



INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES

# **Compléments d'évaluation d'analyseurs d'oxydes d'azote NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> par chimiluminescence**

Influence des paramètres physiques dans la ligne d'échantillonnage

- Température
- Hygrométrie

- Appareil Environnement S.A. modèle AC 32M
- Appareil Monitor Europe modèle ML 9841 B

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

Yves *GODET*  
Unité « *Qualité de l'Air* »  
Direction des *Risques Chroniques*

Novembre 2001

# Compléments d'évaluation d'analyseurs d'oxydes d'azote NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> par chimiluminescence

Influence des paramètres physiques dans la ligne d'échantillonnage

- Température
- Hygrométrie

- Appareil Environnement S.A. modèle AC 32M
- Appareil Monitor Europe modèle ML 9841 B

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

**YVES GODET**

Ce document comporte 14 pages (hors couverture et annexes).

|                | <b>Rédaction</b>   | <b>Vérification</b>  | <b>Approbation</b>               |
|----------------|--|--|----------------------------------|
| <b>NOM</b>     | Yves GODET   | R. PERRET  | M. RAMEL                         |
| <b>Qualité</b> | Ingénieur Qualité de l'Air<br>Direction des Risques Chroniques | Responsable Qualité de l'Air<br>Direction des Risques Chroniques | Direction des Risques Chroniques |
| <b>Visa</b>    |  |  |                                  |

## TABLE DES MATIERES

|   |          |
|---|----------|
| <b>1. INTRODUCTION .....</b>                                  | <b>3</b> |
| <b>2. ETUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMETRES PHYSIQUES .....</b> | <b>4</b> |
| 2.1 Influence de la température d'échantillonnage .....       | 4        |
| 2.2 Influence de l'humidité du gaz d'échantillonnage .....    | 6        |
| <b>3. CONCLUSIONS.....</b>                                    | <b>7</b> |
| <b>4. ANNEXES .....</b>                                       | <b>8</b> |

## 1. INTRODUCTION

---

La température de l'air analysé à l'entrée de l'analyseur sur le port échantillonnage peut, dans certaines conditions, être différente de celle où se trouve l'analyseur lui-même.

Par ailleurs, les conditions d'humidité de l'air analysé comparées à celle des mélanges pour étalonnage sont très différentes, ce qui peut entraîner des perturbations transitoires.

L'objectif de la présente étude était de déterminer l'influence de ces deux phénomènes, en complément aux essais d'évaluation des analyseurs d'oxydes d'azote, réalisés dans le cadre de la convention LCSQA, en 2001, qui ont concerné :

- l'appareil Environnement S.A., modèle AC 32M (rapport référencé INERIS DRC – 01 – 23445-AIRE N° 245E-DGu/DR)
- l'appareil Monitor Europe, modèle ML 9841 B (rapport référencé INERIS DRC – 01 – 23445-AIRE N° 258D-DGu/DR)
- l'appareil Cosma, modèle Topaze 3020 S (rapport référencé INERIS DRC – 01 – 23445-AIRE N° 286C-DGu/DR).

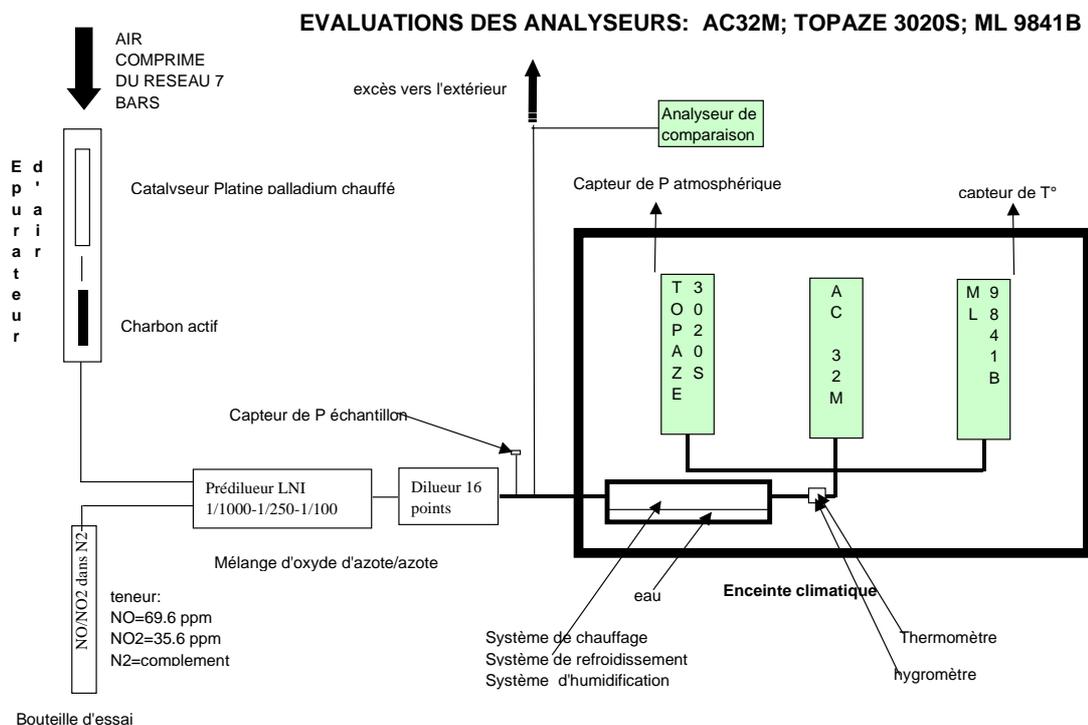
Ces essais complémentaires traitent donc l'influence de l'humidité et de la température du gaz échantillonné sur la réponse de l'analyseur :

- température inférieure ou supérieure à la température de l'appareil,
- humidité de l'air analysé différente de celle des mélanges utilisés pour régler le zéro et un point d'échelle de l'analyseur.

