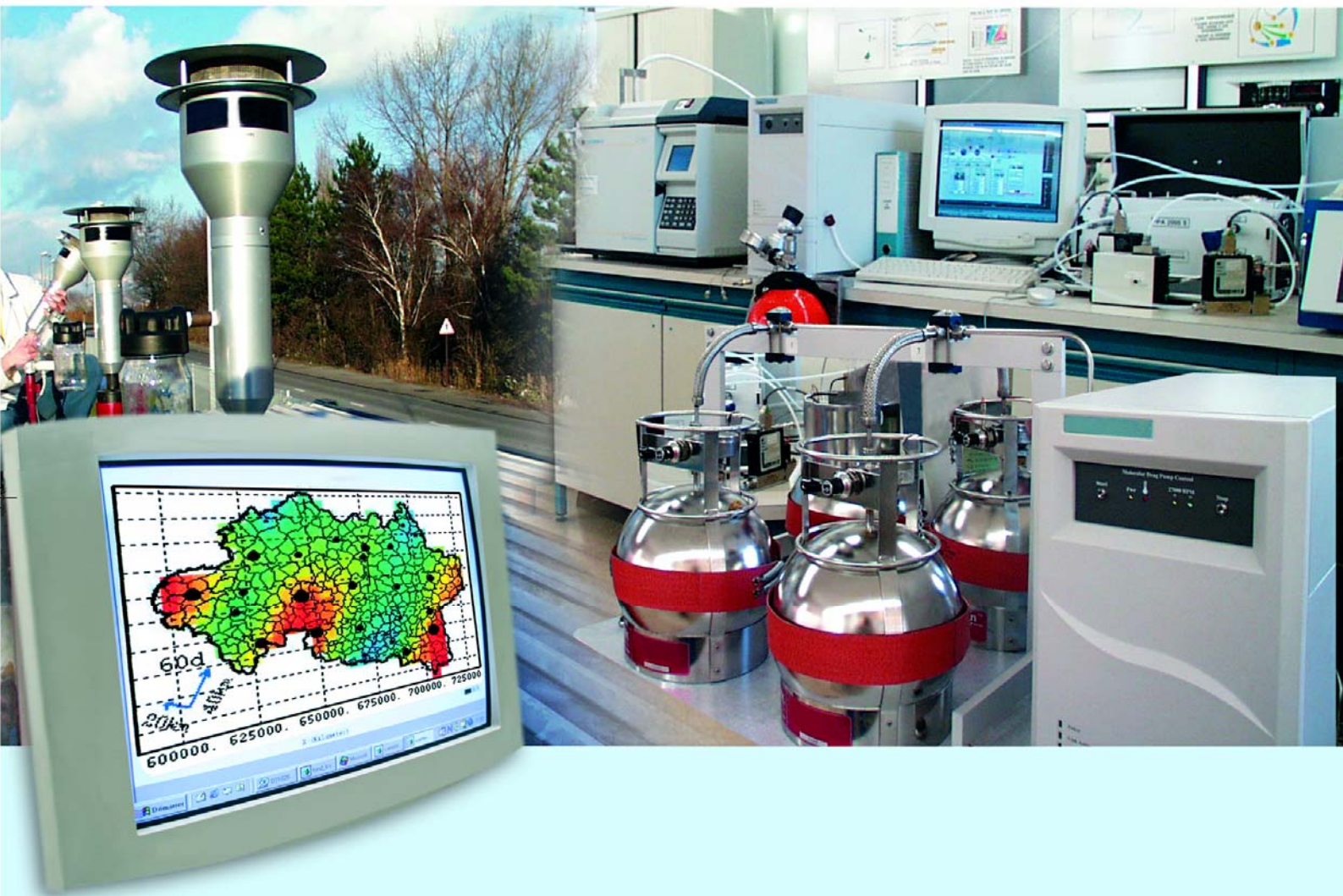




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Métrologie – Etude des performances des appareils de mesure (1/2)
Evaluation de la réponse des analyseurs de NO₂ en situation de proximité

Décembre 2007

Programme 2007

Y. GODET, F. MARLIERE





PREAMBULE

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

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques du Ministère de l'Ecologie, du Développement et de l'Aménagement durables sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique aux AASQA.

L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.



Evaluation de la réponse des analyseurs de NO₂ en situation de proximité

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Thème : Métrologie – Etude des performances des appareils de mesure

Programme financé par la
Direction des Préventions des Pollutions et des Risques (DPPR)

2007

Auteurs : Y. Godet (INERIS)– F. Marlière-(INERIS)

Ce document comporte 19 pages (hors couverture et annexes).

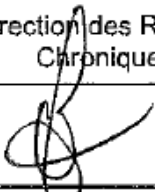
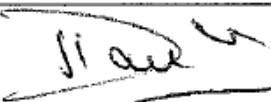
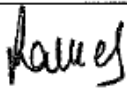
	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Y.GODET F. MARLIERE	J POULLEAU	M.RAMEL
Qualité	Ingénieurs Unité Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Responsable de l'Unité Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Responsable du LCSQA/INERIS Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIERES

RÉSUMÉ	3
1. DÉFINITION DE LA PROBLÉMATIQUE	5
1.1 Détermination du mesurage du NO ₂	5
1.2 Présentation du banc d'essai simulant un site de proximité	6
1.3 Présentation des appareils de la détermination du NO/NO ₂ /NO _x par chimiluminescence testés	7
1.3.1 Rappel du fonctionnement des analyseurs d'oxydes d'azote par chimiluminescence	7
1.3.2 Photographie des appareils mis à disposition par les constructeurs	8
1.3.2.1 Environnement SA	8
1.3.2.2 ThermoEnvironmental/Mégatec	9
1.3.2.3 API/Envitec.....	10
1.3.2.4 Appareils appartenant à l'Inéris	10
1.4 Acquisition numérique	10
1.5 Description du test	11
2. RÉSULTATS	11
2.1 Présentation des résultats globaux.	11
2.1.1 Résultats 1 er test : créneaux de NO de 45 sec.	11
2.1.2 Résultats 2 ème test : créneaux de 35 sec.	12
2.1.3 Présentation des résultats. 3 ème test : créneaux de 30 sec.	13
2.1.4 Résultats 4 ème test : créneaux de 25 sec.	14
2.1.5 Résultats 5 ème test : créneaux de 20 sec.	14
2.1.6 Résultats 6 ème test : créneaux de 15 sec.	15
2.1.7 Résultats 7 ème test : créneaux de 5 sec.	15
2.2 Synthèse des résultats	16
3. CONCLUSION	17
4. LISTE DES ANNEXES	19

RESUME

La nouvelle norme européenne NF EN 14211 et la directive européenne 1990/30/CE du Conseil prévoient un certain nombre de dispositions sur l'utilisation des analyseurs par chimiluminescence et adoptent un certain nombre de dispositions lorsque des dépassements au niveau de la valeur limite horaire en NO₂ surviennent.

Par ailleurs ces appareils nécessitent une attention particulière quant à leur fonctionnement, leurs équipements et leurs configurations en site de proximité.

Suite aux études réalisées par l'INERIS en 2004, 2005 et 2006 visant à appréhender le comportement des appareils en régimes transitoires, des améliorations ont été apportées par les constructeurs.

L'objectif de ce travail est de valider les évolutions techniques apportées pour répondre aux situations spécifiques des sites de proximité. Les essais ont donc été effectués sur les appareils de nouvelle génération ainsi modifiés par les constructeurs.

Les appareils ont aussi été testés dans des conditions beaucoup plus contraignantes soit 10 fois supérieures de façon à observer les limites d'utilisation de l'analyse par chimiluminescence. Les tests effectués ne correspondent donc pas à l'usage des analyseurs de NO₂ tel que mentionné dans la norme européenne NF EN 14211. Le test de moyennage pour l'approbation de type selon la norme NF EN 14211 est effectué avec des créneaux de 45 secondes, ce qui correspond à un trafic équivalent de 1000 véhicules par jour.

Les résultats obtenus montrent que les nombreuses comparaisons effectuées en 2005 et 2006 ont été très fructueuses. Des solutions techniques ont été apportées sur les appareils Environnement SA et TEI/MEGATEC.

Ainsi, lors de l'utilisation des appareils de NO₂ par chimiluminescence, en site de proximité intense, il y a lieu d'exiger des constructeurs les configurations suivantes :

- Prise en compte des réponses calculées négatives en NO₂ pour le modèle Environnement SA AC32M
- Gamme de réponse supérieure ou égale à 20 ppm pour le modèle Environnement SA AC32M
- Utiliser l'Eprom pour le modèle AC32M au moins égale à la version : V2.45
- Utiliser la boucle de retard montée en usine, sur l'appareil TEI

Pour le constructeur API : de nombreuses possibilités de réglages « constructeur » sont accessibles sur la configuration de l'appareil. Les réglages sur la configuration « standards » sont satisfaisants pour une utilisation en site de proximité, toutefois le constructeur a des options paramétrables à la demande.

Lors des test, avec des créneaux les plus courts de 5 secondes soit 8600 véhicules / jour simulés ce qui est considérable, seuls les appareils cycliques par chimiluminescence TEI donnent des résultats satisfaisants équipés ou non de la boucle de retard.

Il est a noter un phénomène oscillatoire à la périodicité exacte de 30 secondes sur l'appareil TEI non équipé de la boucle tampon , certainement lié à deux phénomènes périodiques multiples entre le banc d'essai d'une part et la fréquence de l'électrovanne NO/NOx de l'analyseur d'autre part.

INTRODUCTION

La directive européenne 1999/30/CE du conseil et la nouvelle norme européenne EN 14211 prévoient un certain nombre de dispositions sur l'utilisation des analyseurs par chimiluminescence en particulier lorsque des dépassements au niveau de la valeur limite horaire en NO₂ surviennent d'une part et les performances des analyseurs face aux essais de moyennage d'autre part.

