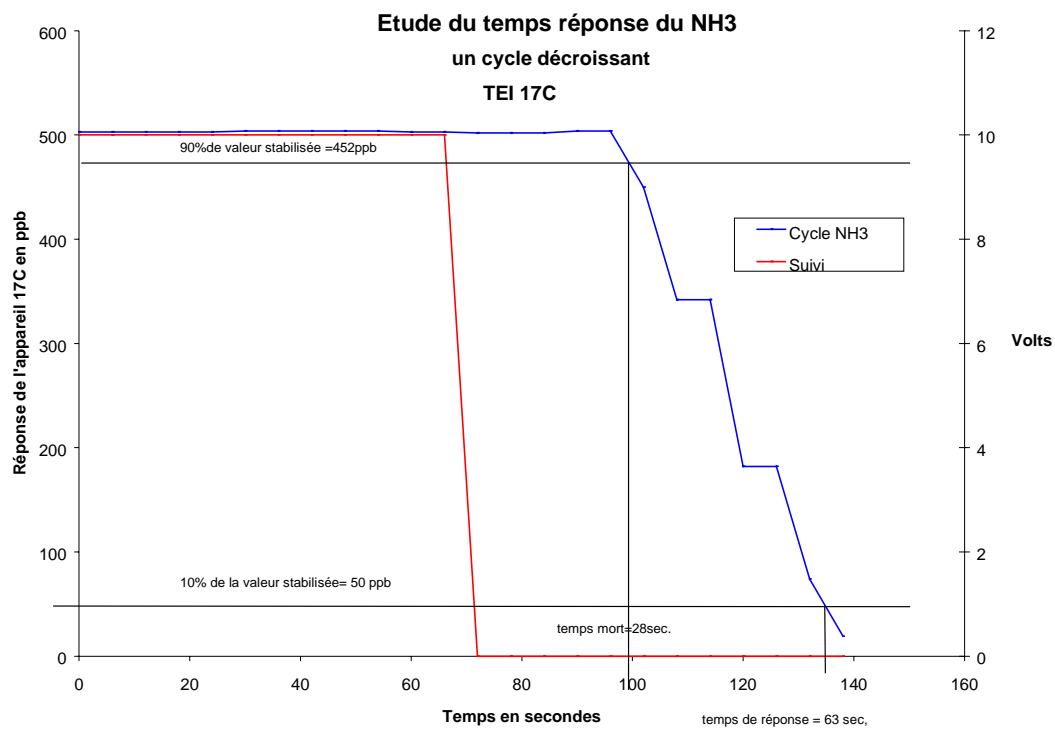
NH₃/air = 534.6ppb pour 1 cycle ou 10 cycles.

- Les résultats sont rassemblés dans les tableaux ci-après ainsi que les représentations graphiques correspondantes, à sauts croissant et décroissant de concentration.

Les valeurs présentées sont les valeurs réelles, l'offset de l'appareil était de zéro.

Etude du temps de réponse du NH3 sur un cycle de 4 heures





5.2 LIMITE DE DECISION, LIMITE DE DETECTION, LIMITE DE QUANTIFICATION

La norme NF X 20-300 donne les directives pour la détermination des limites. Celles-ci sont présentées en **Annexe 2**.

5.2.1 Application à l'analyseur THERMOENVIRONMENTAL /Mégatec 17C.

Les essais ont été menés par génération de cycles successifs de gaz de zéro et de gaz de concentration dans les conditions décrites au paragraphe de la linéarité avec un mélange de NH₃/Air.

5.2.1.1 Limite de décision

A la concentration la plus basse

$$C_a = 63.7 \text{ ppb}, \text{ l'écart-type estimé } S \text{ est } 0,44$$

L'essai a porté sur 10 mesures.

- A 9 degrés de liberté, le coefficient de Student $t = 1,833$ et pour un intervalle de confiance à 95 %, la limite de décision est :
- $X_D = 57.1 \text{ ppb}$ pour le NH₃

La limite de décision = $1.833 * 0.44 = 0.806$

5.2.1.2 Limite de détection

La droite de calibrage est définie par :

- Le point **bas** de coordonnées

$$C_a = 0 \text{ ppb pour le NH}_3$$

$$\bar{x}_a = -2.42 \text{ ppb pour le NH}_3 \quad \text{valeurs moyennes lues sur les points}$$

- Le point **haut** de coordonnées

$$C_b = 924.83 \text{ ppb pour le NH}_3 \quad \text{valeurs générées par le dilueur SONIMIX}$$

$$\bar{x}_b = 856.3 \text{ ppb pour le NH}_3 \quad \text{valeurs moyennes lues sur les points}$$

L'équation de la droite de calibrage $x = AC + B$ est déterminée à partir des coordonnées des points a et b.

L'**annexe 2** donne les équations de calculs du coefficient A et B.

Pour l'analyseur 17C

$$\text{La pente } A = 0.929$$

$$\text{L'ordonnée à l'origine } B = -2.42$$

Les limites de détection calculées sont :

$$C_D \cong 0.806 / 0.929 = 0,87 \text{ ppb}$$

5.2.1.3 Limite de quantification

En appliquant les directives de la norme NF X 20-300 (voir annexe 2) la limite de quantification calculée pour l'analyseur 17C est :

$$C_Q = 0.87 \times 2 = 1.73 \text{ ppb pour le NH}_3$$

Remarque : dans une version antérieure de la présente norme NF X 20-300, la limite de quantification était calculée sur la base de 4 fois l'écart-type correspondant à la valeur C_a soit :

$$4 \times S = 4 \times 0,44 = 1.76 \text{ ppb}$$

Le détail des différents calculs de limites et des résultats de linéarité à sauts croissant et décroissant sont regroupés dans **les 2 tableaux** pages suivantes **n° 3 et 4**.

Tableau N°3: Linéarité à saut croissant

CONCENTRATION AVEC SONIMIX 3112 ET 2106								
			Sc relatif 0,008ppb					
Pente = 0.929			LINEARITE NH3			TEI 17 C (m)		
Ordonnée à l'origine en ppb = -2.42								
Concentration NIJ en ppb	Sc	Nbre de répétitions n	x _i mesuré ppb	s _i Ecart-type	x _i estimé	e _i Ecart moyen	s _i ² /s ₀ ² - s ² /s ₀ ²	e _i / C _i *100
0.00	0.0000	10	-2.42	0.13	-2.42	0.00	0.00	#DIV/0!
63.72	0.3923	10	57.10	0.44	56.75	0.35	0.02	0.56
188.11	1.1287	10	167.96	0.61	172.24	-4.28	0.04	-2.28
372.34	2.2340	10	336.30	1.42	343.30	-7.00	0.20	-1.88
552.22	3.3123	10	501.60	0.70	510.33	-8.73	0.05	-1.58
736.44	4.4156	10	676.10	1.29	681.38	-5.28	0.17	-0.72
924.83	5.5400	10	856.30	1.64	856.30	0.00	0.27	0.00
<small>Sc est l'écart-type absolu des analyses de gaz pour un mélange de calibration. Ce nombre est obtenu à partir des données sur les profils de génération de mélange de gaz pour calibration.</small>								
Variables liées aux incertitudes sur			s ² x ₀	s ² e ₁ = s ² x ₁ -s ² x ₀	se ₁	t = e ₁ / se ₁	(e ₁ / C _i)*100	
C ₀ et C ₁ (1)	s ₀ et s ₁ (2)	C (3)	(1)+(2)+(3)	s ² x ₁ -s ² x ₀	se ₁	t = e ₁ / se ₁	(e ₁ / C _i)*100	
0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.14	0.00	#DIV/0!	
0.22	0.03	0.22	0.02	0.49	0.70	0.50	0.69	
1.95	0.12	1.95	0.04	4.06	2.02	2.12	0.32	
7.65	0.44	7.65	0.20	15.94	3.99	1.75	0.38	
16.83	0.96	16.83	0.05	34.66	5.89	1.48	0.13	
29.92	1.70	29.92	0.17	61.71	7.86	0.67	0.17	
47.19	2.68	47.19	0.27	97.33	9.87	0.00	0.18	
Concentration NIJ en ppb	s _i Ecart moyen	Nbre degrés de liberté	Coef. de Student t	t = e _i / se _i	se _i	10.975*se _i	e _i + tse _i	e _i - tse _i
0.00	0.00	9	1.833	0.00	0.14	0.25	0.25	-0.25
63.72	0.35	9	1.833	0.50	0.70	1.29	1.64	-0.93
188.11	-4.28	9	1.833	2.12	2.02	3.70	-0.59	-7.98
372.34	-7.00	9	1.833	1.75	3.99	7.32	0.31	-14.32
552.22	-8.73	9	1.833	1.48	5.89	10.79	2.07	-19.52
736.44	-5.28	9	1.833	0.67	7.86	14.40	9.12	-19.68
924.83	0.00	9	1.833	0.00	9.87	18.08	18.08	-18.08
A la concentration la plus basse C = 0 ppb n = 10 Proba. = 95% s ₀ en ppb = 0.13								
Concentration NIJ en ppb	% rel. e _i + tse _i	% rel. e _i - tse _i						
0.00	0.00	0.00	x _D = limite de décision x _C = e _i *t en ppb = 0.24					
63.72	2.38	-1.47						
188.11	-0.31	-4.24	A = pente = 0.93					
372.34	0.08	-3.85	B = ordonnée à l'origine en ppb = -2.42					
552.22	0.37	-3.53	C _D = limite de détection					
736.44	1.24	-2.67	CD = sD/A en ppb = 0.26					
924.83	1.96	-1.96	C _Q = limite de quantification					
C _Q = 2C _D = 2*s ₀ /A en ppb = 0.52								

Tableau N°4: Linéarité à saut décroissant (ensemble des résultats)

CONCENTRATION AVEC :SONIMIX 3112 ET 2106								
Se relatif 0,008ppb								
Pente = 0.928								
LINEARITE NH3								
TEI 17 C (d)								
Ordonnée à l'origine en ppb= -0.38								
Concentration NH3 en ppb	Se absolu	Nbre de répétitions n	x _i mesuré ppb	s _i Ecart-type	x _i estimé	e _i Ecart moyen	s _i ² /s _i ² - s ² x _i / C) ² *100	#DEV/0!
0.00	0.0000	10	-0.38	0.09	-0.38	0.00	0.00	#DEV/0!
43.72	0.3823	10	56.90	0.23	58.78	-1.88	0.01	-2.95
188.11	1.1287	10	170.92	0.88	174.28	-3.36	0.08	-1.78
372.34	2.2340	10	341.20	0.63	345.33	-4.13	0.04	-1.11
552.22	3.3123	10	510.10	1.20	512.34	-2.24	0.14	-0.41
736.44	4.4186	10	682.50	1.96	683.38	-0.88	0.38	-0.12
924.83	5.5489	10	858.30	2.36	858.30	0.00	0.56	0.00
En se basant sur les données des étalons de gaz pour ammoniaque et sulfure. Ces valeurs sont obtenues à partir des données sur les systèmes de génération de mélange de gaz pour ammoniaque								
Variables liées aux incertitudes sur			s ² x _i	s ² e _i = s ² sd + s ² sd	se _i	t = e _i / se _i	(s _i / C) ² *100	
C _e et C _s (d)	x _e et x _s (d)	C (3)	(1)+(2)+(3)	s ² sd + s ² sd	se _i	t = e _i / se _i	(s _i / C) ² *100	
0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.10	0.00	#DEV/0!	
0.22	0.03	0.22	0.01	0.49	0.70	2.70	0.36	
1.95	0.24	1.95	0.08	4.22	2.05	1.63	0.47	
7.65	0.91	7.65	0.04	16.24	4.03	1.02	0.17	
30.62	1.99	16.82	0.14	35.78	5.98	0.37	0.22	
29.81	3.33	29.92	0.38	63.76	7.98	0.11	0.27	
47.19	5.56	47.19	0.56	100.50	10.02	0.00	0.26	
Concentration NH3 en ppb	e _i Ecart moyen	Nbre degrés de liberté	Coeff. de Student t	t = e _i / se _i	se _i	10.975*se _i	e _i + 10e _i	e _i - 10e _i
0.00	0.00	9	1.833	0.00	0.10	0.18	0.18	-0.18
43.72	-1.88	9	1.833	2.70	0.70	1.28	-0.60	-3.16
188.11	-3.36	9	1.833	1.63	2.05	3.76	0.41	-7.12
372.34	-4.13	9	1.833	1.02	4.03	7.39	3.26	-11.52
552.22	-2.24	9	1.833	0.37	5.98	10.96	8.72	-13.21
736.44	-0.88	9	1.833	0.11	7.98	14.64	13.75	-15.52
924.83	0.00	9	1.833	0.00	10.02	18.38	18.38	-18.38
A la concentration la plus basse								
C = 0 ppb n = 10 Proba = 95% s _i en ppb = 0.09								
Concentration NH3 en ppb	% rel. e _i + 10e _i	% rel. e _i - 10e _i	x_D = limite de décision					
0.00	0.00	0.00	x _D = si*1 en ppb = 0.17					
43.72	-0.95	-4.96	A = pente = 0.93					
188.11	0.22	-3.78						
372.34	0.88	-3.09	B = ordonnée à l'origine en ppb = -0.38					
552.22	1.58	-2.39	C_D = limite de détection					
736.44	1.87	-2.11	CD=sD/A en ppb = 0.18					
924.83	1.99	-1.99	C_Q = limite de quantification					
C _Q = 2C _D = 2*s _i /A en ppb = 0.36								

5.3 LINEARITE

Les directives relatives à la détermination de la linéarité selon la norme X20-300 sont reportées en annexe 3.