Les problèmes techniques rencontrés sur l'appareil COSMA pendant les essais n'ont pas permis d'exploiter les résultats.

## 2. ETUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMETRES PHYSIQUES

On trouvera, ci-après, le schéma du banc d'essais mis en œuvre :



### 2.1 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE D'ÉCHANTILLONNAGE

#### Conditions expérimentales

Le dispositif permettant de chauffer le gaz se compose d'un tube en inox entouré d'un fil chauffant sur l'entrée de l'analyseur avant le filtre.

Pour diminuer la température du gaz d'échantillonnage par rapport à la température ambiante nous avons réalisé un tube en inox en spirale placé dans une enceinte réfrigérée de façon à évacuer les frigories par échange thermique.

Les autres grandeurs telles que concentrations en NO et en NO<sub>2</sub>, débit, pression, alimentation électrique, hygrométrie sont maintenues constantes tandis que l'on fait varier la grandeur d'influence considérée, dans un domaine choisi, en fonction de l'utilisation ultérieure de l'instrument.

Les concentrations de NO et de NO<sub>2</sub> générées sont respectivement de 427 ppb et de 113.4 ppb.

**Résultats**

L'ensemble des résultats obtenus est présenté, d'une part sous forme de tableaux, ci-après, et d'autre part sous forme graphiques en annexe.

**Réponses de l'appareil AC 32M en NO et NO<sub>2</sub> dans le mélange NO+NO<sub>2</sub>/AIR**

| Analyseur      | teneur générée ppb-NO | Concentration moyenne mesurée en ppb | Température en °C | Ecart relatif en % / °C | Ecart relatif en %/20.9°C | Ecart relatif en %/°C | Ecart type relatif en % |
|----------------|-----------------------|--------------------------------------|-------------------|-------------------------|---------------------------|-----------------------|-------------------------|
| ENV. SA AC 32M | 427                   | 423.5                                | 12.1              | -0.02                   |                           |                       | 0.1                     |
|                |                       | 422.4                                | 22.7              |                         | -0.33                     | -0.02                 | 0.1                     |
|                |                       | 422.1                                | 33                | -0.01                   |                           |                       | 0.1                     |

| Analyseur      | teneur générée ppb-NO <sub>2</sub> | Concentration moyenne mesurée en ppb | Température en °C | Ecart relatif en % / °C | Ecart relatif en %/20.9°C | Ecart relatif en %/°C | Ecart- type relatif en % |
|----------------|------------------------------------|--------------------------------------|-------------------|-------------------------|---------------------------|-----------------------|--------------------------|
| ENV. SA AC 32M | 113.4                              | 119.5                                | 12.1              | -0.72                   |                           |                       | 0.7                      |
|                |                                    | 111                                  | 22.7              |                         | -2.79                     | -0.13                 | 0.3                      |
|                |                                    | 116.4                                | 33                | 0.47                    |                           |                       | 0.3                      |

**Réponses de l'appareil ML 9841 B en NO et NO<sub>2</sub> dans le mélange NO+NO<sub>2</sub>/AIR**

| Analyseur                | teneur générée ppb-NO | Concentration moyenne mesurée en ppb | Température en °C | Ecart relatif en % / °C | Ecart relatif en %/20.9°C | Ecart relatif en %/°C | Ecart type relatif en % |
|--------------------------|-----------------------|--------------------------------------|-------------------|-------------------------|---------------------------|-----------------------|-------------------------|
| Monitor Europe ML 9841 B | 427                   | 457.3                                | 14.6              | -1.99                   |                           |                       | 1.6                     |
|                          |                       | 378.11                               | 25.1              |                         | -15.95                    | -1.05                 | 0.4                     |
|                          |                       | 397                                  | 29.8              | 1.06                    |                           |                       | 0.2                     |

| Analyseur                | teneur générée ppb-NO <sub>2</sub> | Concentration moyenne mesurée en ppb | Température en °C | Ecart relatif en % / °C | Ecart relatif en %/20.9°C | Ecart relatif en %/°C | Ecart type relatif en % |
|--------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|-------------------|-------------------------|---------------------------|-----------------------|-------------------------|
| Monitor Europe ML 9841 B | 113.4                              | 113.4                                | 12.1              | -1.41                   |                           |                       | 1.6                     |
|                          |                                    | 95.82                                | 25.1              |                         | -17.85                    | -1.01                 | 0.4                     |
|                          |                                    | 96.3                                 | 29.8              | 0.11                    |                           |                       | 0.6                     |

L'examen de ces résultats, font apparaître des comportements peu satisfaisants dans les conditions de basses températures, c'est à dire en dessous de 15°C. Ces résultats difficiles à interpréter mériteraient d'être approfondis.

Il serait également intéressant de confirmer le niveau de température minimale observé, dans des conditions réelles, dans les gaz échantillonnés.

## 2.2 INFLUENCE DE L'HUMIDITE DU GAZ D'ECHANTILLONNAGE

### Conditions expérimentales

L'essai consiste à observer la réponse de l'analyseur soumis à des cycles de gaz de concentration en NO et NO<sub>2</sub> en air sec puis en air.

L'intérêt de ces essais est de déterminer l'erreur systématique, lors des opérations de calibrage, liée à la différence d'humidité entre l'air à analyser et le gaz de calibrage.