Suite aux études réalisées par l'INERIS en 2004, 2005 et 2006 sur les 3 régimes transitoires des analyseurs d'oxydes d'azote, en collaboration avec des AASQA, des écarts de réponse en NO₂ des analyseurs d'oxydes d'azote par chimiluminescence ont été mis en évidence, notamment pour ceux ayant un fonctionnement "cyclique" (induisant un décalage dans le temps de la mesure de NO_x et de NO), lors de variations rapides de concentration (site de proximité). Cela pose notamment un problème en matière de surveillance du NO₂ au niveau des valeurs limites, la Directive 1999/30/CE imposant un nombre limité de dépassement des seuils. En conséquence, des améliorations ont été apportées par les constructeurs.

L'objectif de ce travail est de valider les évolutions techniques apportées pour répondre aux situations spécifiques des sites de proximité. Les essais ont donc été effectués sur les appareils de nouvelle génération ainsi modifiés par les constructeurs.

Si des écarts sont toujours constatés, les constructeurs devront s'engager à apporter des modifications, et il conviendra ensuite de valider ces modifications.

1. DEFINITION DE LA PROBLEMATIQUE

1.1 DETERMINATION DU MESURAGE DU NO₂

Pour des raisons économiques et techniques, les constructeurs d'analyseurs de NO₂ par chimiluminescence ont abandonné les modèles avec doubles chambres, doubles et/ou simples détecteurs. Ces derniers étaient moins compétitifs et techniquement moins performants à cause des dérives différentes d'une chambre par rapport à l'autre ou d'un détecteur par rapport à l'autre.

C'est la raison pour laquelle les appareils actuellement commercialisés mesurent le NO₂ avec une seule chambre et un seul détecteur par commutations cycliques entre les canaux NO_x et NO. Dans cette configuration on considère que tout ce qui est obtenu par différence entre NO_x et NO est du NO₂. Ce qui n'est pas vrai pour les PAN, HNO₃, et d'autres nitrates organiques.

Nous focaliserons notre étude sur l'examen temporel des échantillons qui visent à la détermination du « NO_x » et « NO », prélevés successivement à des intervalles de quelques secondes, durant lesquels les concentrations de « NO_x » et de « NO » dans l'échantillon gazeux peuvent avoir évolué. On observe alors tantôt une surestimation du NO₂, tantôt une sous estimation du NO₂ avec apparition éventuelle de valeurs négatives du NO₂.

Ce problème est bien connu des constructeurs et peut conduire à des écarts de réponses entre analyseurs de différents types mis en parallèle lorsque les niveaux de concentration en « NO » et en « NO_x » varient assez rapidement par rapport à la durée du cycle interne de l'appareil, c'est à dire en particulier sur « des sites de proximité » et d'autant plus lorsque les valeurs négatives ne sont pas prises en compte. Voir : (Réf. INERIS DRC-AIRE-0455263-Ygo n° 0908 du 18/11/04 et INERIS – DRC – 06 – 74731 – AIRE - n° 0752 YGo)

1.2 PRESENTATION DU BANC D'ESSAI SIMULANT UN SITE DE PROXIMITE

En 2007, nous avons mis en œuvre le système de dopage, habituellement utilisé pour les intercomparaisons, permettant de générer de nombreuses configurations d'essais

Ci-dessous est schématisé le montage réalisé pour simuler, à volonté, de l'air ambiant dopé en NO variable et NO₂ constant.

Les sources en NO₂ et en NO sont fournies à partir de mélanges de gaz pour étalonnage à haute concentration. Une électrovanne pilotée suivi d'une vanne à aiguille permet l'injection du NO selon une séquence variable. Pendant le même temps le NO₂ est injecté en continu. Les gaz à haute concentration ainsi générés sont dilués à l'aide d'un ventilateur réglable.

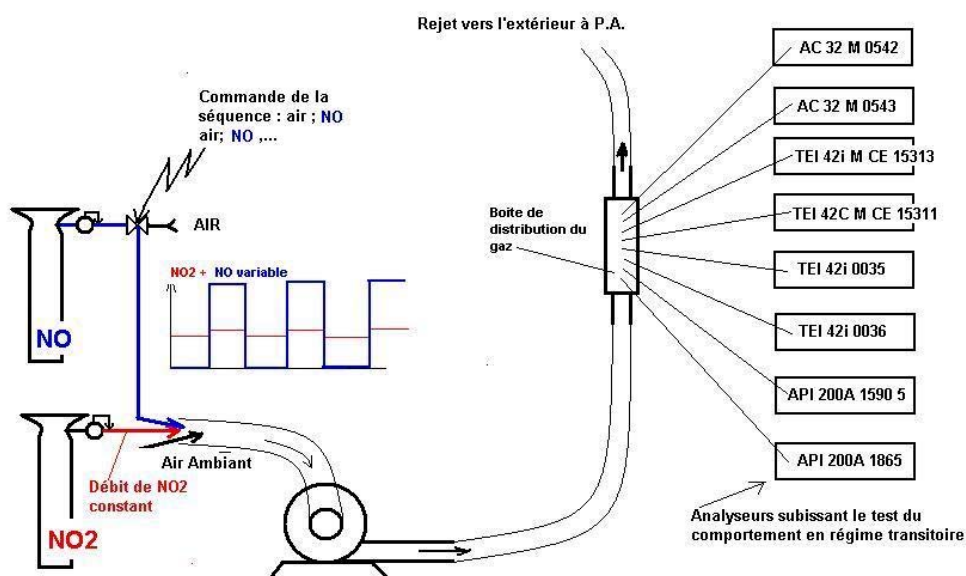


Schéma du montage mis en oeuvre pour la simulation du régime de proximité en NO, NO₂, NO_x

La génération a été effectuée à partir de deux bouteilles hautes concentrations en NO et NO₂. Nous générons simultanément une **concentration constante de NO₂** de 200 ppb et une **concentration variable de NO** selon des créneaux de concentrations successifs : 45 secondes à 0 ppb, 45 secondes à 700 ppb grâce à un système d'électrovannes. Ce cycle correspond à celui mis en œuvre pour calculer l'erreur de moyennage (test prévu par les normes européennes) et permet de simuler « un site de proximité de 960 véhicules/jour ». Le tableau suivant, présente les autres tests avec des variations plus rapides de NO tout en gardant des concentrations sensiblement constantes en NO₂.

Nous avons été jusqu'à la situation maximale observée au tunnel du Fréjus lorsque le tunnel du Mont Blanc était fermé soit 8000 véhicules/jour.

Chaque appareil est alimenté en gaz à l'aide d'une ligne d'échantillonnage dont l'extrémité est placée à l'intérieur d'une boîte à gaz commune à tous les appareils et conçue de façon à respecter un temps de séjour inférieur à 5 secondes.

Créneau avec NO	Créneau avec air	Trafic en nombre de véhicules /jour simulé
45 secondes en NO	45 secondes air	960
35 secondes en NO	35 secondes air	1235
30 secondes en NO	30 secondes en NO	1440
25 secondes en NO	25 secondes en NO	1730
20 secondes en NO	20 secondes en NO	2160
15 secondes en NO	15 secondes en NO	2880
05 secondes en NO	05 secondes en NO	8640

1.3 PRESENTATION DES APPAREILS DE LA DETERMINATION DU NO/NO₂/NO_x PAR CHIMILUMINESCENCE TESTES

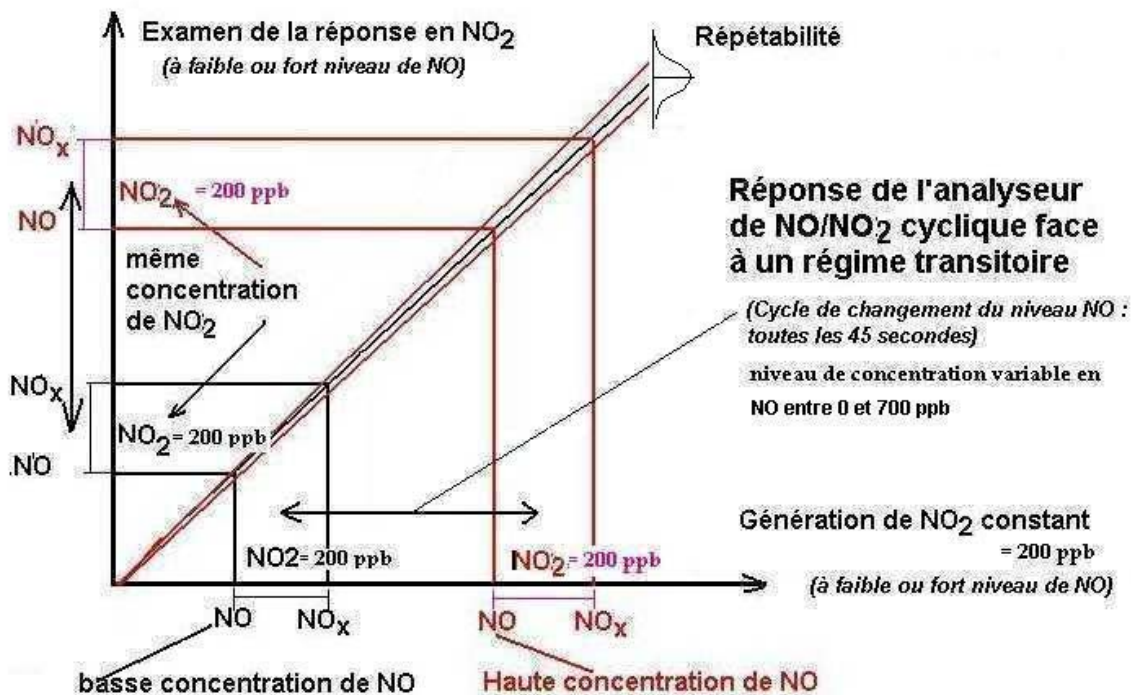
1.3.1 RAPPEL DU FONCTIONNEMENT DES ANALYSEURS D'OXYDES D'AZOTE PAR CHIMILUMINESCENCE

Le schéma ci-dessous présente le fonctionnement des appareils durant les essais lorsqu'ils sont alimentés pour **une même valeur de NO₂** et différentes valeurs de NO/NO_x.