On a défini dans le domaine des concentrations 8 valeurs réparties sur la gamme 0-1 000 ppb NH₃.

L'ordre des concentrations n'étant pas déterminé, on remarquera que parmi ces concentrations figurent celles qui ont servi à établir la droite de calibrage à cycle croissant et décroissant. Pour chaque concentration, il a été effectué au moins 10 cycles afin d'obtenir au moins 10 mesures répétées indépendantes c'est à dire avec retour au zéro de concentration selon la norme . Nous rappelons que les cycles sont composés d'une phase gaz de concentration en NH₃ et d'une phase de gaz de zéro.

Chaque mesurage ainsi effectué est affranchi du phénomène d'hystérésis.

5.3.1 Pertinence des résultats

Le test de Grubb (**Tableaux N°5 et 6 suivants**) permet d'éliminer les valeurs aberrantes d'une série d'essais.

Pour l'analyseur 17C, les résultats des tableaux 5 et 6 montrent qu'aucune valeur n'a été rejetée pour le NH₃.

Le test de Grubb a été mené pour les concentrations croissantes et décroissantes avec retour au zéro selon la norme entre les différents niveaux d'essais :

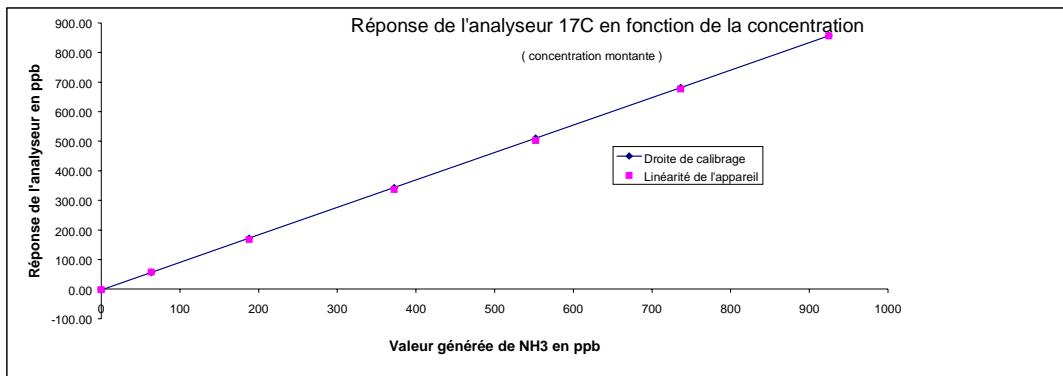
Tableaux 5 et 6 suivants: tests de grubb

ANALYSE TEST DE GRUBB (B)17 C) (2)																	
Concentration mesurée en ppb de 1402 dans le mélange M0																	
groupe analyte	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15	16	17
01	488	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238
02	488	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238
03	488	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238
04	488	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238
05	488	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238
06	488	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238
07	488	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238
08	488	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238
09	488	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238
10	488	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238
11	488	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238
12	488	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238
13	488	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238
14	488	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238
15	488	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238
16	488	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238
17	488	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238

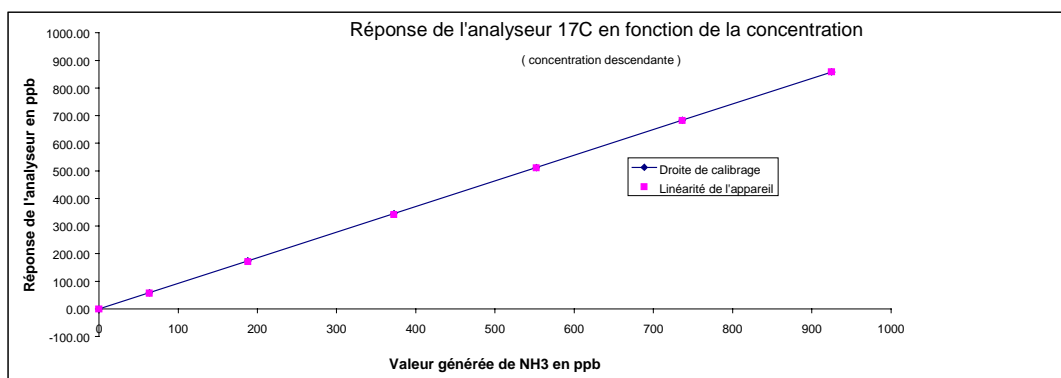
ANALYSE TEST DE GRUBB (B)17 C) (2)																	
Concentration mesurée en ppb de 1402 dans le mélange M0																	
groupe analyte	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15	16	17
01	488	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238
02	488	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238
03	488	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238
04	488	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238
05	488	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238
06	488	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238
07	488	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238
08	488	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238
09	488	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238
10	488	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238
11	488	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238
12	488	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238
13	488	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238
14	488	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238
15	488	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238
16	488	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238
17	488	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238	238

Présentation des courbes N° 7 et 8 suivantes de linéarité à sauts croissant et décroissant

NH3	X	Y	Modèle	écarts		X	Y	modèle	droite de calibrage en deux points	
	0	-2.42	-2.42	0.00		0.00	-2.42	-2.42	A=	0.9288
	63.72	57.10	56.77	0.33		924.83	856.60	856.6	B=	-2.42E+00
	188.11	167.96	172.30	-4.34		ANALYSEUR TEI 17 C				
	372.34	336.30	343.42	-7.12						
	552.22	501.60	510.50	-8.90						
	736.44	676.10	681.62	-5.52						
	924.83	856.30	856.60	-0.30						



NH3	X	Y	Modèle	écarts		X	Y	modèle	droite de calibrage en deux points	
	0	-0.38	-0.38	0.00		0.00	-0.38	-0.38	A=	0.9285
	63.72	56.90	58.78	-1.88		924.83	858.30	858.3	B=	-3.80E-01
	188.11	170.92	174.28	-3.36		ANALYSEUR TEI 17 C				
	372.34	341.20	345.33	-4.13						
	552.22	510.10	512.34	-2.24						
	736.44	682.50	683.38	-0.88						
	924.83	858.30	858.30	0.00						



5.3.2 Etude de la variance

L'étude de la variance permet de faire apparaître les valeurs aberrantes par l'observation de l'évolution de l'écart-type (et de son carré) en fonction des concentrations d'essai menées à concentrations croissantes et décroissantes.

Cette étude complète le test de Grubb.

Les **tableaux** et **figures 9 et 10** ci-après, regroupent les valeurs de la variance $S_i^2=f(C)$ ainsi que la régression linéaire.

On n'observe pas de valeur réellement élevée de la variance .

Pour NH₃ = au voisinage de zéro

0,25 ppb pour le NH₃ à cycle croissant:

$$\sqrt{S_i} \text{ régression linéaire} = \sqrt{[0.0653]}=0.25\text{ppb et}$$

0,24ppb pour le NH₃ à cycle décroissant:

$$\sqrt{S_i} \text{ régression linéaire} = \sqrt{[-0.059]}=0.24\text{ppb}$$

$\sqrt{[]}$ = racine de valeur absolue.

Tableau et courbe N°9 : Etude de la variance à saut croissant

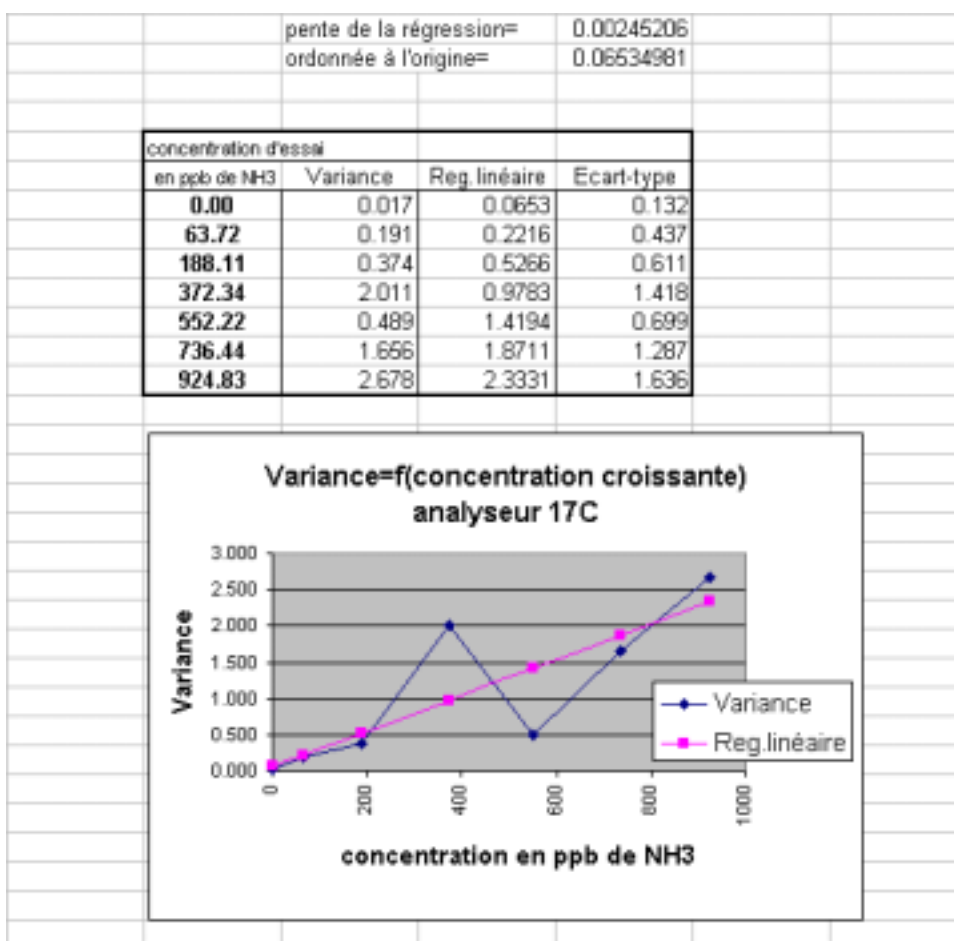
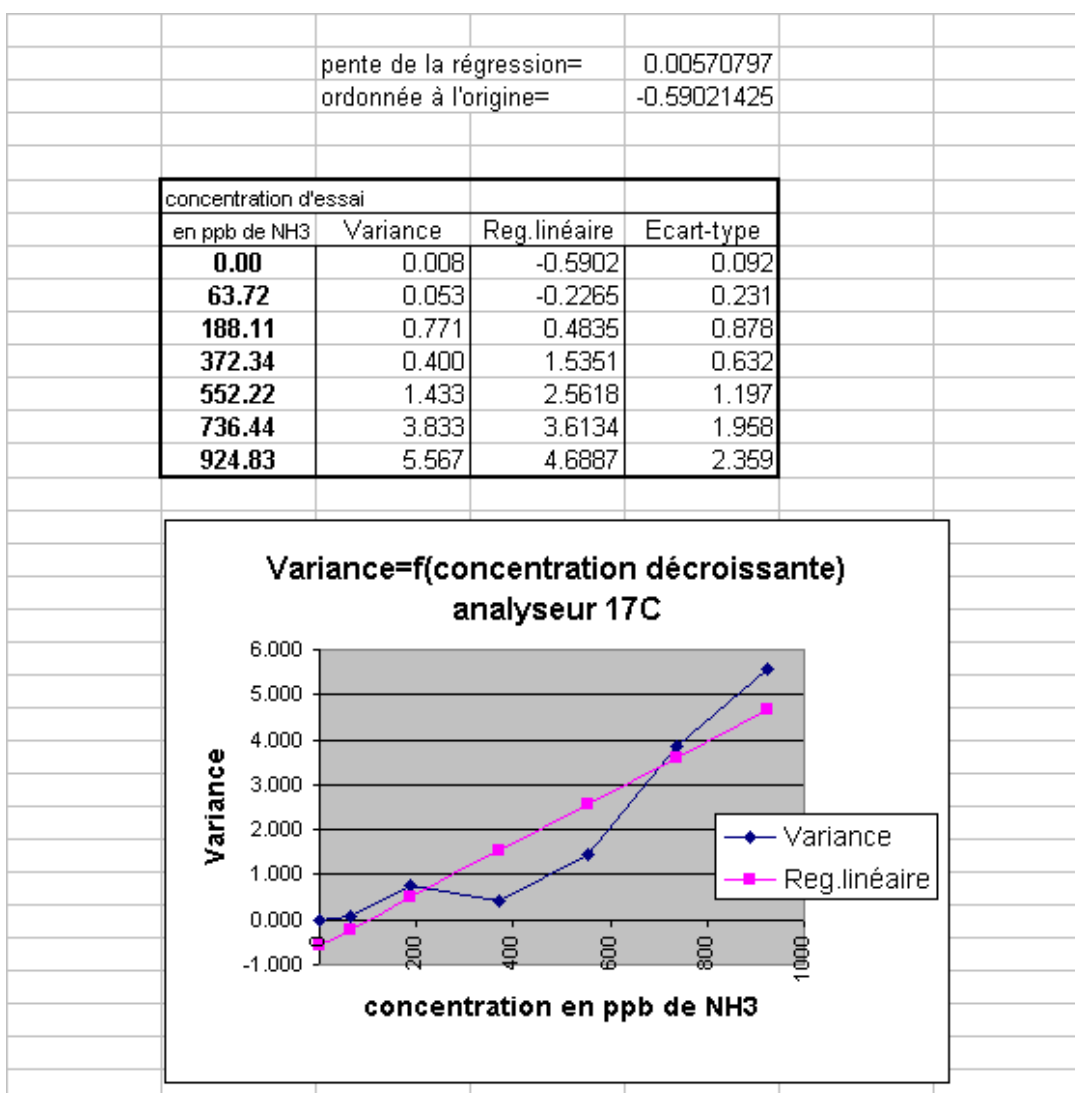