Pour cet essai, le mélange de gaz contenant le NO et le NO<sub>2</sub> dans l'air initialement sec est généré avec le mélangeur à buses soniques : les concentrations générées sont de 427 et 113,4 ppb.

L'humidité est créée par un film d'eau en-dessous du film d'air par échange liquide/gaz à l'intérieur d'un tube en verre. La mesure de l'humidité est effectuée à l'aide d'un thermohygromètre.

### Résultats

L'ensemble des résultats obtenus est présenté, d'une part sous forme de tableaux, ci-après, et d'autre part sous forme graphique en annexe.

Comme pour les réponses des analyseurs à l'épreuve de la température, l'étude de l'influence de l'hygrométrie donne des résultats très variables :

### Réponses de l'appareil AC32M en NO et NO<sub>2</sub> dans le mélange NO+NO<sub>2</sub>/AIR

| Analyseur         | teneur générée ppb-NO              | Concentration moyenne mesurée en ppb | Humidité en % | Ecart relatif en % / 50% HR | Ecart type relatif en % de NO              |
|-------------------|------------------------------------|--------------------------------------|---------------|-----------------------------|--|
| ENV. SA<br>AC 32M | 427                                | 378.8                                | 87.7          | -5.33                       | 0.1  |
|                   |                                    | 417.1                                | 1.5           |                             | 0.1  |
|                   |                                    | 376                                  | 87.3          | -5.74                       | 0.2  |
| Analyseur         | teneur générée ppb-NO <sub>2</sub> | Concentration moyenne mesurée en ppb | Humidité en % | Ecart relatif en % / 50% HR | Ecart type relatif en % de NO <sub>2</sub> |
| ENV. SA<br>AC 32M | 113.4                              | 101.2                                | 87.7          | -6.15                       | 0.4  |
|                   |                                    | 113.2                                | 1.5           |                             | 0.5  |
|                   |                                    | 100.5                                | 87.3          | -6.54                       | 0.4  |

### Réponses de l'appareil ML9841 B en NO et NO<sub>2</sub> dans le mélange NO+NO<sub>2</sub>/AIR

| Analyseur                | teneur générée ppb-NO | Concentration moyenne mesurée en ppb | Humidité en % | Ecart relatif en % / 50% HR | Ecart type relatif en % de NO |
|--------------------------|-----------------------|--------------------------------------|---------------|-----------------------------|-------------------------------|
| Monitor Europe ML 9841 B | 427                   | 394.9                                | 83.7          | -4.34                       | 0.3                           |
|                          |                       | 425.5                                | 0.8           |                             | 0.8                           |
|                          |                       | 403.9                                | 83.8          | -3.06                       | 0.2                           |

| Analyseur                | teneur générée ppb-NO <sub>2</sub> | Concentration moyenne mesurée en ppb | Humidité en % | Ecart relatif en % / 50% HR | Ecart type relatif en % de NO <sub>2</sub> |
|--------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|---------------|-----------------------------|--|
| Monitor Europe ML 9841 B | 113                                | 96.9                                 | 83.7          | -4.44                       | 0.7  |
|                          |                                    | 104.6                                | 0.8           |                             | 1.2  |
|                          |                                    | 100.9                                | 83.8          | -2.13                       | 0.5  |

Ces valeurs relativement élevées d'influence de l'humidité de l'air échantillonné confirment tout à fait les résultats antérieurs.

### 3. CONCLUSIONS

Les résultats montrent que les 2 analyseurs étudiés n'ont pas la même réponse face à des changements de température et/ou d'hygrométrie. Rappelons que nous n'avons pas exploité les résultats de l'analyseur COSMA TOPAZE 3020 S à cause de problèmes techniques sur l'instrument.

L'interférence causée par ces paramètres physiques de température et d'hygrométrie sur les analyseurs est donc un facteur important pour l'estimation de l'incertitude de mesure sur la réponse des analyseurs d'une part au moment du calibrage avec de l'air sec et d'autre part lors des variations de températures dans la ligne d'échantillonnage.

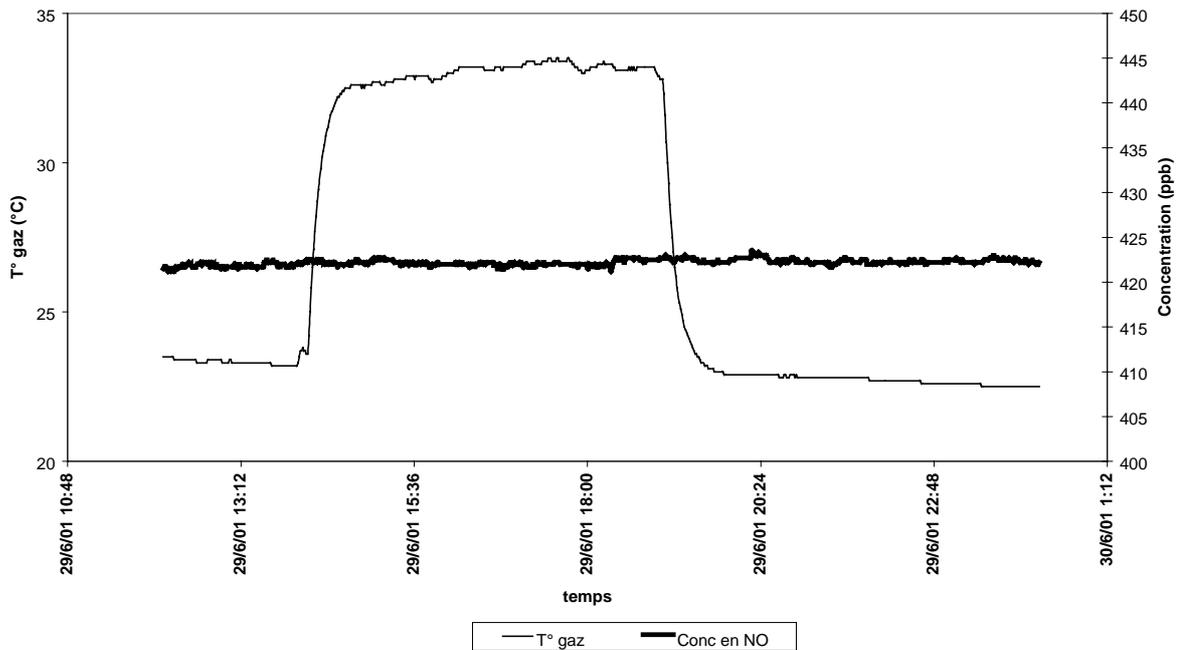
Globalement, l'analyseur AC32M se comporte assez bien face aux variations de température dans la ligne d'échantillonnage. Toutefois il subit l'influence de l'hygrométrie d'échantillonnage.