L'axe des X représente l'alimentation en NO/NO₂ de l'appareil

L'axe des Y représente les réponses observées en NO/NO₂

Théoriquement, la réponse en NO₂ des analyseurs est être constante puisque ce dernier est alimenté avec une concentration constante.



1.3.2 PHOTOGRAPHE DES APPAREILS MIS A DISPOSITION PAR LES CONSTRUCTEURS

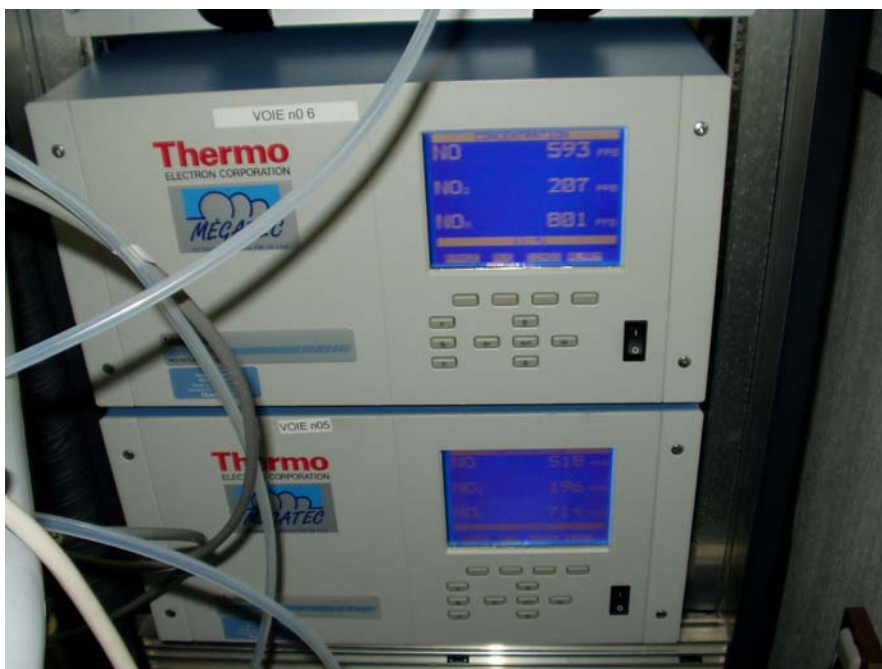
1.3.2.1 ENVIRONNEMENT SA



Photos des deux appareils AC32M Environnement SA

Modèle d'appareil	Constructeur et correspondant	Durée du prêt	Caractéristiques instrumentale
AC 32 M n° 0542	Environnement SA Luigi Tondato	RS 232 appareil de série en prêt pour 1 mois 05/06 au 15/07	TR 11 ; Gain : fixe 10 Valeurs négatives activées ; Echelle : 0-20 ppm
AC 32 M n° 0543	Environnement SA	idem	idem

1.3.2.2 THERMOENVIRONMENTAL/MEGATEC



Photos des deux appareils TEI 42i MEGATEC

Modèle d'appareil	Constructeur et correspondant	Durée du prêt	Caractéristiques instrumentale
TEI 42i CM 07160035	Mégatec Mr Eveno et Mr Anon	1 mois 12 juin au 11 juillet	Appareils équipés du volume tampon ou boucle de synchronisation Sécheurs : ozoniseur et échantillon
TEI 42i CM 07160036	idem	idem	idem

Voir en annexe n° 9 la boucle de retard et le schéma explicatif de fonctionnement

1.3.2.3 API/ENVITEC



Photos des deux appareils API 200A ENVITEC

Modèle d'appareil	Constructeur et correspondant	Durée du prêt	Caractéristiques instrumentales
API 200 ^E SN 1590	ENVITEC	18/06/2007 au 27/07/2007	Configuration pour utilisation normale selon setup révision C.8. Voir détails en annexe n° 11
API 200 ^E SN 1865	idem	idem	idem

1.3.2.4 APPAREILS APPARTENANT A L'INERIS

Deux autres appareils appartenant à l'INERIS : 42i et 42C TEI ont également été mis en œuvre.

Les appareils 42i TEI étaient équipés d'une boucle de retard, ou boucle tampon. Seul le modèle 42C n'était pas équipé de cette option.

1.4 ACQUISITION NUMERIQUE

L'acquisition de données a été réalisée par liaison numérique « RTC » à partir d'une station d'acquisition ISEO modèle SAM Wi n° et du poste central ISEO.

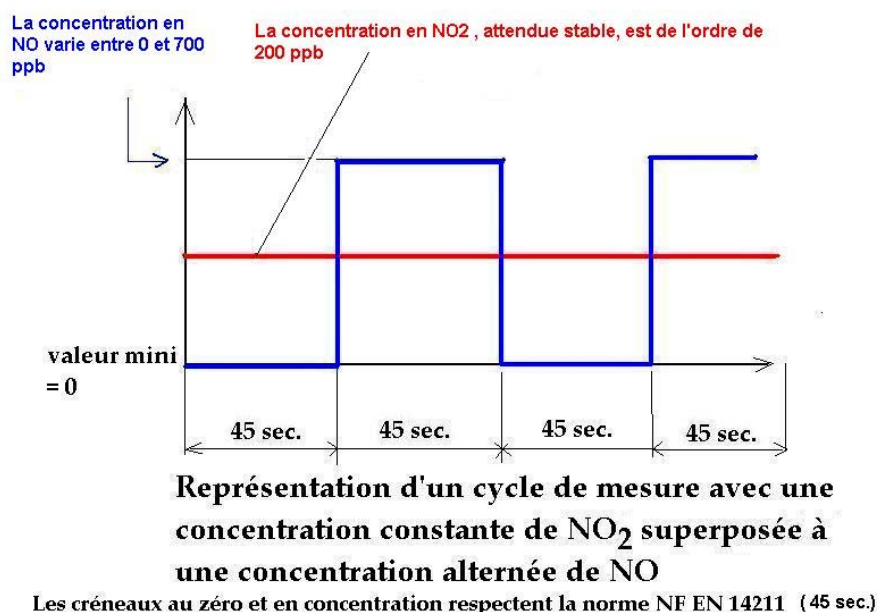
Les données «suivies 10 secondes» ont été récupérées dans la station. Il ne nous a pas été possible de configurer la station pour acquérir les données plus rapidement par exemple : « suivies 5 secondes »

1.5 DESCRIPTION DU TEST

L'essai est effectué selon le test de moyennage imposé selon la norme NF EN 14211 considérée comme la méthode de référence de la mesure des oxydes d'azote dans l'air ambiant. Le premier créneau de 45 secondes a été respecté. Les essais suivants ont été effectués à 35, 30 ; 25 ; 20 ; 15 ; 5 secondes pour solliciter les appareils bien au delà des prescriptions réglementaires.

Le schéma ci dessous illustre l'essai. Théoriquement la réponse des appareils en NO₂ devrait être constante. C'est ce que nous cherchons à vérifier.

Le schéma ci dessous illustre l'essai.



2. RESULTATS

2.1 PRESENTATION DES RESULTATS GLOBAUX.

2.1.1 RESULTATS 1 ER TEST : CRENEAUX DE NO DE 45 SEC.

15 cycles complets ont été effectués sur ce test correspondant à 60 créneaux (15 au niveau zéro en NO et 15 au niveau 700 ppb en NO). 270 points d'acquisition sont nécessaires (un point correspond à un intervalle de 10 secondes).

Pendant ce même temps, les analyseurs effectuent leur scrutations cycliques en NO_x, NO, NO_x, NO, ... toutes les 5 secondes environ.

Les résultats des réponses en NO₂ montrent des résultats instantanés très oscillants pour les appareils AC32M ainsi que le modèle TEI 42C non équipé de

boucle tampon (cf. graphiques en annexe n° 1), et ce pour une concentration constante stable générée égale à 200 ppb environ.

Les essais ont été menés durant 45 minutes. Durant cette période les moyennes d'acquisition toutes les 10 secondes ont été effectuées.

Le rapport entre la moyenne observée et la moyenne attendue a été calculé. Ces résultats sont plutôt satisfaisants :

<i>Appareils Modèle n°</i>	<i>Durée du créneau en secondes</i>	<i>Ecart type relatif de la réponse en NO₂ En %</i>	<i>Concentration observée/concentration attendue en %</i>	<i>Durée de l'essai En minutes</i>
AC32M n° 0542	45	38.9	211.6/212.0 = 99.8 %	13h30 à 14h15
AC32M n° 0543	45	31.0	219.2/216.4 = 101.3 %	13h30 à 14h15
TEI 42i 15313 bt	45	13.8	213.1/203.45 = 104.7 %	13h30 à 14h15
TEI 42C 15311	45	92.2	208.2/207.5 = 100.3 %	13h30 à 14h15
TEI 42i 0035 bt	45	13.5	215.5/206.2 = 104.5%	13h30 à 14h15
TEI 42i 0036 bt	45	6.0	201.1/201.8 = 99.7%	13h30 à 14h15
API 200 ^F 1590 5	45	3.4	211.9/208.6 = 101.6 %	13h30 à 14h15
API 200 ^F 1865	45	3.0	203.7/204 = 99.8 %	13h30 à 14h15

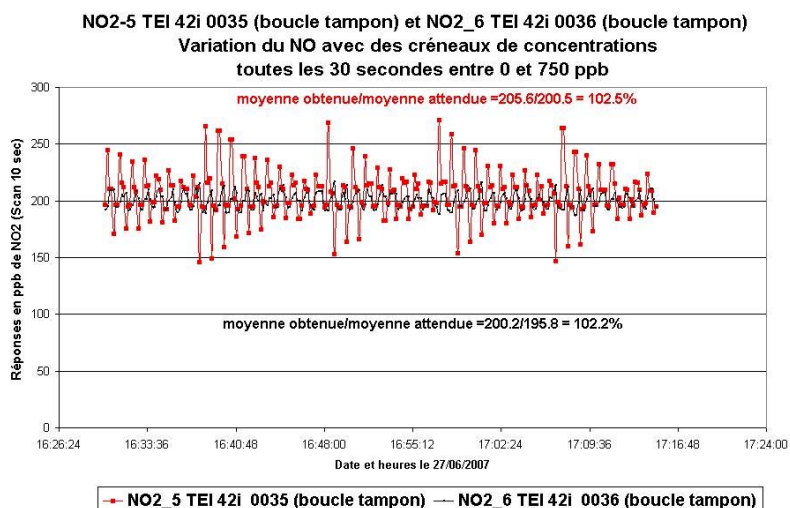
2.1.2 RESULTATS 2 EME TEST : CRENEAUX DE 35 SEC.