Tableau et courbe N°10 : Etude de la variance à saut décroissant



5.3.3 Comparaison au modèle linéaire

Voir les directives de la norme en **annexe 4**.

Pour l'analyseur 17C, les coefficients A et B calculés à partir de la droite de calibration à concentration croissante sont :

$$A = 0.929 \quad B = -2.42 \text{ ppb.}$$

Ces coefficients ont été calculés après élimination de valeurs aberrantes Les différents résultats sont extraits des **tableaux 3 et 4** et regroupés ci-après.

A sauts croissant et décroissant: Extraits des tableaux N°3 et N°4

Concentration NID en ppb	Sc absolu	Nbre de répétitions n	x _i mesuré ppb	s _i Ecart-type	x _i estimé	e _i Ecart moyen	s _i ² /s _i ² = s ² x _i	s _i / C * 100
0.00	0.0000	10	-2.42	0.13	-2.42	0.00	0.00	
63.32	0.3823	10	57.10	0.44	56.75	0.35	0.02	0.56
188.11	1.1287	10	167.96	0.61	172.24	-4.28	0.04	-2.28
372.34	2.2340	10	336.30	1.42	343.30	-7.00	0.20	-1.88
552.22	3.3113	10	501.60	0.70	510.33	-8.73	0.05	-1.58
736.44	4.4186	10	676.10	1.29	681.38	-5.28	0.17	-0.72
924.83	5.5430	10	856.30	1.64	856.30	0.00	0.27	0.00

Si est l'incertitude absolue de mélange de gaz pour l'échantillon et l'étalon. Ces valeurs sont obtenues à partir des formules ci-dessus des systèmes de gaz pour l'étalon.

Concentration NID en ppb	Sc absolu	Nbre de répétitions n	x _i mesuré ppb	s _i Ecart-type	x _i estimé	e _i Ecart moyen	s _i ² /s _i ² = s ² x _i	s _i / C * 100
0.00	0.0000	10	-0.38	0.09	-0.38	0.00	0.00	
63.32	0.3823	10	56.90	0.23	58.78	-1.88	0.01	-2.95
188.11	1.1287	10	170.92	0.88	174.28	-3.36	0.08	-1.78
372.34	2.2340	10	341.20	0.63	345.33	-4.13	0.04	-1.11
552.22	3.3113	10	510.10	1.20	512.34	-2.24	0.14	-0.41
736.44	4.4186	10	682.50	1.96	683.38	-0.88	0.38	-0.12
924.83	5.5430	10	858.30	2.36	858.30	0.00	0.56	0.00

Si est l'incertitude absolue de mélange de gaz pour l'échantillon et l'étalon. Ces valeurs sont obtenues à partir des formules ci-dessus des systèmes de gaz pour l'étalon.

5.3.4 Calcul des variances

- Principe de calcul permettant de déterminer $S_{\hat{x}_i}^2$ (voir annexe 4).

a) Calcul de la variance associée aux concentrations C_a et C_b .

Soit $\sigma_{C_a}^2$ et $\sigma_{C_b}^2$: les variances associées aux concentrations C_a et C_b

b) Calcul de la variance associée aux résultats de mesurage $\bar{\chi}_a$ et $\bar{\chi}_b$

soit $\sigma_{\bar{\chi}_a}^2$ et $\sigma_{\bar{\chi}_b}^2$: variances associées aux résultats de mesurage $\bar{\chi}_a$ et $\bar{\chi}_b$

c) Calcul de la variance associée à une concentration vraie C

soit σ_c^2 la variance associée à une concentration vraie C

- La somme des variances $S_{\hat{x}_i}^2 = (a) + (b) + (c)$

- Application numérique pour NH_3 à saut croissant:

C_a	=	0 ppb		C_b	=	924.83 ppb
$\bar{\chi}_a$	=	-2.42 ppb		$\bar{\chi}_b$	=	856.3 ppb
$\sigma_{\bar{\chi}_a}^2$	=	0,017		$\sigma_{\bar{\chi}_b}^2$	=	2.678

- Détermination de l'incertitude sur les concentrations C, C_a et C_b .

Les mesures de NH_3 s'appuient sur un prédilueur–dilueur SONIMIX dont la précision relative est donnée par le constructeur LNI. Cette précision est de 0,3 à 0,5 % selon les débits, cf certificats d'étalonnage en annexe 6 mais compte tenu de la nature du NH_3 nous avons pris une incertitude relative de 0.8 %.

Dans le cadre de l'étude elle-même, il est à noter :

- la bouteille de gaz de test est utilisée aussi bien pour le calibrage des points a et b que pour mener les concentrations d'essai,
- la bouteille de gaz de travail NH_3 a été titrée par le laboratoire d'analyse de l'INERIS. (voir certificat en annexe),
- Les lignes fluidiques ont été validées de manière à avoir des temps de résidence les plus courts possibles et des matériaux appropriés.

- En appliquant les formules (1), (2), (3) du calcul des variances données dans l'annexe 4 pages 2/3, on détermine la variance liée à l'incertitude sur les valeurs vraies C_a et C_b , la variance liée à l'incertitude sur les valeurs de mesurage x_a et x_b et la variance liée à l'incertitude sur la concentration vraie C .

Les résultats extraits des tableaux 3 et 4 donnant tous les calculs se trouvent ci-après.

Variances liées aux incertitudes sur			$s^2 x_i$	$s^2 e_i =$	se_i	$t = e_i / se_i$	$(s_i / C) * 100$
C_a et C_b (1)	x_a et x_b (2)	C (3)	(1)+(2)+(3)	$s^2 x_i + s^2 e_i$			
0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.10	0.00	
0.22	0.03	0.22	0.01	0.49	0.70	2.70	0.36
1.95	0.24	1.95	0.08	4.22	2.05	1.63	0.47
7.65	0.91	7.65	0.04	16.24	4.03	1.02	0.17
16.82	1.99	16.82	0.14	35.78	5.98	0.37	0.22
29.92	3.53	29.92	0.38	63.76	7.98	0.11	0.27
47.19	5.56	47.19	0.56	100.50	10.02	0.00	0.26

Variances liées aux incertitudes sur			$s^2 x_i$	$s^2 e_i =$	se_i	$t = e_i / se_i$	$(s_i / C) * 100$
C_a et C_b (1)	x_a et x_b (2)	C (3)	(1)+(2)+(3)	$s^2 x_i + s^2 e_i$			
0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.14	0.00	
0.22	0.03	0.22	0.02	0.49	0.70	0.50	0.69
1.95	0.12	1.95	0.04	4.06	2.02	2.12	0.32
7.65	0.44	7.65	0.20	15.94	3.99	1.75	0.38
16.83	0.96	16.83	0.05	34.66	5.89	1.48	0.13
29.92	1.70	29.92	0.17	61.71	7.86	0.67	0.17
47.19	2.68	47.19	0.27	97.33	9.87	0.00	0.18

5.4 REPETABILITE

Les écarts-types relatifs sur les plages de concentration étudiées ont été calculés à partir des écarts-types.

Les résultats sont regroupés dans les **tableaux 11 et 12 suivants**

REPETABILITE: mesure de NH₃ sur TEI 17C (montant): tableau N°11

Concentration N°	NH ₃ ppb généré	Réponse moyenne ppb NH ₃	Ecart type ppb NH ₃	Ecart type relatif %
C 0	0,00	-2,42	0,13	0,00
C 1	63,72	57,10	0,44	0,69
C 3	188,11	167,96	0,61	0,32
C 6	372,34	336,30	1,42	0,38
C 9	552,22	501,60	0,70	0,13
C 12	736,44	676,10	1,29	0,17
C 15	924,83	856,30	1,64	0,18

On remarque que la répétabilité pour le NH₃ est bonne, entre 0 et 0.7%.

REPETABILITE: mesure de NH₃ sur TEI 17C (décroissant): Tableau N°12

Concentration N°	NH ₃ ppb généré	Réponse moyenne ppb NH ₃	Ecart type ppb NH ₃	Ecart type relatif %
C 0	0,00	-0,38	0,09	0,00
C 1	63,72	56,90	0,23	0,36
C 3	188,11	170,92	0,88	0,47
C 6	372,34	341,20	0,63	0,17
C 9	552,22	510,10	1,20	0,22
C 12	736,44	682,50	1,96	0,27
C 15	924,83	858,30	2,36	0,26

5.5 DERIVE

5.5.1 Principe de la méthode

Elle est donnée en **annexe 5**. Nous avons donné les calculs habituels et les incertitudes sur la pente selon les recommandations de la norme ISO 9169 dont le canevas de calcul nous est apparu intéressant.

5.5.2 Application à l'analyseur TEI 17C.

L'instrument a fonctionné successivement avec des cycles comprenant une phase de gaz de zéro et une phase de gaz de concentration avec le mélange NH₃/Air.