L'analyseur ML9841B se comporte moins bien face aux variations de température dans la ligne d'échantillonnage. L'appareil dérive. Toutefois il présente un meilleur comportement à l'influence de l'hygrométrie.

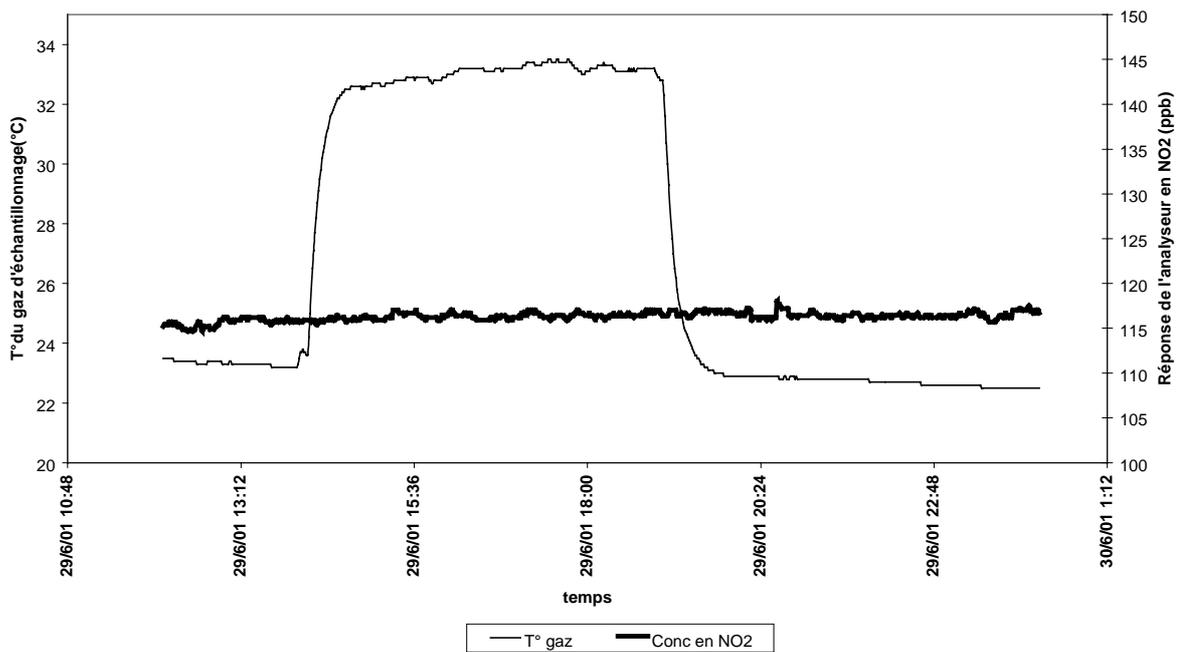
## 4. ANNEXES

### Résultats pour l'analyseur AC 32 M (Températures supérieures à 22° C)

Influence de la T° du gaz d'échantillonnage sur la réponse de l'analyseur AC32M N°12