<i>Appareils Modèle n°</i>	<i>Durée du créneau en secondes</i>	<i>Ecart type relatif de la réponse en NO₂ En %</i>	<i>Concentration observée/concentration attendue en %</i>	<i>Durée de l'essai En minutes</i>
AC32M n° 0542	35	34.0	224.2/216.4 = 103.6%	09h30 à 10h15
AC32M n° 0543	35	41.5	213.2/212 = 100.5%	09h30 à 10h15
TEI 42i 15313 bt	35	4.4	202.4/203.5 = 99.5%	09h30 à 10h15
TEI 42C 15311	35	75.9	207.2/207.5 = 99.8%	09h30 à 10h15
TEI 42i 0035 bt	35	7.3	214.2/206.2 = 103.9%	09h30 à 10h15
TEI 42i 0036 bt	35	2.5	199.4/201.8 = 98.8%	09h30 à 10h15
API 200 ^F 1590 5	35	7.6	206.2/208.6 = 98.8%	09h30 à 10h15
API 200 ^F 1865	35	4.1	205.2/204 = 100.6%	09h30 à 10h15

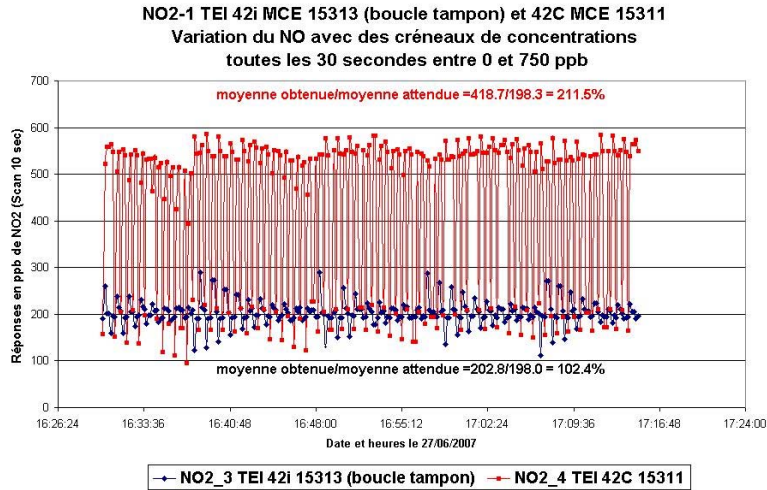
2.1.3 PRESENTATION DES RESULTATS. 3 EME TEST : CRENEAUX DE 30 SEC.

Appareils Modèle n°	Durée du créneau en secondes	Ecart type relatif de la réponse en NO ₂ En %	Concentration observée/concentration attendue en %	Durée de l'essai En minutes
AC32M n° 0542	30	35.7	207.3/210.6 = 98.4%	16h30 à 17h15
AC32M n° 0543	30	37.4	216.2/212.1 = 101.9%	16h30 à 17h15
TEI 42i 15313 bt	30	12.3	202.8/198.0 = 102.4%	16h30 à 17h15
TEI 42C 15311	30	41.4	418.7/198.3 = 211.5%	16h30 à 17h15
TEI 42i 0035 bt	30	10.2	205.6/200.5 = 102.5%	16h30 à 17h15
TEI 42i 0036 bt	30	3.5	200.2/195.8 = 102.2%	16h30 à 17h15
API 200 ^E 1590 5	30	4.7	205.7/202.3 = 101.7%	16h30 à 17h15
API 200 ^E 1865	30	3.8	202.1/196.7 = 102.7%	16h30 à 17h15

Nous observons un phénomène de résonance pour les appareils 42i équipés de boucle tampon.



Nous observons aussi un phénomène de battement avec une forte amplitude pour l'appareil 42C ainsi qu'une augmentation très importante des concentrations observées par rapport à la concentration attendue soit plus de 200 %.



Ce phénomène provient de la répartition inégale du nombre de mesures de NOx par rapport à celui de NO entre le créneau montée et le créneau descente en concentration.

Tous les autres appareils mis à l'épreuve présentent des concentrations observées par rapport aux concentrations attendues de 98.4 % à 102.7 % ce qui est acceptable.

2.1.4 RESULTATS 4 EME TEST : CRENEAUX DE 25 SEC.

Appareils Modèle n°	Durée du créneau en secondes	Ecart type relatif de la réponse en NO ₂ En %	Concentration observée/concentration attendue en %	Durée de l'essai En minutes
AC32M n° 0542	25	29.9	224.2/216.4=103.6 %	11h30 à 12h15
AC32M n° 0543	25	39.4	213.2/212 = 100.6 %	11h30 à 12h15
TEI 42i 15313 bt	25	5.0	205.8/203.5 = 101.1%	11h30 à 12h15
TEI 42C 15311	25	59.5	194.5/207.5 = 93.7%	11h30 à 12h15
TEI 42i 0035 bt	25	6.7	210.5/206.2 = 102.1%	11h30 à 12h15
TEI 42i 0036 bt	25	2.3	201.0/201.8 = 99.6%	11h30 à 12h15
API 200 ^F 1590 5	25	9.0	206.0/208.6 = 98.7%	11h30 à 12h15
API 200 ^F 1865	25	5.1	201.8/204.0 = 98.9%	11h30 à 12h15

la concentration observée par rapport à la concentration attendue de tous les appareils se situe entre 98.7 % et 103.6 % ce qui est acceptable.

2.1.5 RESULTATS 5 EME TEST : CRENEAUX DE 20 SEC.

Appareils Modèle n°	Durée du créneau en secondes	Ecart type relatif de la réponse en NO ₂ En %	Concentration observée/concentration attendue en %	Durée de l'essai En minutes
AC32M n° 0542	20	50.4	210.6/210.6 = 100%	18h30 à 19h15
AC32M n° 0543	20	39.3	220.6/212.1 = 104.0%	18h30 à 19h15
TEI 42i 15313 bt	20	4.1	200.0/198.0 = 101%	18h30 à 19h15
TEI 42C 15311	20	164.6	206.5/198.3 = 104.1%	18h30 à 19h15
TEI 42i 0035 bt	20	5.2	203.1/200.5 = 101.3%	18h30 à 19h15
TEI 42i 0036 bt	20	3.2	198.0/195.8 = 101.1%	18h30 à 19h15
API 200 ^F 1590 5	20	33.9	186.4/202.3 = 92.1%	18h30 à 19h15
API 200 ^F 1865	20	35	206.0/196.7 = 104.7%	18h30 à 19h15

la concentration observée par rapport à la concentration attendue de tous les appareils se situe entre 92.1 % et 104 % ce qui est un peu moins performant que précédemment.

Les deux appareils AC32M donnent respectivement 100 et 104 %

2.1.6 RESULTATS 6 EME TEST : CRENEAUX DE 15 SEC.

Appareils Modèle n°	Durée du créneau en secondes	Ecart type relatif de la réponse en NO ₂ En %	Concentration observée/concentration attendue en %	Durée de l'essai En minutes
AC32M n° 0542	15	72.4	215.5/212.0 = 101.7%	13h30 à 14h15
AC32M n° 0543	15	69.4	212.4/216.4 = 98.2%	13h30 à 14h15
TEI 42i 15313 bt	15	6.9	201.5/203.5 = 99.0%	13h30 à 14h15
TEI 42C 15311	15	142.3	206.2/207.5 = 99.4%	13h30 à 14h15
TEI 42i 0035 bt	15	2.8	182.4/206.2 = 88.5%	13h30 à 14h15
TEI 42i 0036 bt	15	1.3	208.4/203.5 = 102.4 %	13h30 à 14h15
API 200 ^F 1590 5	15	40.9	206.7/208.6 = 99.1%	13h30 à 14h15
API 200 ^F 1865	15	54.9	179.1/204.0 = 87.8%	13h30 à 14h15

2.1.7 RESULTATS 7 EME TEST : CRENEAUX DE 5 SEC

Appareils Modèle n°	Durée du créneau en secondes	Ecart type relatif de la réponse en NO ₂ En %	Concentration observée/concentration attendue en %	Durée de l'essai En minutes
AC32M n° 0542	5	1722	20.2/212 = 9.5 %	15h30 à 16h15
AC32M n° 0543	5	8587	4.2/216.4 = 1.9 %	15h30 à 16h15

TEI 42i 15313 bt	5	13.4	$204.0/203.5 = 100.2 \%$	15h30 à 16h15
TEI 42C 15311	5	89.1	$185.0/207.5 = 89.1 \%$	15h30 à 16h15
TEI 42i 0035 bt	5	5.5	$283.4/206.2 = 137.4 \%$	15h30 à 16h15
TEI 42i 0036 bt	5	3.6	$188.9/201.8 = 93.6 \%$	15h30 à 16h15
API 200 ^E 1590 5	5	53.6	$255.7/208.6 = 122.6 \%$	15h30 à 16h15
API 200 ^E 1865	5	133.7	$130.5/204.0 = 64.0 \%$	15h30 à 16h15

Les résultats montrent que seuls les appareils TEI équipés d'une boucle tampon (42i) présentent les plus faibles écarts-types relatifs.