L'ensemble des résultats a été traité de deux façons :

- un calcul sur 18 jours comprenant une variation assez prononcée de la pression atmosphérique,
- un calcul sur 7 jours correspondant à une période de pression assez stable.

Le suivi de l'évolution de la pression atmosphérique lors de l'essai de dérive a permis de tracer la courbe de réponse des analyseurs et de la pression atmosphérique en fonction du temps.

Les résultats sont reportés dans les différents tableaux et les figures qui leur correspondent :

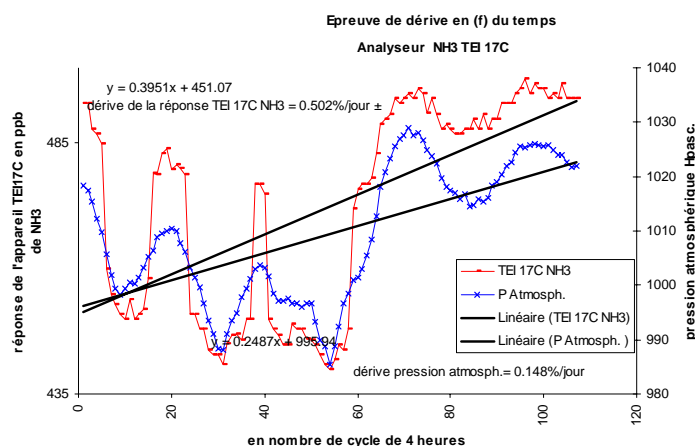
la conclusion de ces tests montre que l'analyseur TEI 17C dérive légèrement en raison de 0.15%/jour ± et suit les fluctuations de la pression atmosphérique dans l'intervalle de confiance considéré.

Nous avons vérifié dans le menu : instrument control que la pression et la température étaient sur "ON". La pression interne de la chambre indique les valeurs suivantes selon les positions successives des électrovannes : 132.4 ; 133.1 ; 133.3 ; 132.4 ; 133.1 ; 133.1 ; 132.4 ; etc en mmHg, observées sur l'afficheur numérique en façade.

Les résultats sont montrés sur la figure ci-après n°13 où nous avons volontairement dilaté les échelles.

Nous avons montré ce défaut au constructeur pour essayer de trouver une explication auprès de Thermo Environmental Instruments

Figure N° 13: Epreuve de dérive



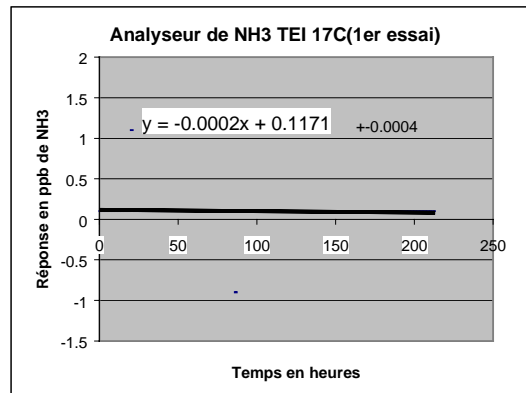
5.5.2.1 résultats

5.5.2.1.1 premier essai tableau N°14

Etude de la dérive de zéro

$B_0 = -0.0002$ ppbNH3.h
 $A_0 = 0.1171$ ppb NH3
 $r_0 = -0.0730$
 $S^2 = 0.0189$
 $S_D^2 = 0.0000$
 $S_D = 0.0002$ ppb NH3
 $t \cdot S_D = 0.0004$ ppb NH3
 $B_{0-} = -0.0006$ ppbNH3.h
 $B_{0+} = 0.0003$ ppbNH3.h

==> Drift is not significant



Snedecor test

F 0.56

F table = 3.84

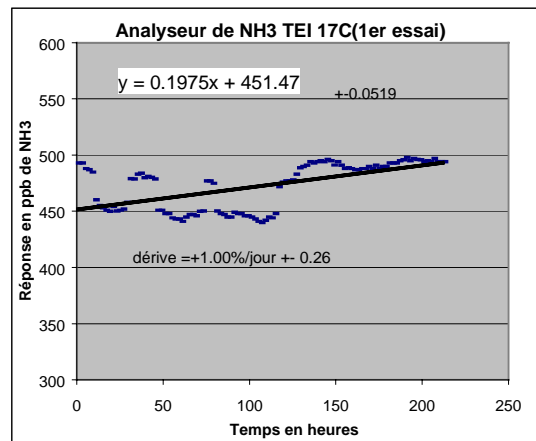
==> Drift is not significant

Etude de la dérive au niveau de concentration

$B_4 = 0.1975$ ppbNH3.h
 $A_4 = 451.4654$ ppb NH3
 $r_4 = 0.5887$
 $S^2 = 286.1297$
 $S_D^2 = 0.0007$
 $S_D = 0.0265$ ppb NH3
 $t \cdot S_D = 0.0519$ ppb NH3
 $B_{4-} = 0.1457$ ppbNH3.h
 $B_{4+} = 0.2494$ ppbNH3.h

==> Drift is significant

dérive en %/jour= 1.00 0.26



Snedecor test

F 55.69

F table= 3.84

==>La dérive est significative

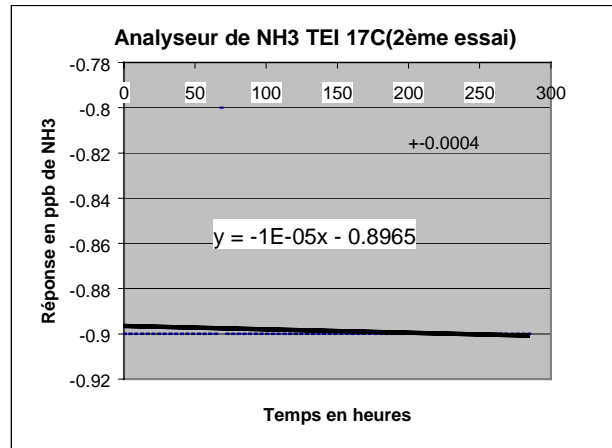
Ce premier essai de dérive montre un problème sur l'instrument lié à la compensation de pression atmosphérique.

Ce composant de compensation automatique de l'influence de la pression atmosphérique était défectueux.

Il a été remplacé très rapidement directement par le constructeur ThermoEnvironmental (USA).

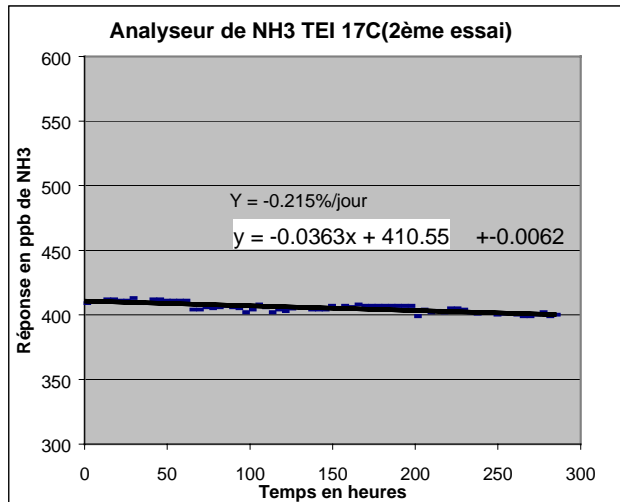
5.5.2.2 deuxième essai tableau N° 15

$B_0 = 0.0000$ ppbNH3.h
 $A_0 = -0.8965$ ppb NH3
 $r_0 = -0.1056$
 $S^2 = 0.0001$
 $S_D^2 = 0.0000$
 $S_D = 0.0000$ ppb NH3
 $t \cdot S_D = 0.0000$ ppb NH3
 $B_{0-} = 0.0000$ ppbNH3.h
 $B_{0+} = 0.0000$ ppbNH3.h
 ==> Drift is not significant



Snedecor test
 F 0.79
 F table = 3.84
 ==> Drift is not significant

$B_4 = -0.0363$ ppbNH3.h
 $A_4 = 410.5502$ ppb NH3
 $r_4 = -0.8072$
 $S^2 = 5.0077$
 $S_D^2 = 0.0000$
 $S_D = 0.0032$ ppb NH3
 $t \cdot S_D = 0.0062$ ppb NH3
 $B_{4-} = -0.0425$ ppbNH3.h
 $B_{4+} = -0.0301$ ppbNH3.h
 ==> Drift is significant



Snedecor test
 F 130.92
 F table= 3.84
 ==> Drift is significant

dérive en %/jour= -0.215

5.6 ETUDE DE L'INTERFERENCE DE PARAMETRES PHYSIQUES

5.6.1 Influence de la pression atmosphérique

L'essai consiste à examiner la réponse de l'appareil en fonction de la pression atmosphérique.

Durant l'essai de dérive rien ne bouge exceptée la pression atmosphérique que l'on subit.

Les réponses de l'appareil sont donc ordonnées en fonction de la pression atmosphérique croissante.

Au paragraphe 5.5, nous avons noté que lors de l'essai de dérive, la pression atmosphérique a varié de façon importante.

En se reportant, par exemple, à la **figure 13** on voit que la fluctuation de la réponse semble suivre celle de la pression atmosphérique.

On a donc tracé une courbe de réponse de l'appareil en fonction de la pression atmosphérique en prenant le plus grand nombre de points sur chaque cycle. La **figure 16** montre une influence de la pression qui se chiffre, dans les conditions d'essais à :

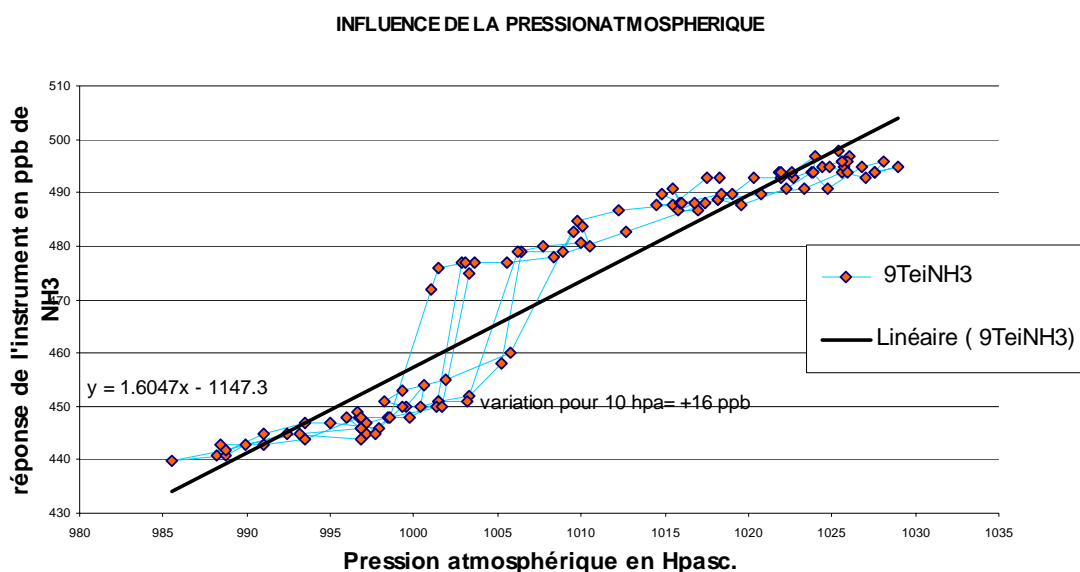
NH₃: 16ppb / 10 hPasc. de variation soit environ + 3.4%.

Cette dépendance de la pression atmosphérique est anormalement élevée puisque d'après les spécifications recommandées au niveau du CEN (Comité Européen de Normalisation)= 1% par Kpasc= Soit 5 ppb à 500 ppb de réponse en NH₃.