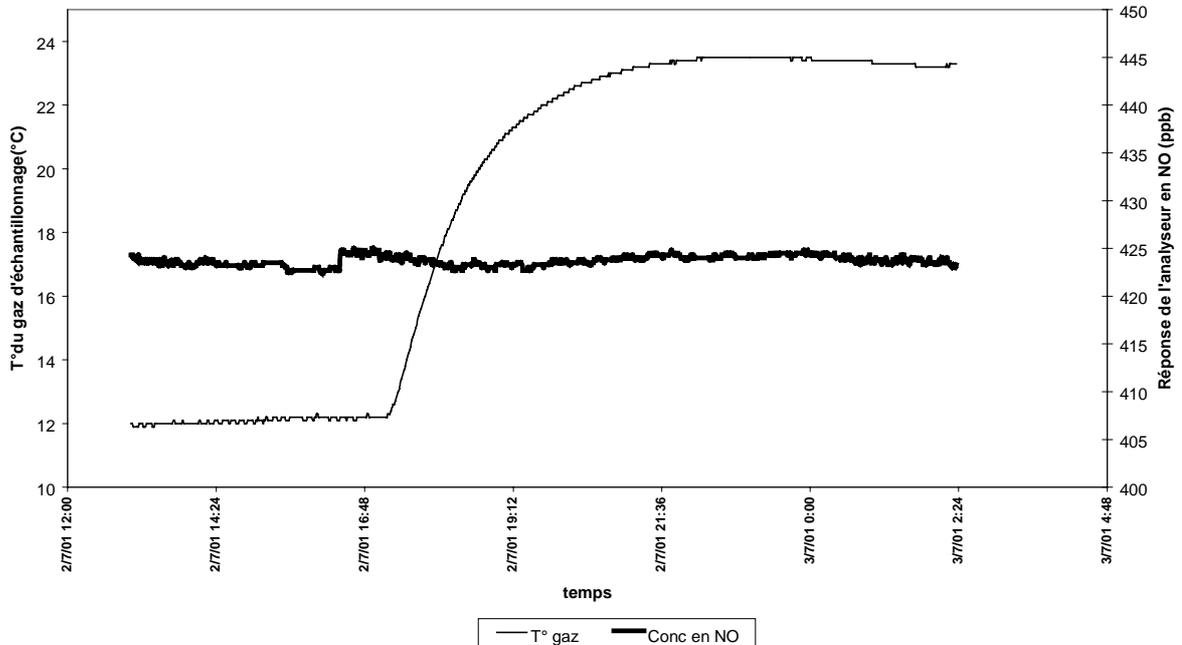


Influence de la T° du gaz d'échantillonnage sur la réponse de l'analyseur AC32M N°12