Les concentrations observées par rapport aux concentrations attendues pour ces mêmes appareils varient de : 93 à 135 %.

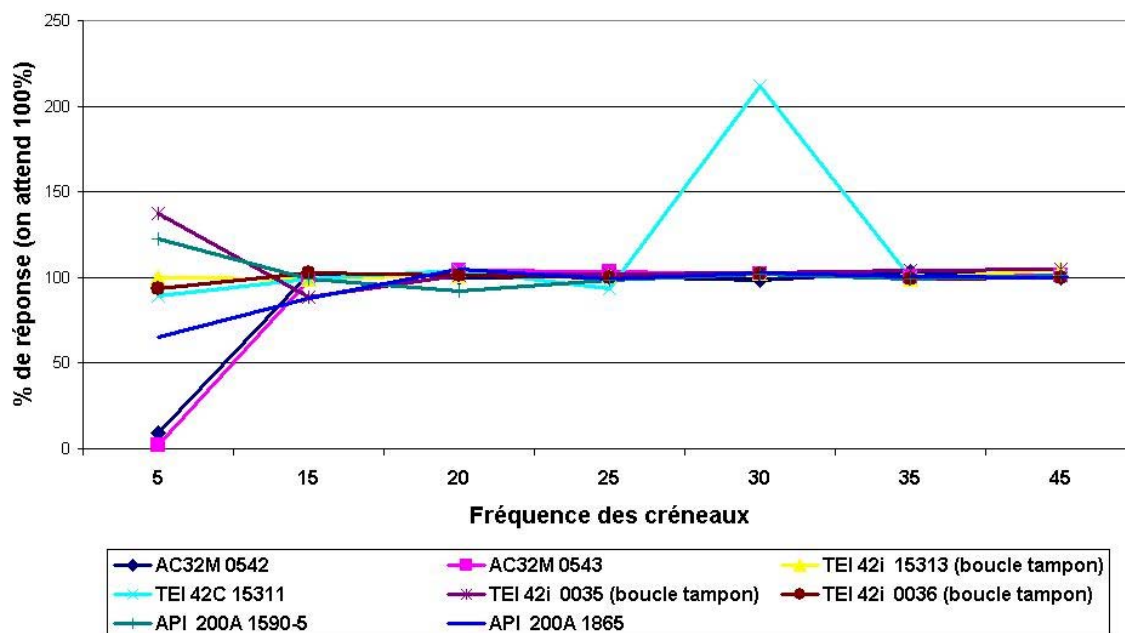
Les deux appareils AC32M donnent des très fortes dispersions (1722 % et 8587 %) et les concentrations observées par rapport aux concentrations attendues sont très faibles soit : (9.5 % et 1.9 %).

Les deux appareils API donnent des concentrations observées par rapport aux concentrations attendues de 64 à 122 %

2.2 SYNTHÈSE DES RESULTATS

Le graphe ci-après donne une présentation graphique des performances de différents appareils en fonction de la durée des créneaux de sollicitation des appareils.

pourcentage de réponse des appareils en fonction de la fréquence des créneaux



L'appareil TEI non équipé de la boucle tampon aurait donné dans l'ensemble de bons résultats moyennés sur $\frac{3}{4}$ d'heure malgré une forte dispersion sur les mesures instantanées 10 sec. Par contre à la fréquence de 30 secondes, on observe un phénomène d'altération, comme une résonance, des mesures donnant une surestimation du résultat probablement due à un phénomène de deux fréquences : d'une part celle de l'électrovanne NO, NO_x interne à l'appareil et celle de notre banc d'essai permettant la génération des créneaux de NO. Sinon entre 15 et 45 secondes l'ensemble des appareils présentent des résultats satisfaisants.

À la fréquence de 5 secondes, des difficultés de fonctionnement apparaissent avec les deux appareils AC 32M et de façon moins notable pour les deux appareils API.

Les quatre appareils TEI, avec ou sans boucle tampon présentent les meilleurs résultats à la fréquence de 5 secondes.

3. CONCLUSION

La nouvelle norme européenne NF EN 14211 et la directive européenne 1990/30/CE du Conseil prévoient un certain nombre de dispositions sur l'utilisation des analyseurs par chimiluminescence et adoptent un certain nombre de dispositions lorsque des dépassements surviennent au niveau de la valeur limite horaire en NO₂.

Ces appareils nécessitent une attention particulière quant à leur fonctionnement, configurations et utilisation, notamment en site de proximité. Les tests effectués dans cette étude ont été effectués bien au-delà des normes européennes, notamment pour des sollicitations simulées 10 fois plus rapides. À la fréquence de

5s, soit 8600 véhicules / jour simulés, ce qui est considérable, il y a certainement lieu de demander aux constructeurs les configurations spéciales disponibles, adaptées à une utilisation en site de proximité intense. Les moyennes observées par rapport aux moyennes des valeurs attendues ont été effectuées pour respecter la valeur limite horaire.

Sur le quart-horaire, les résultats auraient été soit surestimés soit sous estimés en raison de la dispersion, d'un nombre plus faible de déterminations, et des systèmes d'intégrations internes des analyseurs (filtres Kalman).

Il s'avère que les nombreuses comparaisons effectuées en 2005 et 2006 ont été très fructueuses. Des solutions ont été trouvées lors des différentes campagnes précédentes effectuées sur les appareils de environnement SA et TEI/Mégatec. Il restait encore des investigations et améliorations à effectuer sur l'appareil API 200^E qui, selon les résultats des essais effectués à la sortie du tunnel du Mont Blanc, surestimaient encore la concentration du NO₂.

Ainsi à ce jour, lors de l'utilisation des appareils de NO₂ par chimiluminescence, en site de proximité intense, il y a lieu d'exiger des constructeurs les configurations suivantes :

Appareils Environnement SA

- Prise en compte des réponses calculées négatives en NO₂ pour les modèles AC31M et AC32M
- Gamme de réponse supérieure ou égale à 20 ppm pour les modèles AC31M et AC32M
- Utiliser l'Eprom pour le modèle AC32M au moins égale à la version : V2.45

Appareils TEI

- Utiliser la boucle de retard montée en usine (TEI 42i).

L'appareil TEI non équipé de la boucle tampon donne, dans l'ensemble, de bons résultats moyennés sur ¾ d'heure malgré une forte dispersion sur les mesures instantanées 10 sec. Par contre à la périodicité de 30 secondes, on observe un phénomène d'oscillations périodiques des mesures. Ce phénomène de résonance provient certainement de la synchronisation de deux fréquences fixes : celle de l'électrovanne NO/ NO_x et celle du banc d'essai de génération des créneaux de NO.

Appareil API

De nombreuses possibilités de réglages « constructeur » sont accessibles sur la configuration de l'appareil. Les réglages sur la configuration « standard » ont montré un fonctionnement satisfaisant en site de proximité jusqu'à un trafic de 1000 à 3000 véhicules/jour.

A la fréquence de 5s, soit 8600 véhicules / jour simulés, ce qui est considérable, il y a certainement lieu de demander aux constructeurs les configurations spéciales disponibles, adaptées à une utilisation en site de proximité intense.

4. LISTE DES ANNEXES

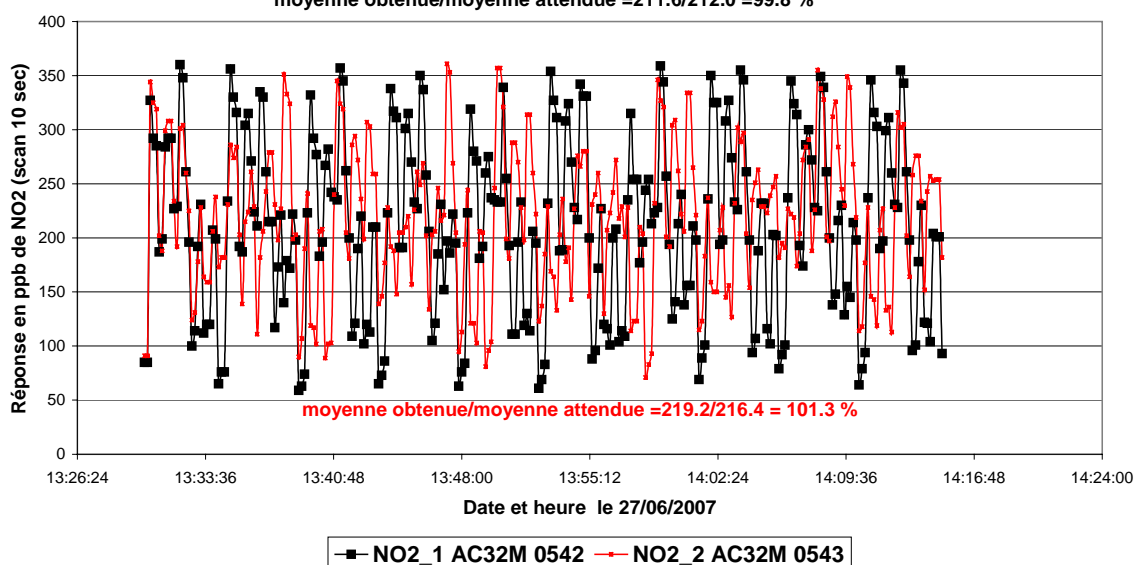
Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Annexe n° 1 –Tests effectués à l'INERIS – 2007. Moyenne mesurée par rapport à la moyenne attendue - Résultat en NO2 pour un changement de concentration en NO toutes les 45 secondes :	2
Annexe 2	Annexe n° 2–Tests effectués à l'INERIS – 2007. Moyenne mesurée par rapport à la moyenne attendue - Résultat en NO2 pour un changement de concentration en NO toutes les 35 secondes :	2
Annexe 3	Annexe n° 3–Tests effectués à l'INERIS – 2007. Moyenne mesurée par rapport à la moyenne attendue - Résultat en NO2 pour un changement de concentration en NO toutes les 30 secondes :	2
Annexe 4	Annexe n° 4–Tests effectués à l'INERIS – 2007. Moyenne mesurée par rapport à la moyenne attendue - Résultat en NO2 pour un changement de concentration en NO toutes les 25 secondes :	2
Annexe 5	Annexe n° 5–Tests effectués à l'INERIS – 2007. Moyenne mesurée par rapport à la moyenne attendue - Résultat en NO2 pour un changement de concentration en NO toutes les 20 secondes :	2
Annexe 6	Annexe n° 6–Tests effectués à l'INERIS – 2007. Moyenne mesurée par rapport à la moyenne attendue - Résultat en NO2 pour un changement de concentration en NO toutes les 15 secondes :	2
Annexe 7	Annexe n° 7–Tests effectués à l'INERIS – 2007. Moyenne mesurée par rapport à la moyenne attendue - Résultat en NO2 pour un changement de concentration en NO toutes les 05 secondes :	2
Annexe 8	Annexe n° 8–Tests effectués à l'INERIS – 2007. Moyenne mesurée par rapport à la moyenne attendue – Bilan des résultats par Modèle d'appareils :	2
Annexe 9	Annexe n° 9– Description donnée par le constructeur de la boucle de retard équipant l'appareil TEI 42i et schéma explicatif.	2
Annexe 10	Fiche descriptive de l'étude	4