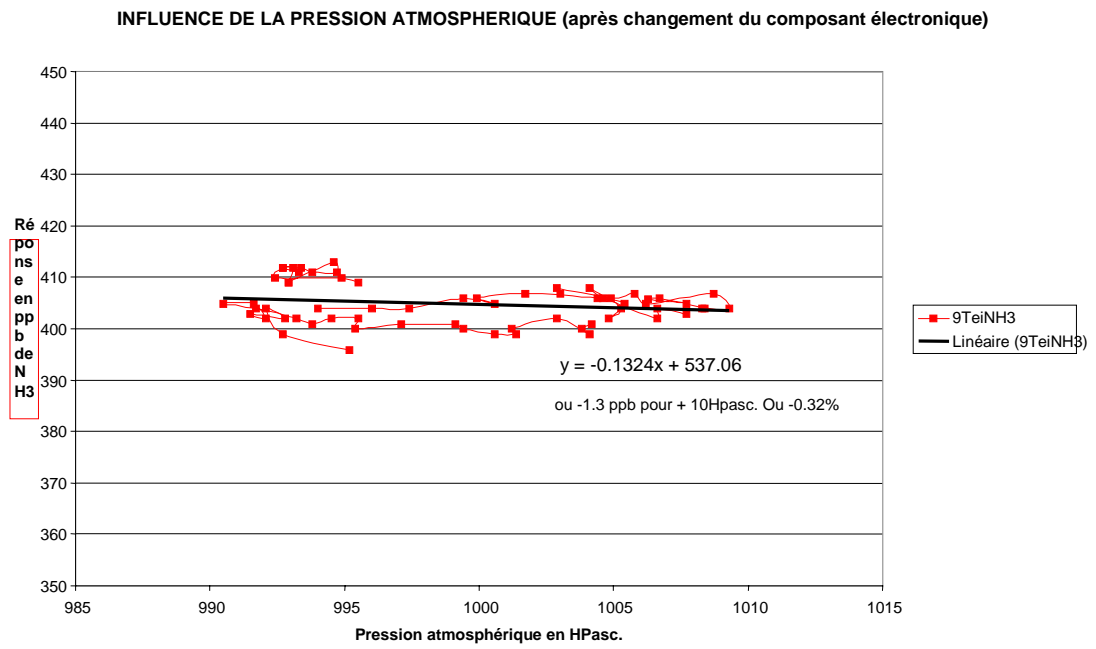
Ce défaut a immédiatement été signalé à Thermo Environmental qui nous a renvoyé un autre composant.

Un autre essai a été réalisé et a donné de meilleurs résultats : soit -0.26%/Kpascal.

5.6.1.1 Premier essai:figure N°16 ci-après



5.6.1.2 Deuxième essai : figure 17 ci-après



5.6.2 Influence de la température d'environnement

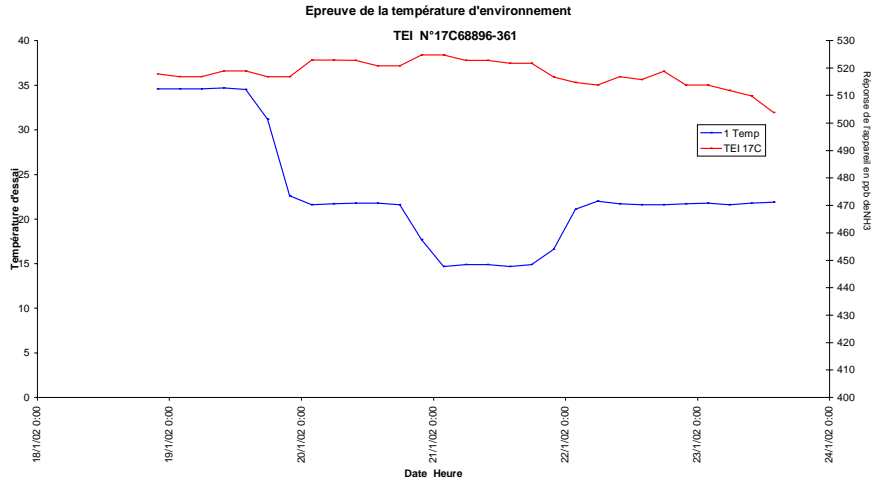
L'essai effectué est le suivant : montée en température de l'enceinte climatique durant 8 heures jusqu'à 35° C, stabilisation durant 12 heures puis descente à 22° C durant 8 heures, palier durant 12 heures puis descente à 15°C durant 8 heures et palier à 15° C durant 36 heures. Les variations effectuées sont lentes et peuvent être rencontrées dans l'environnement.

Les essais sont regroupés dans les **tableaux et graphe N°18 ci-après.**

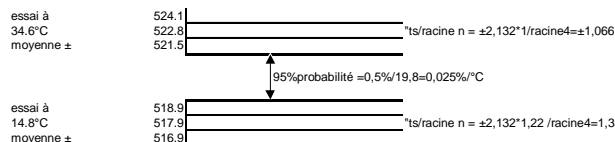
On peut noter l'indépendance de la réponse de l'appareil en fonction des changements de température soit +0.025 %/°C. Notons que chaque point de mesure indépendant est obtenu après avoir attendu 4 heures pour tenir compte des spécifications de l'autre appareil évalué simultanément.

EPREUVE DE LA TEMPERATURE : résultats NH3

Analyseur	Concentration générée ppb -NH3	Concentration moyenne mesurée en ppb	Température d'environnement en °C	Ecart relatif de la réponse par rapport à 21,7°C en % / °C	Ecart relatif de la réponse entre les variation haute et basse en % / 19,8°C	Ecart relatif global en % / °C
TEI 17C N°17C68896-361	534.59	517.9 522 522.8	34.6 21.7 14.8	-0.060 -0.022	-0.938	-0.047

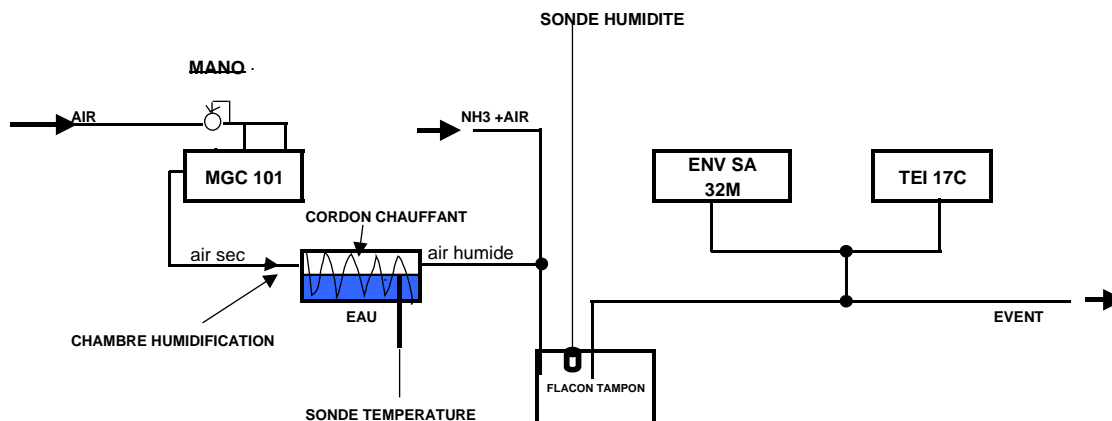


ECART RELATIF GLOBAL A 95% DE PROBABILITE EN % / °C



5.6.3 Interférence de l'hygrométrie d'échantillonnage

Cet essai a été mené avec le même mélange gazeux que les précédents tests : NH_3/Air à des concentrations voisines de 300 ppb de NH_3 dans l'air. Voir le schéma de montage N°19 ci-après :



SCHEMA DE MONTAGE DE L'ESSAI D'HYGROMETRIE

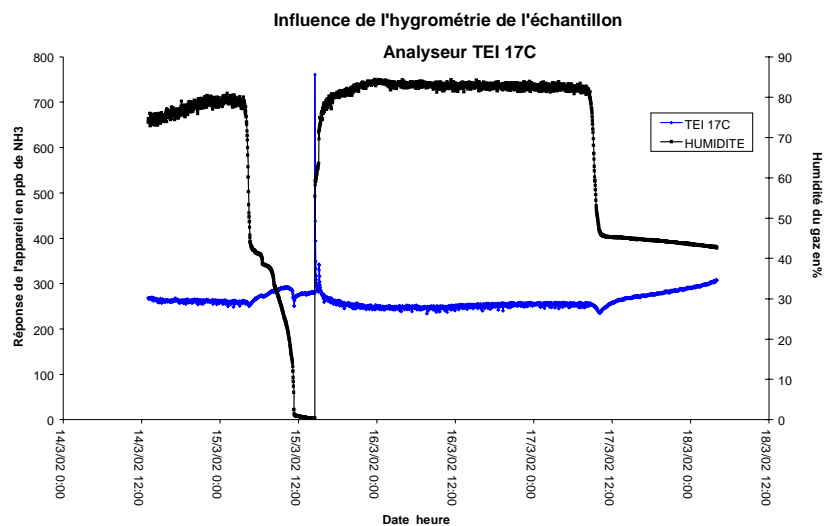
L'humidité est produite au-dessus d'un film d'eau dans une ampoule à gaz. Cette dernière est maintenue à une température constante à l'aide d'un cordon chauffant permettant la formation de vapeur. Un générateur MGC101 assure le débit à l'entrée de cette ampoule à gaz.

Une concentration connue de NH_3 dans l'air sec est produite à l'aide d'un mélangeur à orifices soniques. Cette dernière est mélangée à l'air humide de telle sorte que la concentration en NH_3 finale et le taux d'humidité relative répondent aux besoins de notre essai soit environ un mélange de 0 à 70% H.R. et une concentration égale à environ 300 ppb de NH_3 .

Les résultats sont regroupés dans le **tableau 20** et les *figures 21 ci-après* .

La production d'humidité dans l'analyseur génère une réponse transitoire importante durant 30 minutes dont les valeurs obtenues toutes les deux minutes sont les suivantes : 667, 470, 389, 337, 307, 289, 275, 268, ...stabilisation.

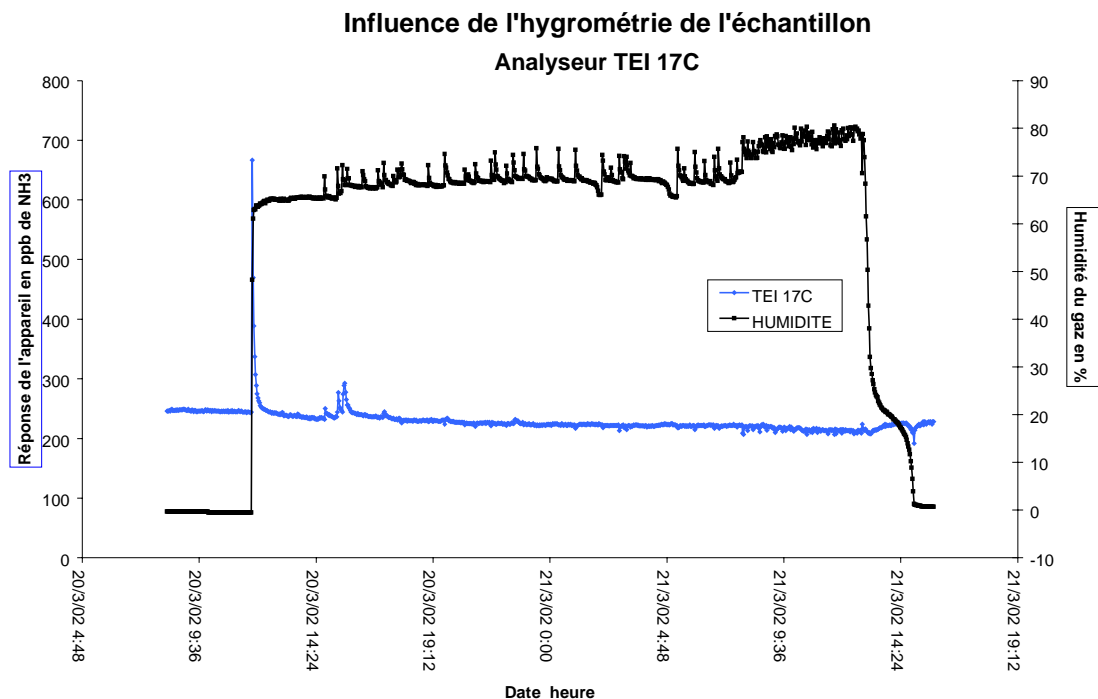
5.6.3.1 Premier essai d'hygrométrie: figure 20 ci-dessous



Le test d'hygrométrie fait apparaître une influence de l'hygrométrie de -4.3% pour une variation de 50% d'humidité relative.