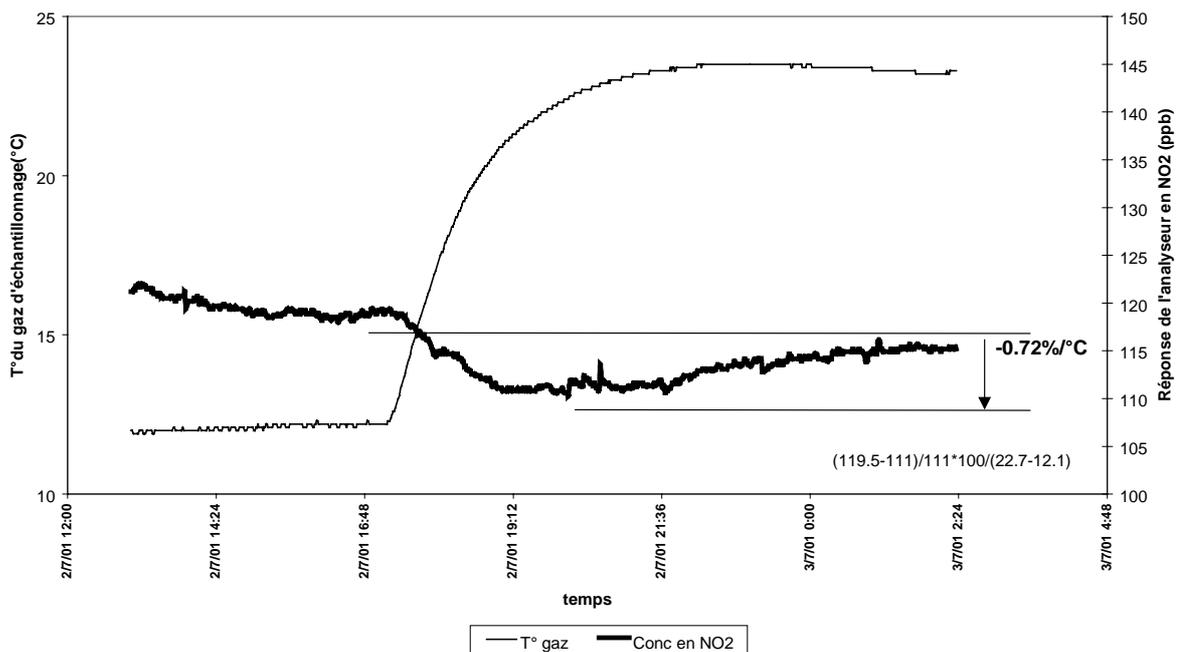


**Résultats pour l'analyseur AC 32 M (Températures inférieures à 23° C)**

**Influence de la T° du gaz d'échantillonnage sur la réponse de l'analyseur AC32M N°12**

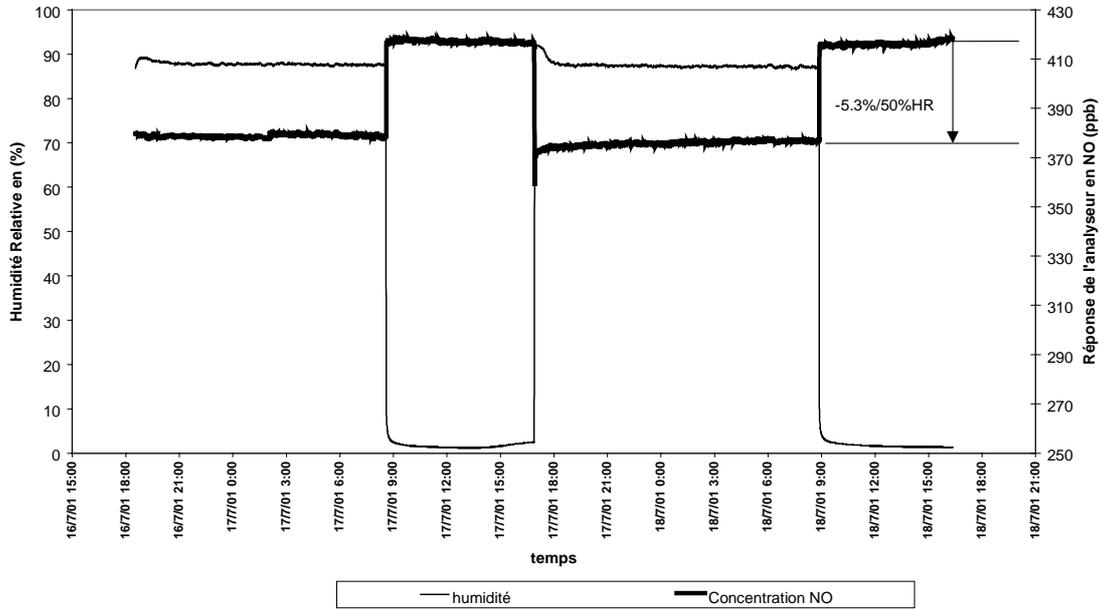


**Influence de la T° du gaz d'échantillonnage sur la réponse de l'analyseur AC32M N°12**

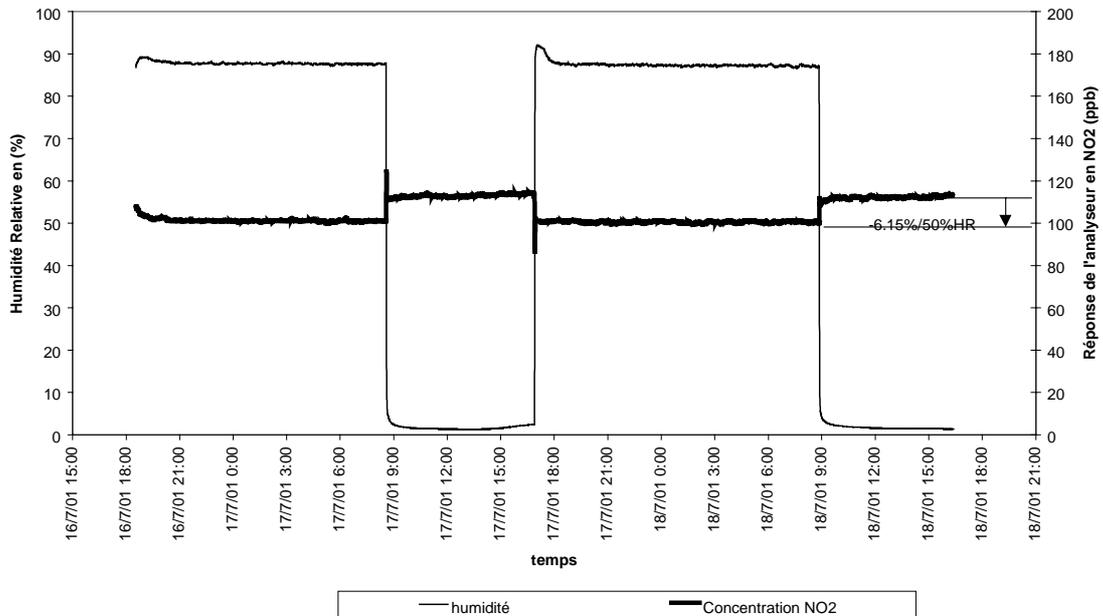


*Influence de l'humidité AC 32 M avant correction de dilution et d'échange gaz/liquide*

Influence de l'hygrométrie de la ligne d'échantillonnage sur la réponse de l'analyseur AC32M N°12

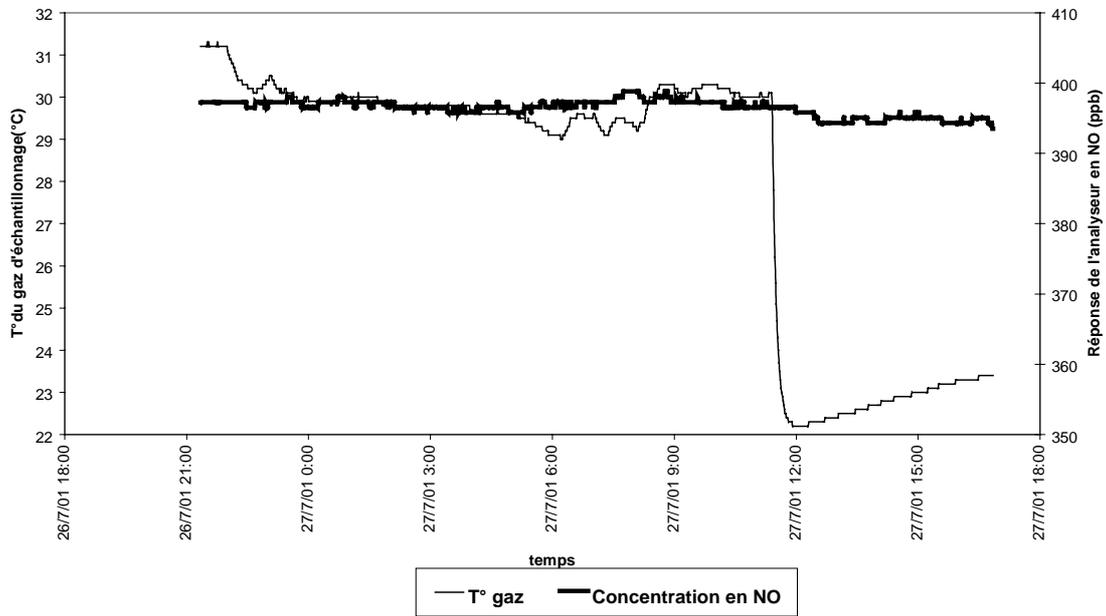


Influence de l'hygrométrie de la ligne d'échantillonnage sur la réponse de l'analyseur AC32M N°12