ANNEXES n° 1 à 10

Annexe n° 1 – Tests effectués à l'INERIS – 2007. Moyenne mesurée par rapport à la moyenne attendue - Résultat en NO₂ pour un changement de concentration en NO toutes les 45 secondes :

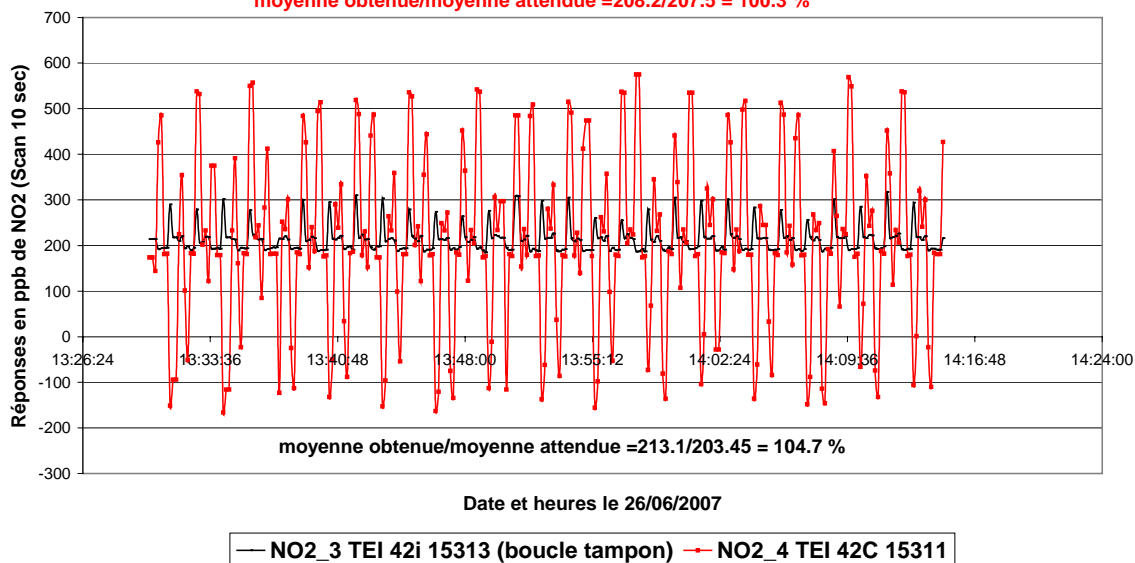
NO2_1 AC32M 0542 et NO2_2 AC32M 0543
Variation du NO avec des créneaux de concentrations
toutes les 45 secondes entre 0 et 750 ppb

moyenne obtenue/moyenne attendue = 211.6/212.0 = 99.8 %

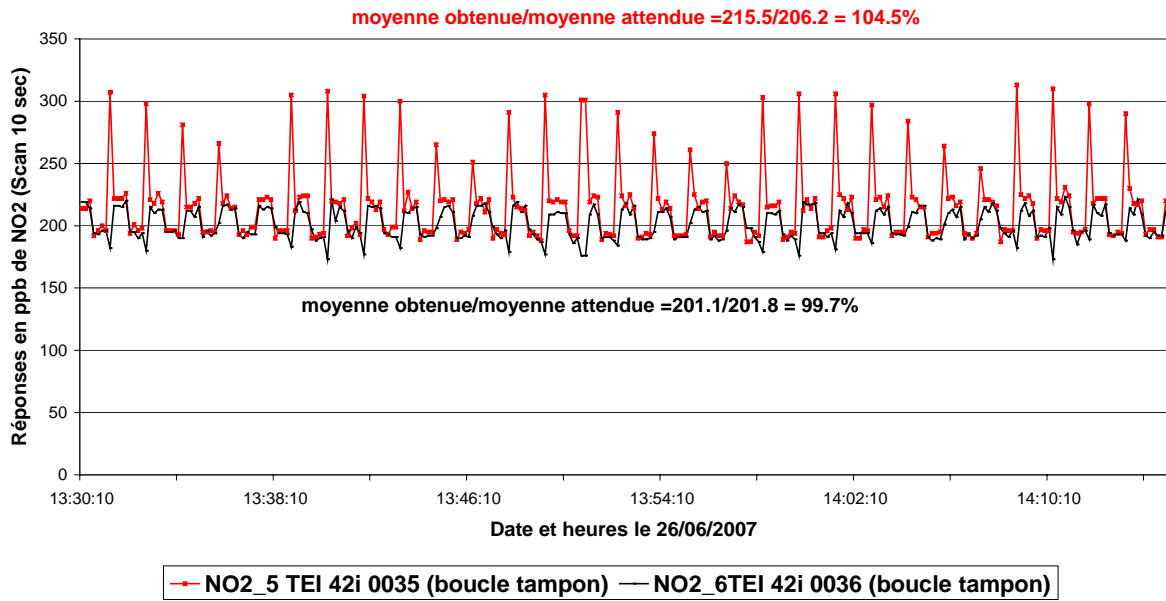


NO2-1 TEI 42i MCE 15313(boucle tampon) et 42C MCE 15311
Variation du NO avec des créneaux de concentrations
toutes les 45 secondes entre 0 et 750 ppb

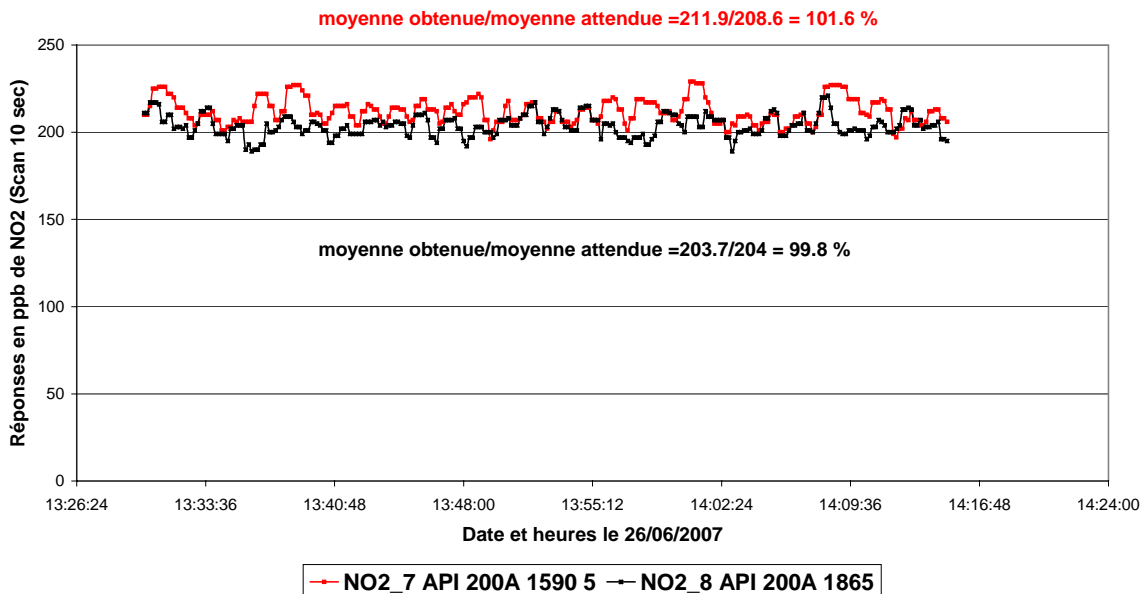
moyenne obtenue/moyenne attendue = 208.2/207.5 = 100.3 %



NO2-5 TEI 42i 0035 (boucle tampon) et NO2_6 TEI 42i 0036 (boucle tampon)
Variation du NO avec des créneaux de concentrations
toutes les 45 secondes entre 0 et 750 ppb