5.6.3.2 Deuxième essai: figure 21 et tableau 20 ci-dessous

Cet essai montre toujours un régime transitoire important lorsque l'on passe du gaz sec au gaz humide.



Type appareil	concentration approximative ppb de NH3	réponse ppb de NH3	écart -type ppb de NH3	incertitude ts/racine(n) (n=103)	humidité en % relatif	écart relatif de réponse à 95% de proba.	écart relatif de réponse en %/50% HR	écart relatif de réponse en %/ % HR	Ecart relatif en % / 50% HR corrigé de l' effet de dilution et de la perte gaz liquide
									(ESTIMATION)
TEI17C N°361	300ppb	246.3 231.6	1.3 3.4	0.2 0.7	-0.4 68.9	-6.0	-4.3	-0.09	effet négligeable voir remarque
									3.00

remarque

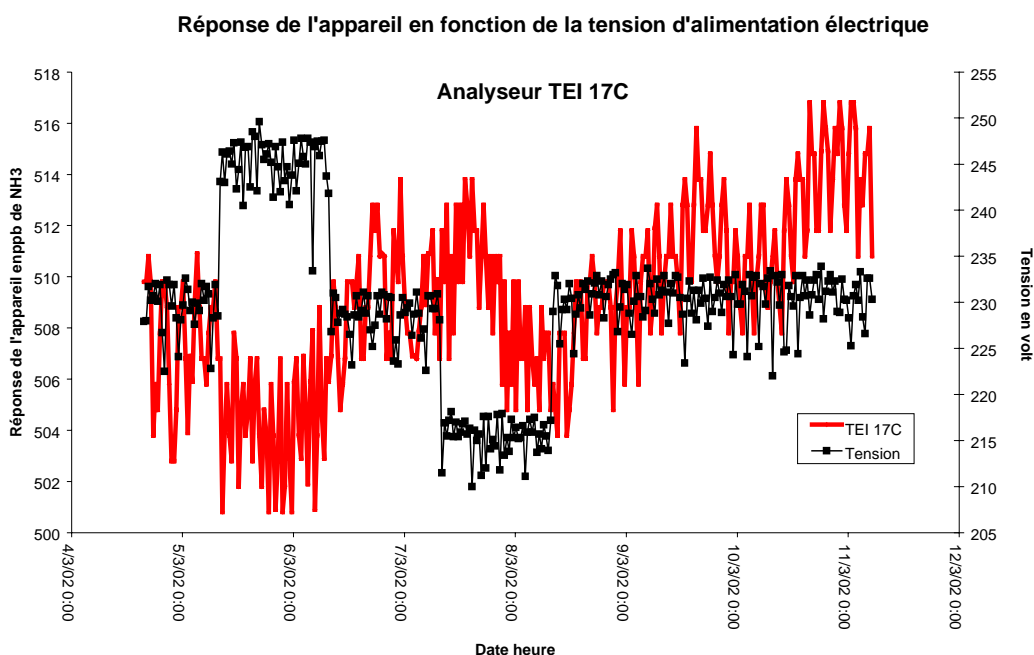
Correction de dilution due à l'influence de l'air humide
 masse volumique de l'air à 0°C=1.293 kg/m3 d'air sec; masse molaire de l'eau = 18 g
 A 50% d'humidité relative 22°C nous avons 8.3g d'eau par kg d'air sec soit 24.2 l/18*8.3= 11.2l à 22°C.
 1 kg d'air sec= 1000l/1.293*295/273=835.7l à 22°C
 Taux de dilution= 11.2/(11.2+835.7)*100=1.3%

5.6.4 Influence de la tension d'alimentation électrique sur le fonctionnement de l'analyseur.

L'essai a été mené avec le même type de mélange : NH₃ / Air.

Les résultats, regroupés dans le tableau 22 et le graphe N° 23 ci-dessous, montrent une influence plus grande sur la réponse de l'appareil, lors d'une baisse de tension que lors d'une augmentation,

soit -1.45% pour une variation de - 15volts par rapport à 230 volts et - 0.40% pour une variation de + 15volts par rapport à 230 volts aussi.



/

concentration approximative ppb de NH3	réponse en ppb de NH3 TEI	écart -type en ppb de NH3	incertitude ts/racine(n) (n>=30)	tension électrique en volts	écart de réponse en ppb	écart relatif de réponse en %/+15 volts
500ppb	529.2	1.4	0.49	229.5		
	521.1	0.8	0.24	244.8	-2.1	-0.40
	515.9	1.1	0.3	228.8		
	515.6	3.7	1.1	215.6	-7.6	-1.45
	524.6	3.7	0.6	230.3		
moyenne à 230V=	523.2	6.7		229.6		

La réponse à +/- 15 volts autour de 230 volts présente une dispersion importante durant l'essai ce qui ne permet pas de mettre en évidence une influence de l'alimentation électrique significative.

ANNEXES 1 à 6

**DEFINITION ET PRINCIPES D'ESSAIS DES
CARACTERISTIQUES DES ANALYSEURS
SELON LA NORME NFX 20-300**

ANNEXE 1

(2 pages)

TEMPS DE REPONSE, TEMPS MORT, TEMPS DE MONTEE ET DE DESCENTE

Définition

Le **temps de réponse** est l'intervalle qui sépare le moment où une variation instantanée de concentration est produite à l'entrée de l'analyseur et l'instant où la réponse de l'analyseur atteint un niveau correspondant à 90 % de la valeur finale de la lecture.

Le **temps mort** est égal à l'intervalle de temps qui sépare le moment où une variation instantanée de concentration est produite à l'entrée de l'analyseur et l'instant où la réponse atteint un niveau correspondant à 10 % de la valeur finale de lecture.

Le **temps de montée** (et **de descente**) est la différence entre le temps de réponse et le temps mort.

Principe de la méthode d'essais

On adresse à l'analyseur la concentration C_0 nulle ou proche de zéro, sa réponse est x_0 .

Puis à l'entrée de l'analyseur, on fait varier instantanément la concentration de C_0 à C : la réponse de l'analyseur varie alors de x_0 à x .

On renouvelle l'opération.

Pour une variation croissante de concentration :

- le temps de réponse est l'intervalle de temps qui sépare le moment où a été produite la variation $C_0 \rightarrow C$ de l'instant où la réponse a atteint le niveau $x + 0,9 (x-x_0)$.
- le temps mort est l'intervalle de temps qui sépare le moment où a été produite la variation de $C_0 \rightarrow C$ de l'instant où la réponse a atteint le niveau $x + 0,1 (x-x_0)$.

Pour une variation décroissante de concentration :

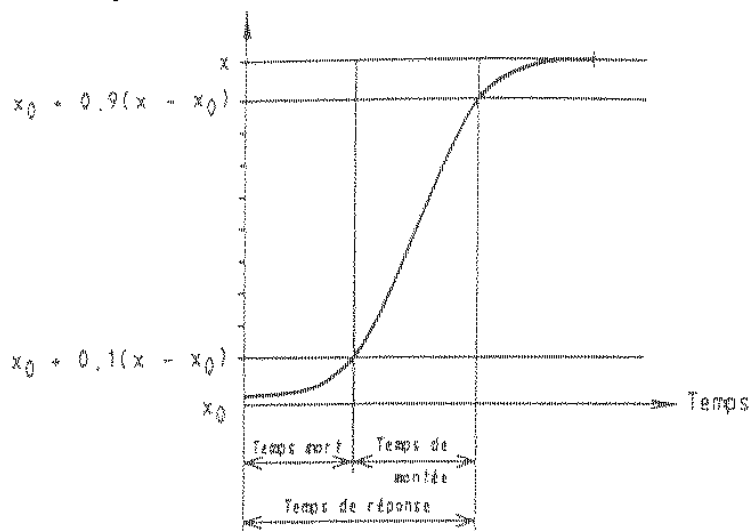
- le temps de réponse est l'intervalle de temps qui sépare le moment où a été produite la variation $C \rightarrow C_0$ de l'instant où la réponse a atteint le niveau $x_0 - 0,9 (x-x_0)$.
- le temps mort est l'intervalle de temps qui sépare le moment où a été produite la variation de $C \rightarrow C_0$ de l'instant où la réponse a atteint le niveau $x_0 - 0,1 (x-x_0)$.

D'après la norme, l'opérateur doit déterminer les valeurs de ces quatre paramètres (temps de réponse, temps mort, temps de montée, temps de descente) pour un saut de concentration faible et un saut de concentration aussi important que possible dans la gamme de concentration mesurable.

ANNEXE 1 (suite)

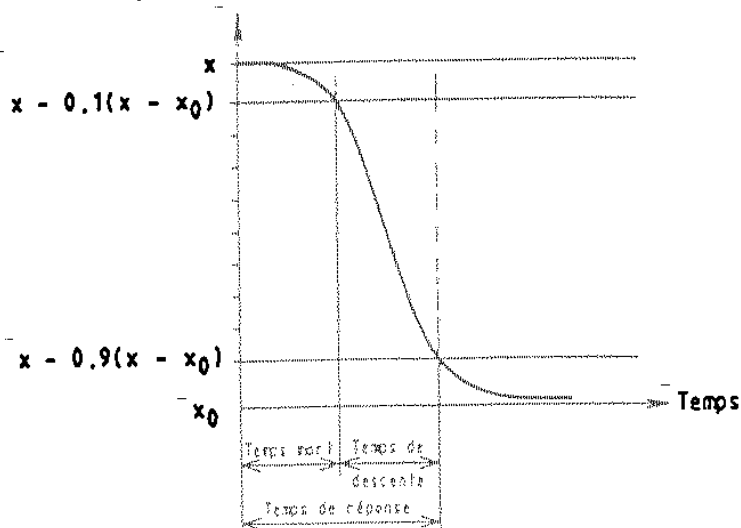
La *figure ci-dessous* présente les schémas illustrant le temps de réponse, le temps mort de montée et le temps de descente.

indicateur de l'analyseur



a) Variations croissantes de concentration

indicateur de l'analyseur



b) Variations décroissantes de concentration

ANNEXE 2

(2 pages)

LIMITES DE DECISION, DE DETECTION ET DE QUANTIFICATION

Définition

La limite de décision x_D [à un niveau de confiance $(1-\alpha)$, soit 95 %] est la valeur de mesurage en dessous de laquelle on ne peut pas affirmer avec une probabilité au moins égale à $(1-\alpha)$ que la concentration vraie conduisant à cette mesure ne soit pas égale à la concentration nulle.

La limite de détection C_D [à un niveau de confiance $(1-\alpha)$, soit 95 %] est la concentration vraie déduite de la limite de décision par application de la droite de calibrage.

La limite de quantification C_Q [à un niveau de confiance $(1-\alpha)$, soit 95 %] est la concentration vraie qui a la probabilité au moins égale à $(1 - \beta)$ d'être supérieure à la limite de détection C_D .

Par convention, les valeurs retenues pour α et β sont de 5 %.

Principe de la méthode d'essais - Détermination des limites

Le principe de détermination de ces limites est celui décrit dans la norme X 20-300 « Evaluation des caractéristiques des analyseurs de gaz sur banc d'essai ».

On réalise de préférence de l'ordre de 10 mesures indépendantes, c'est-à-dire avec injection d'un gaz de concentration nulle entre chaque mesurage, afin de limiter les phénomènes d'hystérésis.

L'intervalle de confiance est évalué à partir de l'écart-type estimé S , à une concentration C faible qui commodément pourra être la concentration C_a , la plus faible des deux concentrations utilisées pour la détermination de la droite de calibrage.

De plus, on peut comparer la valeur S au niveau C_a à celle obtenue au niveau zéro pour s'assurer qu'il n'y a pas de dispersion importante dans la plage des faibles concentrations, zéro compris.