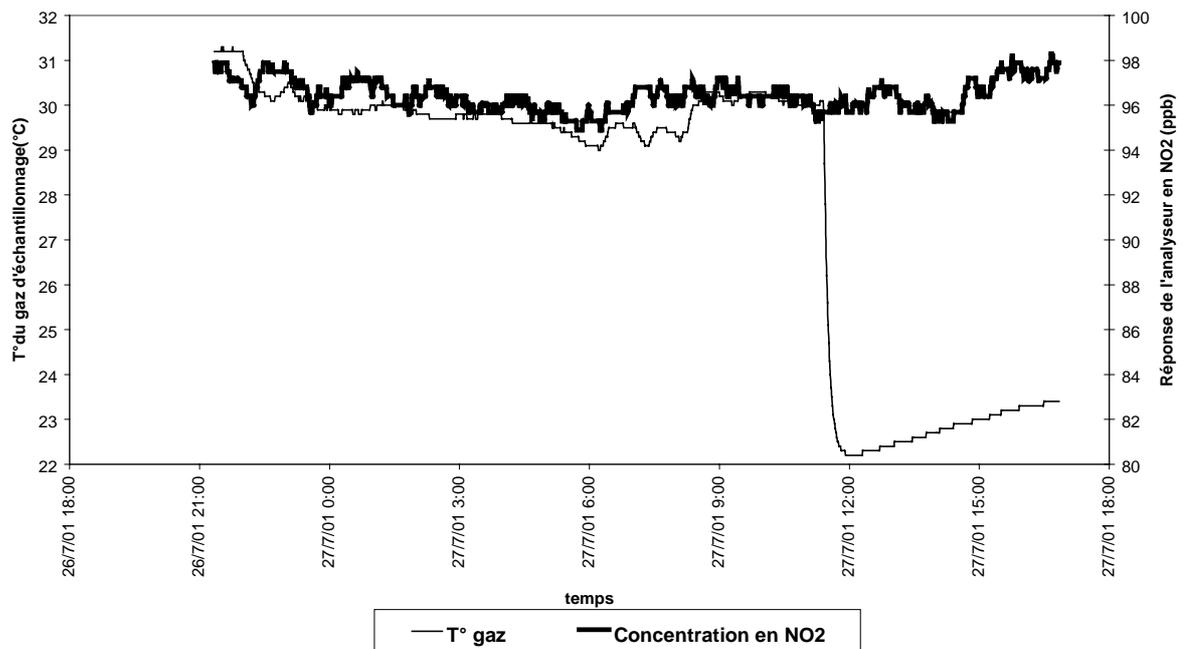


**Résultats pour l'analyseur ML 9841 B (Températures supérieures à 22° C)**

influence de la T° du gaz d'échantillonnage sur la réponse de l'analyseur ML 9841B N°M1285-M550

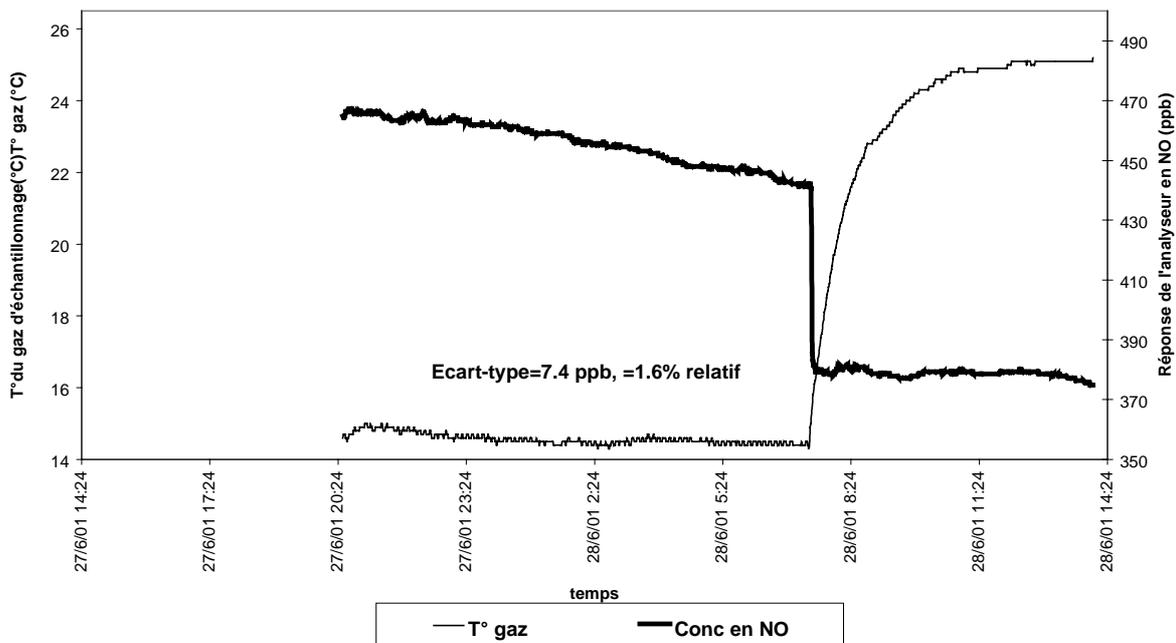


influence de la T° du gaz d'échantillonnage sur la réponse de l'analyseur ML 9841B N°M1285-M550