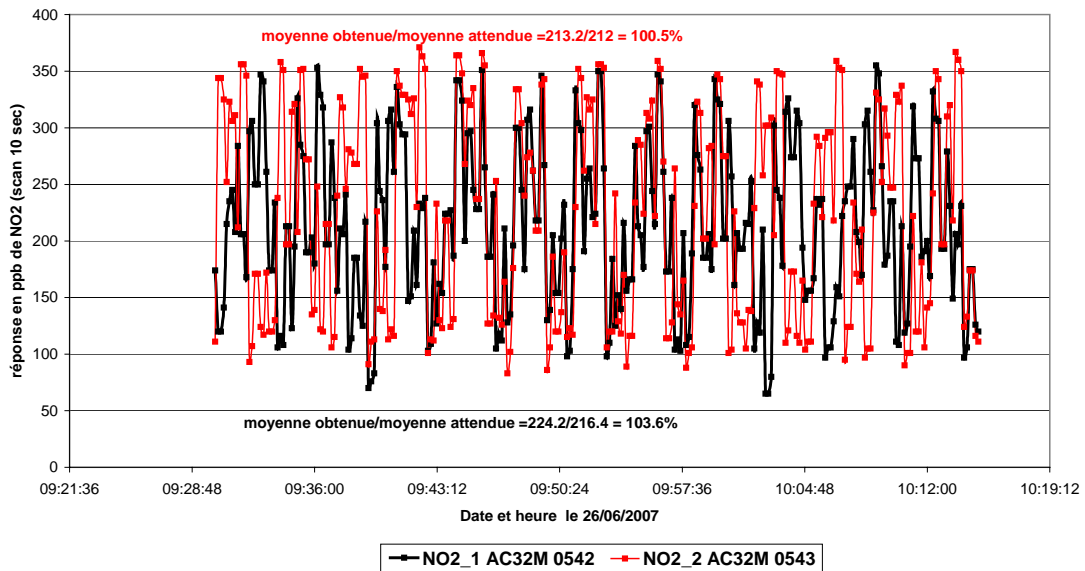


NO2-7 API 200A 1590_5 et API 200A 1865
Variation du NO avec des créneaux de concentrations
toutes les 45 secondes entre 0 et 750 ppb

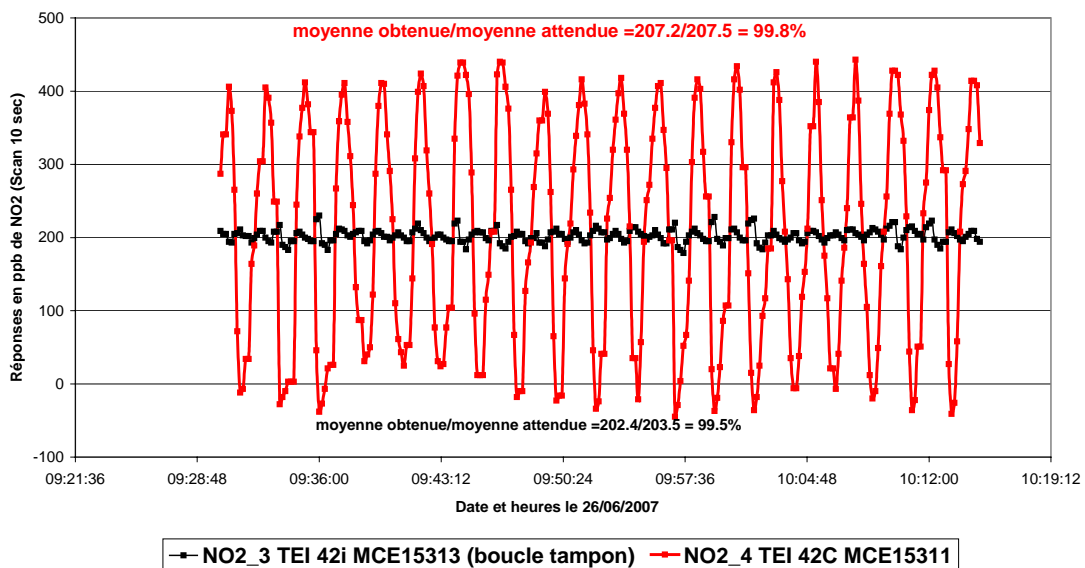


Annexe n° 2—Tests effectués à l'INERIS – 2007. Moyenne mesurée par rapport à la moyenne attendue - Résultat en NO₂ pour un changement de concentration en NO toutes les 35 secondes :

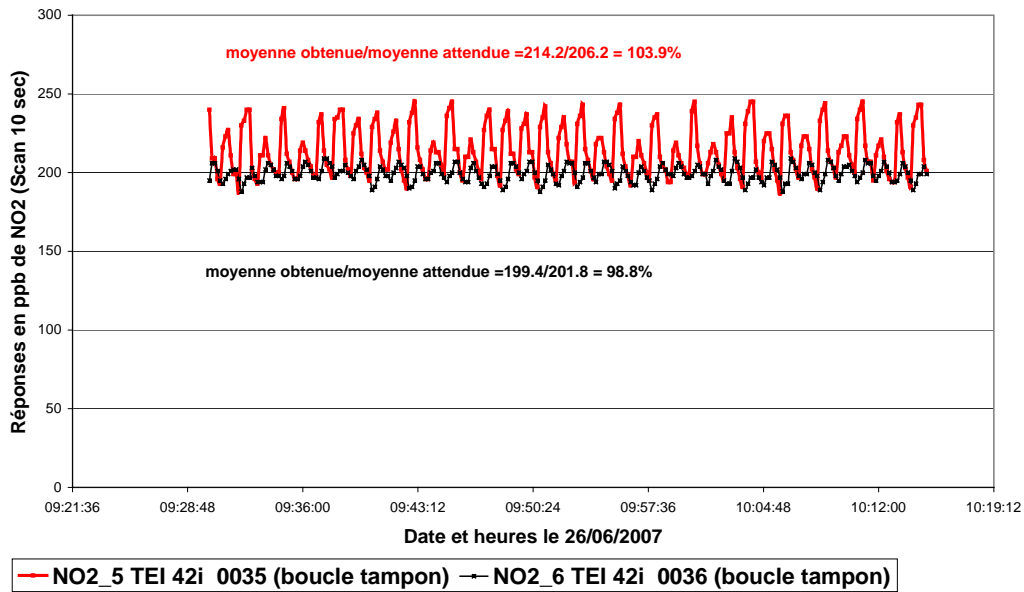
NO2_1 AC32M 0542 et NO2_2 AC32M 0543
Variation du NO avec des créneaux de concentrations
toutes les 35 secondes entre 0 et 750 ppb



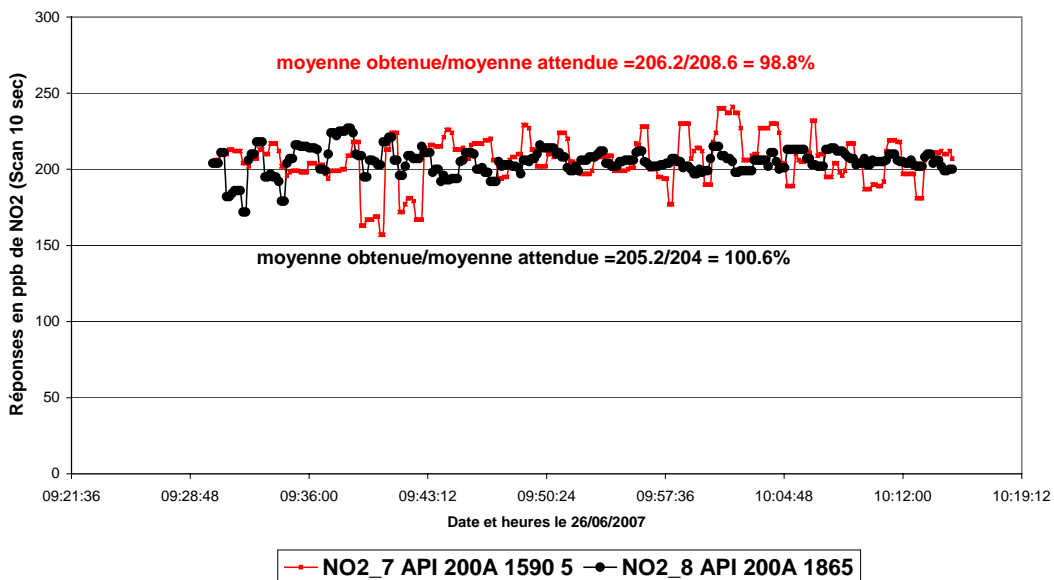
NO2-1 TEI 42i MCE 15313 (boucle tampon) et 42C MCE 15311
Variation du NO avec des créneaux de concentrations
toutes les 35 secondes entre 0 et 750 ppb



NO2-5 TEI 42i 0035 (boucle tampon) et NO2_6 TEI 42i 0036 (boucle tampon)
Variation du NO avec des créneaux de concentrations
toutes les 35 secondes entre 0 et 750 ppb

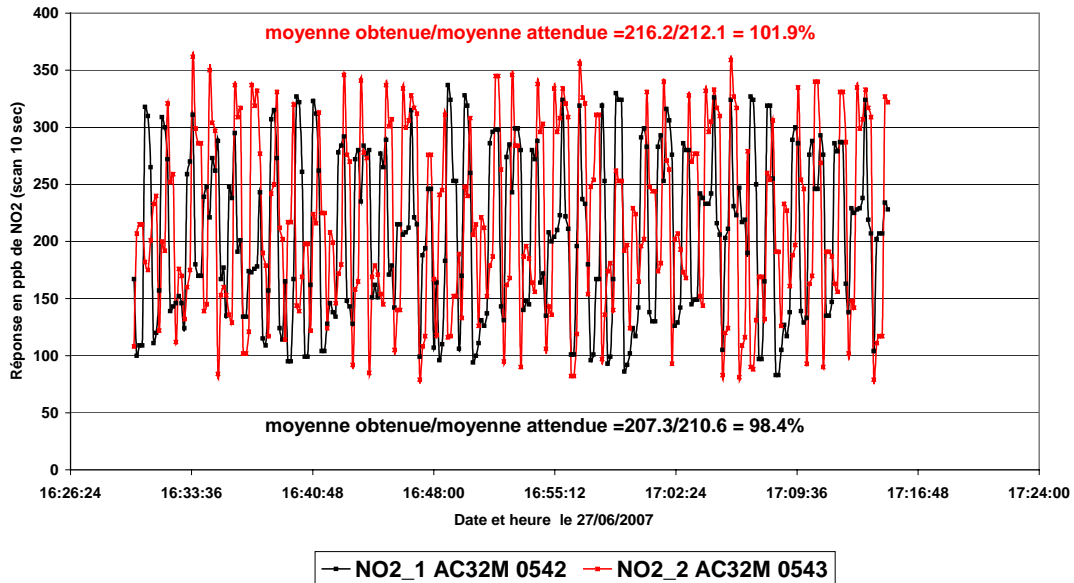


NO2-7 API 200A 1590_5 et API 200A 1865
Variation du NO avec des créneaux de concentrations
toutes les 35 secondes entre 0 et 750 ppb