En ayant choisi un risque de première espèce α , on calcule la limite de décision x_D qui est de la forme :

$$x_D = t_{(1-\alpha)}^{(n-1)} \cdot S \quad \text{avec } t \text{ coefficient de Student.}$$

ANNEXE 2 (suite)

2/2

En utilisant la droite de calibrage, on détermine : $C_{\bar{x}}$ abscisse qui correspond à la valeur du mesurage et C_{α} abscisse qui correspond à la valeur :

$$t_{(1-\alpha)}^{(n)}$$

On en déduit la limite de détection C_D qui est de la forme

$$C_{\alpha} - C_{\bar{x}} \text{ soit } \frac{x_D}{A}$$

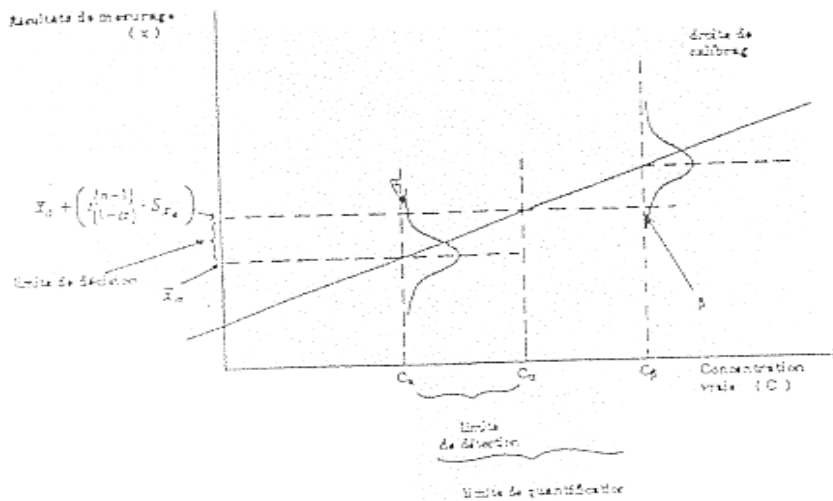
En ayant choisi un risque de deuxième espèce β , et en faisant l'hypothèse que l'écart-type estimé est constant dans cet intervalle de concentration, on détermine, à partir de la droite de calibrage C_{β} abscisse qui correspond à la valeur

$$\left(\bar{x} + \left[t_{(1-\alpha)}^{(n-1)} + t_{(1-\beta)}^{(n-1)} \right] \cdot \bar{s} \right)$$

on en déduit la limite de quantification C_Q , qui est de la forme

$$C_Q = C_{\beta} - C_{\bar{x}} \text{ soit } \frac{2x_D}{A}$$

La *figure ci-dessous* résume la procédure de détermination des limites :



ANNEXE 3

(1 page)

LINEARITE

On définit dans le domaine de concentration spécifié au moins 6 concentrations intermédiaires et de préférence de l'ordre de 10 (ou plus). On notera k le nombre de concentrations considérées. Parmi les concentrations d'essais figurent les deux concentrations ayant servi à l'établissement de la droite de calibrage. Pour chaque concentration ainsi définie, on réalise au moins dix mesures avec retour au zéro entre chaque mesurage afin d'éviter les phénomènes d'hystérésis et de travailler sur des réponses indépendantes.

Test de GRUBB

L'estimation de l'écart-type S_i à C_i a la forme :

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum jx_{ij}^2 - \frac{(\sum jx_{ij})^2}{n_i}}{n_{i-1}}}$$

avec $\bar{x}_i = \sum jx_{ij} / n_i$

A C_i , on prend la valeur de mesure x_i extr. qui est la plus éloignée en valeur absolue de la moyenne et on déduit la valeur du test :

$$TC = \left| x_{i,\text{extr}} - \bar{x}_i \right| / S_i$$

et on compare avec les valeurs du test de Grubb qui est pris comme valeur critique. Si TC est plus grand que la valeur critique, il faut recommencer $2n_i$ mesurages à la concentration C_i et effectuer une nouvelle comparaison de TC avec le test de Grubb. Si TC est à nouveau plus grand que la valeur critique, les valeurs extrêmes ne doivent pas être rejetées et les calculs suivants seront effectués sur les $3n_i$ mesurages réalisés à C_i . Par contre, si le nouveau TC est inférieur à la valeur critique, on pourra rejeter la valeur extrême et continuer le traitement sur les $(3n_i - 1)$ mesurages réalisés à C_i .

Il est recommandé de ne pas éliminer plus de 5 % des valeurs expérimentales.

ANNEXE 4

(3 pages)

COMPARAISON AU MODELE LINEAIRE

Soient x_{ij} les réponses de l'appareil pour une concentration vraie $C_{i,j}$ variant de 1 à n_i . La moyenne des résultats est :

$$\bar{x}_i = \frac{\sum_{j=1}^{n_i} x_{ij}}{n_i}$$

soit x_i la réponse estimée de l'appareil pour une concentration C_i déduite de la droite de calibrage.

l'écart entre la valeur estimée et un résultat de mesurage s'écrit :

$$e_{ij} = x_{ij} - \hat{x}_i$$

l'écart moyen :

$$\bar{e}_i = \bar{x}_i - \hat{x}_i$$

\bar{e}_i , \bar{x}_i et \hat{x}_i sont déterminés à partir des résultats de mesures sans les valeurs aberrantes.

La loi de composition des variances nous permet d'écrire la variance de l'écart moyen, soit :

$$S_{\bar{e}_i}^2 = S_{\bar{x}_i}^2 + S_{\hat{x}_i}^2$$

avec

$$S_{\bar{x}_i}^2 = \frac{S_i^2}{n}$$

S_i est donné après application du test de Grubb.

$S_{\hat{x}_i}^2$ correspond à la somme des variances liées à l'incertitude sur C_a et C_b , \bar{x}_a et \bar{x}_b et C .

ANNEXE 4 (suite)

Principe de calcul permettant de déterminer $S_{\hat{x}_i}^2$

La droite de calibrage étant de la forme $x = A.C + B$

avec

$$A = \frac{\bar{x}_b - \bar{x}_a}{C_b - C_a}$$

$$B = \frac{\bar{x}_a C_b - \bar{x}_b C_a}{C_b - C_a}$$

après simplification, on peut écrire :

$$\hat{x} = \bar{x}_a + \frac{\bar{x}_b - \bar{x}_a}{C_b - C_a} (C - C_a)$$

Soit $\sigma_{C_a}^2$ et $\sigma_{C_b}^2$ les variances associées aux concentrations C_a et C_b

Soit $\sigma_{\bar{x}_a}^2$ et $\sigma_{\bar{x}_b}^2$ les variances associées aux résultats de mesurage \bar{x}_a et \bar{x}_b

Soit σ_c^2 la variance associée à une concentration vraie C.

La variance liée à l'incertitude sur les valeurs de mesurage C_a et C_b est :

$$\left(\frac{\bar{x}_b - \bar{x}_a}{C_b - C_a} \right)^2 \cdot \frac{1}{(C_b - C_a)^2} \left\{ (C - C_a)^2 \sigma_{C_b}^2 + (C - C_b)^2 \sigma_{C_a}^2 \right\} \quad (1)$$

La variance liée à l'incertitude sur les valeurs de mesurage x_a et x_b est :

$$\frac{1}{(C_b - C_a)^2} \left\{ (C - C_a)^2 \sigma_{\bar{x}_b}^2 + (C_b - C)^2 \sigma_{\bar{x}_a}^2 \right\} \quad (2)$$

La variance liée à l'incertitude sur la concentration vraie C est :

$$\left(\frac{\bar{x}_b - \bar{x}_a}{C_b - C_a} \right)^2 \cdot \sigma_c^2 \quad (3)$$

La variance liée à x (σ_x^2) est égale à la somme des variances calculées ci-dessus soit :

$$S_{\hat{x}_i}^2 = (1) + (2) + (3).$$

ANNEXE 4 (suite)

Détermination de l'incertitude sur les concentrations C_a et C_b

La somme de ces variances liées nous donne $S_{\hat{x}_i}^2$

Il en est déduit :

$$S_{\bar{e}_i}^2 = S_{\bar{x}_i}^2 + S_{\hat{x}_i}^2$$

Il faut maintenant comparer e_i à zéro, ceci revient à comparer la moyenne \bar{x}_i à la valeur estimée \hat{x}_i

Pour ce faire, on calcule la fonction discriminante : $t = \frac{\bar{e}_i}{S_{\bar{e}_i}}$

Le risque de première espèce ayant été préalablement choisi (α), on compare $|t|$ au coefficient de Student $t_{(1-\alpha/2)}^{(n-1)}$

L'hypothèse $\bar{e}_i = 0$ (il n'y a pas d'écart) n'est pas rejetée si : $|t| < t_{(1-\alpha/2)}^{(n-1)}$

Si pour toutes les concentrations C_i , i varie de 1 à k , le même résultat est obtenu, l'hypothèse de linéarité sera acceptée sachant que le risque global est différent de α .

On observe la non-linéarité. On vérifie aussi si les écarts mesurés se trouvent dans un intervalle de $\pm \delta$ autour de la valeur vraie avec un niveau de confiance de $(1-\alpha)$ % pour toute valeur de C_i , i variant de 1 à n_i , soit :

$$-\delta_i < e_i < +\delta_i$$

Pour toutes les valeurs de C_i , on déduit les deux inégalités suivantes :

$$-\delta_i < \bar{e}_i - t_{(1-\alpha/2)} \cdot S_{\bar{e}_i}$$

$$\bar{e}_i + t_{(1-\alpha/2)} \cdot S_{\bar{e}_i} < +\delta_i$$

Si ces deux inégalités sont respectées pour toutes les valeurs de C_i , la spécification de linéarité est respectée.

La valeur de δ_i n'est actuellement pas déterminée.

ANNEXE 5

(1 page)

DERIVE

Définition

La dérive est la variation systématique des indications d'un analyseur pour des niveaux de concentrations compris entre C_0 et C_{max} pendant une période de temps définie, les conditions d'environnement restant constantes.

Il y a lieu de distinguer la dérive de zéro, ou au voisinage de zéro qui concerne le fonctionnement de l'instrument opérant sur des échantillons de concentration faible, et la dérive de sensibilité, considérée à un ou plusieurs niveaux de concentration.

Principe de la méthode d'essai

On dispose d'un ou plusieurs mélanges de gaz de concentrations constantes ou reproductibles et d'un gaz de concentration nulle ou faible. Une succession de concentrations est assurée sur l'alimentation de l'analyseur à l'aide de ces mélanges de gaz. La séquence est reproduite périodiquement. Des ajustements linéaires, en fonction du temps, sont effectués respectivement pour les indications correspondant à chaque niveau de concentration. Les pentes des ajustements fournissent une estimation de la dérive à chaque niveau.

La droite de régression est donnée par l'équation suivante :

$$x = A + Bt$$

où x est le résultat du mesurage obtenu au temps t,

$$B = \frac{n\sum tx - (\sum t)(\sum x)}{n\sum t^2 - (\sum t)^2} \quad A = \frac{\sum x - B\sum t}{n}$$

et n est le nombre des mesures.

ANNEXE 6
(5 pages)

- Certificat d'étalonnage du constructeur LN Industrie (2 pages)
- Certificats d'analyse de la teneur en NH_3 et du gaz de "zéro" (3 pages)

N° 223-0027

Certificat d'étalonnage

Objet 1 Référence de débit
 Fabricant : LN INDUSTRIES SA, Châtelaine
 N° de série : 900

Requérant LN INDUSTRIES SA, 1219 Châtelaine

Portée de l'étalonnage

Le débit est généré par huit buses soniques. Chacune est successivement reliée à l'étalon pour étalonnage. Le résultat du mesurage est exprimé sous forme d'une valeur moyenne (\bar{q}_v) et d'un écart-type expérimental (s) calculés sur min. quatre mesurages. Les indications de la pression de régulation et de la température des buses ont été relevées. La pression après le régulateur de pression a également été relevée à l'aide d'un système externe étalonné (WIKA 0-10 bar, certificat d'étalonnage 12.3-0607 du 2.2.1994).