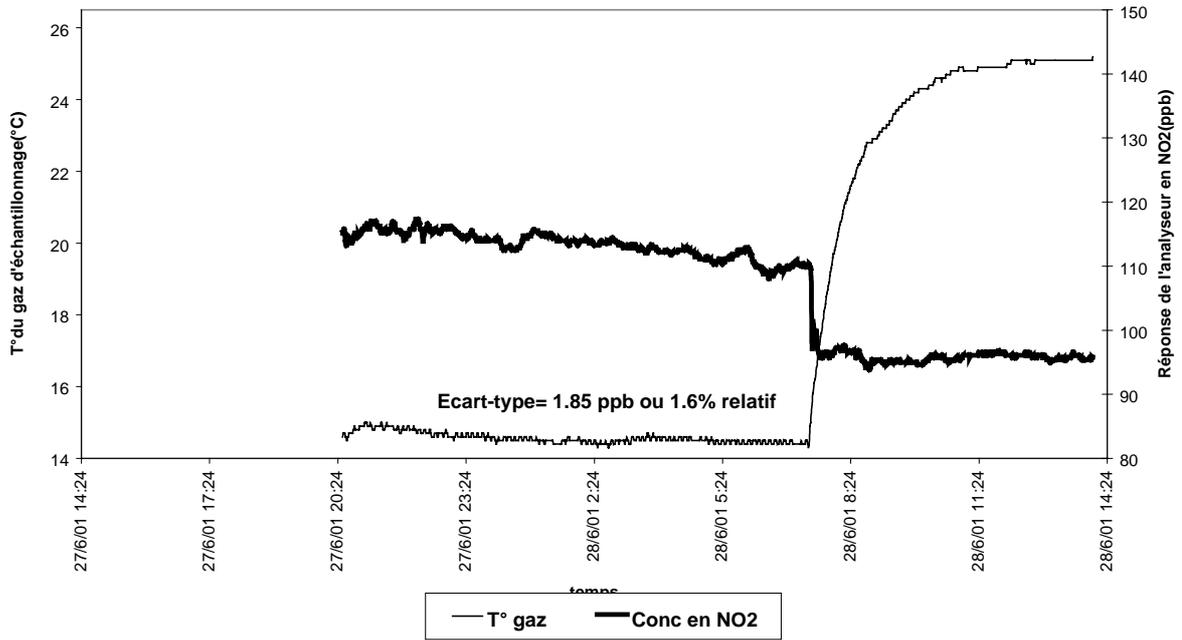


*Résultats pour l'analyseur ML9841B (Températures inférieures à 23° C)*

Influence de la T° du gaz d'échantillonnage sur la réponse de l'analyseur ML 9841B N°1285-M550

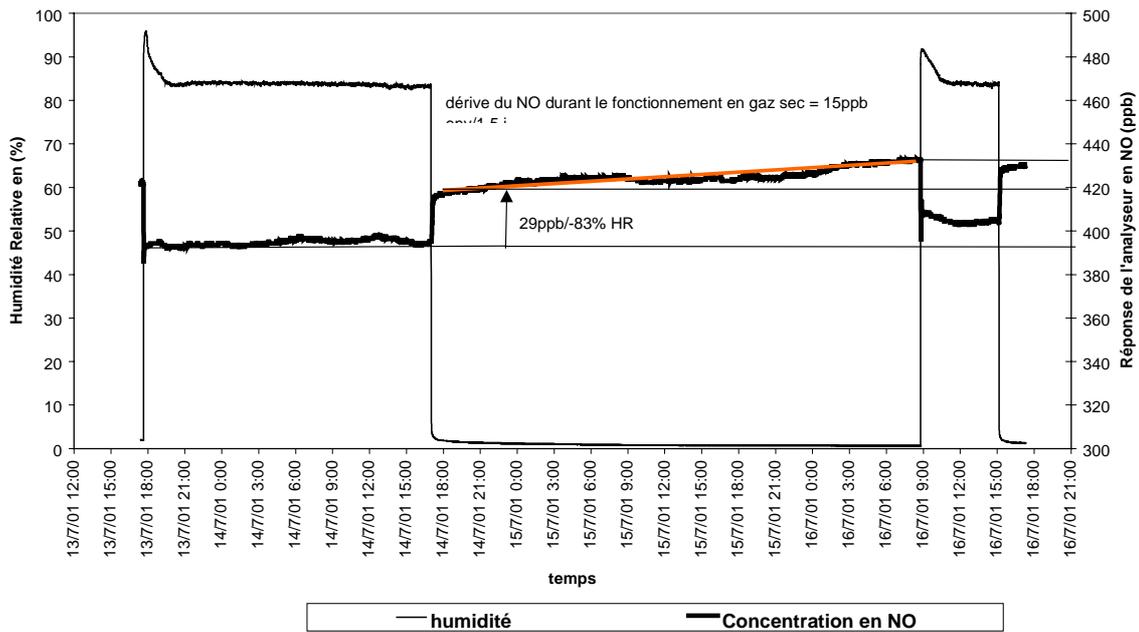


**Influence de la T° du gaz d'échantillonnage sur la réponse de l'analyseur ML 9841B N°M1285-M550**



***Influence de l'humidité ML9841B avant correction de dilution et d'échange gaz/liquide***

**Influence de l'hygrométrie de la ligne d'échantillonnage sur la réponse de l'analyseur ML 9841B N° M1285-M550**



Influence de l'hygrométrie de la ligne d'échantillonnage sur la réponse de l'analyseur AML9841B N° M1285-M550