Méthode de mesurage

Le dispositif a été enclenché au moins 12 h avant son utilisation pour assurer sa stabilisation. Le débit est généré dans le dispositif installé horizontalement et il est mesuré par le système d'étalonnage volumétrique primaire pour petits débits de gaz de l'Office fédéral de métrologie (OFMET). Celui-ci est rattaché aux étalons nationaux de longueur, de temps, de température et de pression de l'OFMET. Les valeurs de débit ont été automatiquement ramenées aux conditions de référence. Toutes les valeurs des paramètres ont été enregistrées.

Conditions de mesurage

Pendant le mesurage, la température du gaz se situait entre 20,79 °C et 21,15 °C. La pression du gaz dans le cylindre de mesure de l'étalon de l'OFMET se situait entre 958,84 hPa et 961,96 hPa et la pression ambiante entre 953,95 hPa et 956,82 hPa. De l'azote (qualité 99,995 % vol, Carbagas) avec une surpression de (5000 ± 100) hPa a été utilisée comme gaz de mesurage. Les conditions de référence sont de 20 °C et 1013,25 hPa.



OFMET
EAM
UFMET

Eidgenössisches Amt für Messwesen
Office fédéral de métrologie
Ufficio federale di metrologia
Swiss Federal Office of Metrology

Certificat d'étalonnage (suite)

N° 223-0027

Résultats de mesurage

Les débits indiqués se réfèrent aux conditions de référence (20 °C et 1013,25 hPa)

N° de la buse	Val. nom [ml/min]	Pression après réglage interne [hPa]		Indication de la température buse [°C]	Etalon OFMET $\bar{q}_v \pm s$ [ml/min]
		Mesure externe pression rel.	Affichage de l'instrument pression abs.		
1	1	2950	3902 - 3903	36,71 - 36,83	0,9748 ± 0,0034
2	5	2950	3901 - 3902	37,41 - 37,49	4,4659 ± 0,0046
3	10	2950	3902 - 3903	37,94 - 38,08	9,6896 ± 0,0023
4	50	2950	3902 - 3903	38,32 - 38,54	47,266 ± 0,012
5	100	2950	3902 - 3904	38,43 - 38,68	98,137 ± 0,011
6	500	2950	3903 - 3904	38,42 - 38,69	478,42 ± 0,02
7	1000	2950	3903 - 3904	38,57 - 38,83	981,61 ± 0,09
8	5000	2950	3903 - 3904	37,72 - 37,96	4780,7 ± 0,2

Incertitude de mesure pour $q_v \geq 20$ ml/min : $U_{95} = 0.003 \times q_v$
 20 ml/min > $q_v \geq 4$ ml/min : $U_{95} = 0.005 \times q_v$
 $q_v < 4$ ml/min : $U_{95} = 0.01 \times q_v$

La valeur mesurée et l'incertitude qui lui correspond définissent le domaine dans lequel se situe la valeur de la grandeur mesurée avec une probabilité de 95 %. L'incertitude estimée contient les contributions de l'étalon utilisé, de la procédure d'étalonnage, des conditions d'environnement et de l'objet étalonné. Il n'a pas été tenu compte du comportement à long terme de l'objet étalonné.

Date de l'étalonnage

Les mesurages ont été effectués du 26 au 27 novembre 1998. Le dispositif a été muni de la marque d'étalonnage OFMET 11.98 .

Pour le mesurage

Office fédéral de métrologie
Division électricité et métrologie
pour l'environnement

A. Ackermann

Ulrich Feller, vice directeur

Wabern, le 30 novembre 1998

INERIS Laboratoire de Chimie Générale	à	GUILLARD.G (DRC)
--	---	------------------

1/01
 dossier
 chimie résultats

Objet: **Résultats d'analyse**
Détermination de la teneur en NH₃ de deux bouteilles de gaz.

Demande N° 105303 du 20/11/01
 CL: 27520
 Prestation : 27545
 Code labo: J01/247

Références	NH ₃ ppm V
Bouteille BN 2146	91 ± 1
Bouteille BN 21851F	51 ± 3

Méthode utilisée :
 Prélèvement de gaz dans trois boules en série. Absorption du gaz dans une solution acide puis analyse par CEl.

Note : l'échantillon BN 21851F est la moyenne de 14 résultats

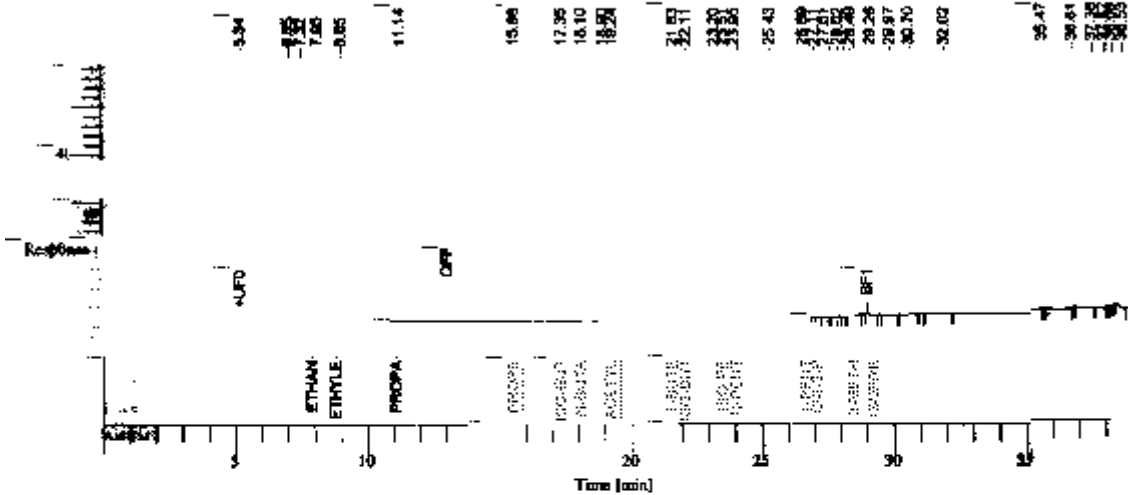
S. Guillard


 M ROSE

Vernueil-en-Halatte, le 13/12/2001

Software Version : 6.1.2.0.1:D19 Date : 1/10/02 4:07:07 PM
 Sample Name : ANA-tu+air1L-9730 Data Acquisition Time : 12/12/01 5:54:09 PM
 Instrument Name : VOC analyzer Channel : B
 Rack/Vial : 0/0 Operator : INERIS
 Sample Amount : 1.000000 Dilution Factor : 1.000000
 Cycle : 1

Result File : D:\TOWS\INERIS\resultats\1au15dec2001\LEG12dec001.rst
 Sequence File : D:\TOWS\INERIS\sequences\12decembre.seq

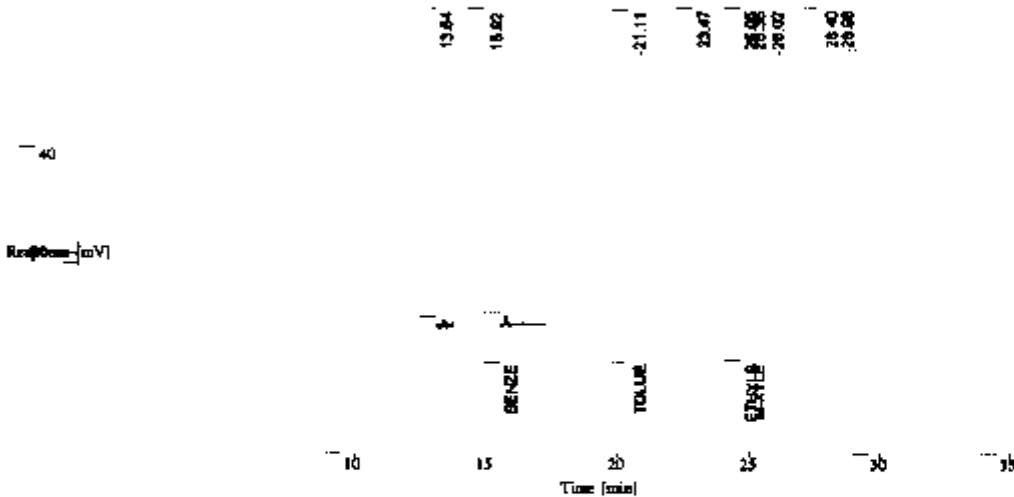


COV LEGERS

Composé Nom	Temps [min]	Surface [uV*sec]	Hauteur [uV]	BL	Concentration ppb	Coefficient de reponse
	5.339	4.65	8.66	MM	0.0000	1.0000e+06
	6.853	77.23	40.11	BB	0.0001	1.0000e+06
	7.317	1619.66	208.50	BB	0.0016	1.0000e+06
ethane	7.952	2829.67	501.69	BB	0.4610	6137.6593
ethylene	8.848	3947.70	767.26	BB	0.6590	5990.5527
propane	11.144	835.63	190.36	BB	0.0919	9093.1437
propene	15.683	1200.69	279.91	BB	0.1383	8680.7535
iso-butane	17.347	783.31	265.74	BB	0.0643	12184.7639
n-butane	18.101	2045.36	752.66	BB	0.1682	12161.3134
	18.896	137.03	48.28	BB	0.0001	1.0000e+06
acetylene	19.240	462.45	146.11	BB	0.0772	5990.1638
1-butene	21.635	244.26	79.64	BB	0.0203	12030.2302
iso-butene	22.115	493.71	191.79	BB	0.0543	9087.7117
	23.203	143.03	41.00	BB	0.0001	1.0000e+06
iso-pentane	23.515	939.16	331.25	BB	0.0617	15217.0220
	23.952	95.39	43.11	BB	0.0001	1.0000e+06
n-pentane	24.059	844.89	286.93	BB	0.0561	15062.1681
	25.435	9.85	20.22	BB	0.0000	1.0000e+06
1-pentene	26.693	195.28	71.91	BB	0.0132	14838.0000
cis-2-pentene	27.107	480.08	81.96	BB	0.0333	14432.2037
	27.512	498.17	49.54	BB	0.0005	1.0000e+06
	27.701	132.78	46.27	BB	0.0001	1.0000e+06
	28.021	480.39	98.64	BB	0.0005	1.0000e+06
	28.229	323.57	75.27	BB	0.0003	1.0000e+06
3-methylpentane	28.485	2621.73	496.50	BV	0.1466	17878.6083

Software Version : 6.1.2.0.1:D19 Date : 6/6/02 2:06:49 PM
 Sample Name : ANA-n+air1L-9730 Data Acquisition Time : 12/12/01 5:54:09 PM
 Instrument Name : VOC analyzer Channel : A
 Rack/Vial : 0/0 Operator : INERIS
 Sample Amount : 1.000000 Dilution Factor : 1.000000
 Cycle : 1

Result File : D:\TcWS\INERIS\resultats\1au15dec2001\LRD12dec001.rst
 Sequence File : D:\TcWS\INERIS\sequences\12decembre.seq



COV LOURDS							
composé Nom	temps [min]	Surface [µV*sec]	Hauteur [µV]	BL	Concentration ppb	Coefficient de reponse	Peak #
n-hexane	13.149	0.00	0.00		0.0000		
benzene	15.920	7387.62	1607.45	BB	0.4371	16900.7904	2
cyclohexane	16.504	0.00	0.00		0.0000		
2,2,4-trimethylpenta	17.963	0.00	0.00		0.0000		
n-heptane	18.395	0.00	0.00		0.0000		
toluene	21.107	3080.13	764.64	BB	0.1731	17789.1424	3
n-octane	22.901	0.00	0.00		0.0000		
ethylbenzene	25.045	386.29	99.28	BB	0.0200	19276.2019	5
m-xylene	25.347	777.75	170.41	BB	0.0433	17968.4788	6
o-xylene	26.352	0.00	0.00		0.0000		
n-nonane	26.653	0.00	0.00		0.0000		
1,3,5-trimethylbenze	28.757	0.00	0.00		0.0000		
1,2,4-trimethylbenze	29.624	0.00	0.00		0.0000		
1,2,3-trimethylbenze	29.744	0.00	0.00		0.0000		
n-decane	30.581	0.00	0.00		0.0000		
		1631.79	2641.78		0.6736	71934.6136	