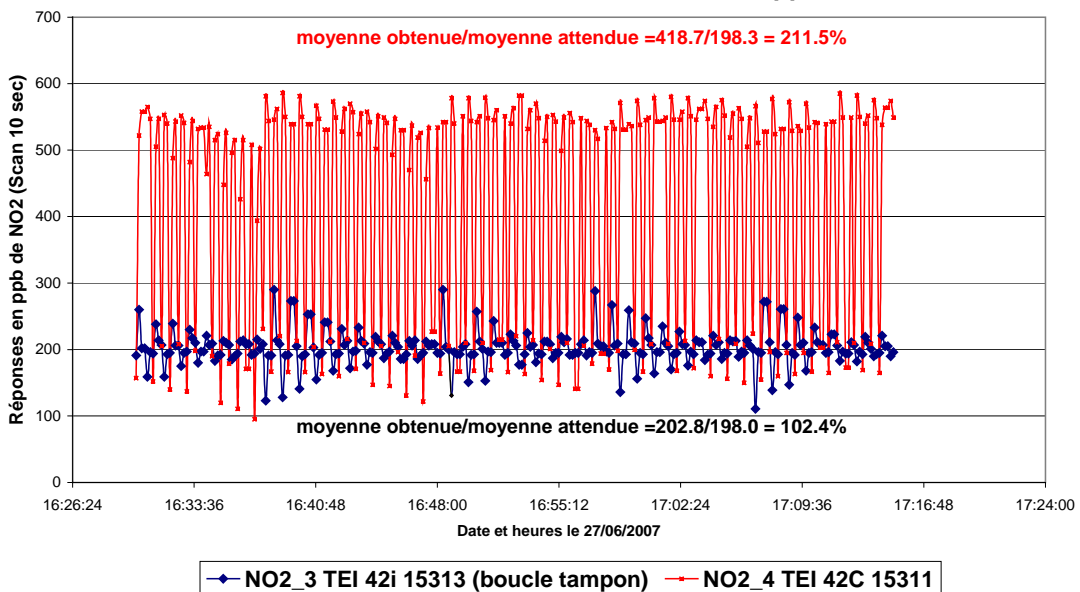


Annexe n° 3—Tests effectués à l'INERIS – 2007. Moyenne mesurée par rapport à la moyenne attendue - Résultat en NO₂ pour un changement de concentration en NO toutes les 30 secondes :

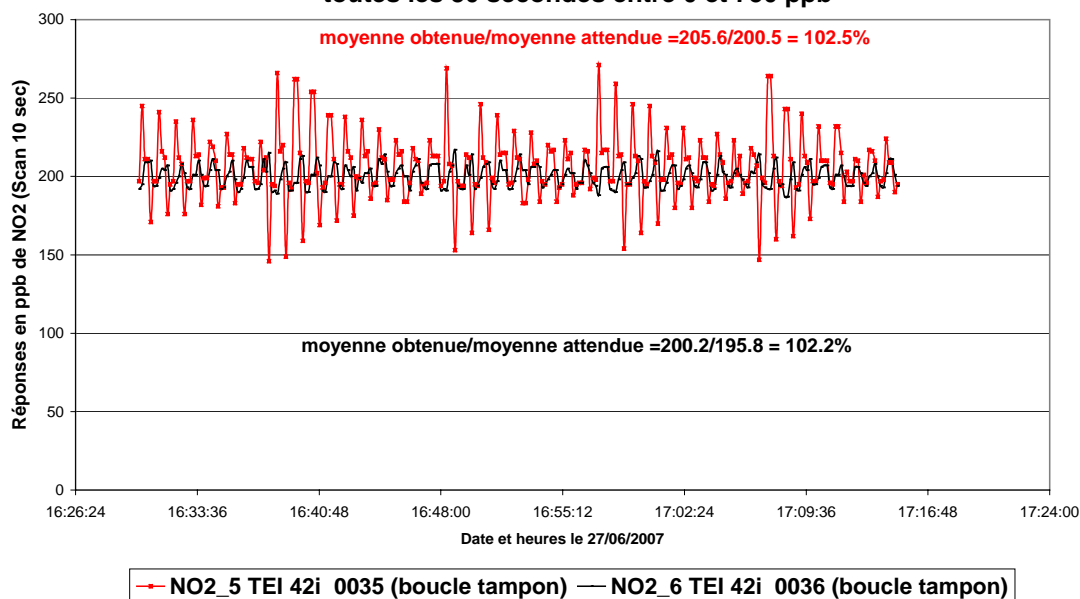
NO2_1 AC32M 0542 et NO2_2 AC32M 0543
Variation du NO avec des créneaux de concentrations
toutes les 30 secondes entre 0 et 750 ppb



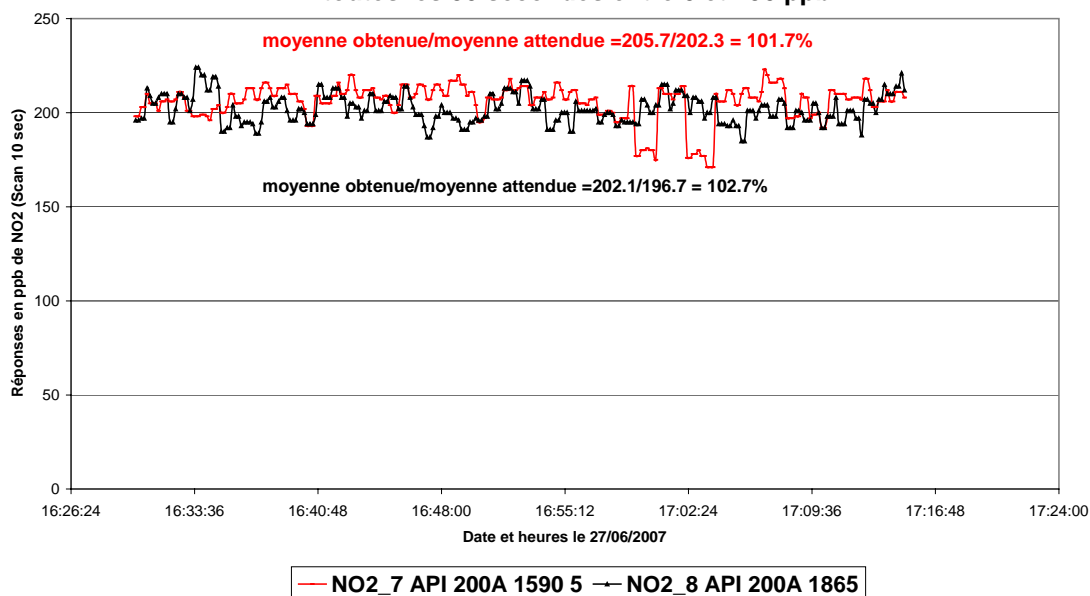
NO2-1 TEI 42i MCE 15313 (boucle tampon) et 42C MCE 15311
Variation du NO avec des créneaux de concentrations
toutes les 30 secondes entre 0 et 750 ppb



NO2-5 TEI 42i 0035 (boucle tampon) et NO2_6 TEI 42i 0036 (boucle tampon)
Variation du NO avec des créneaux de concentrations
toutes les 30 secondes entre 0 et 750 ppb

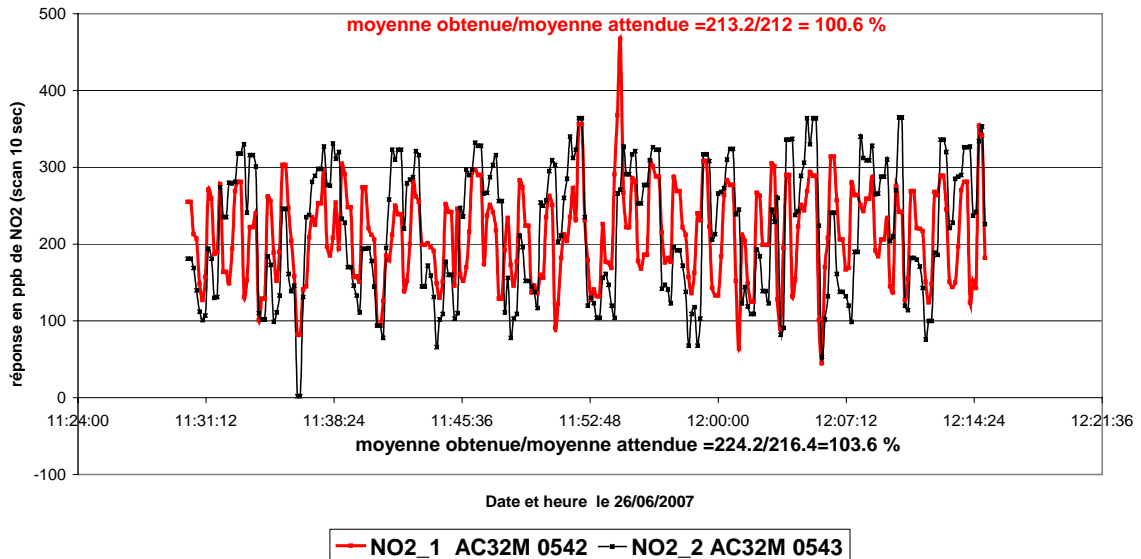


NO2-7 API 200A 1590_5 et API 200A 1865
Variation du NO avec des créneaux de concentrations
toutes les 30 secondes entre 0 et 750 ppb

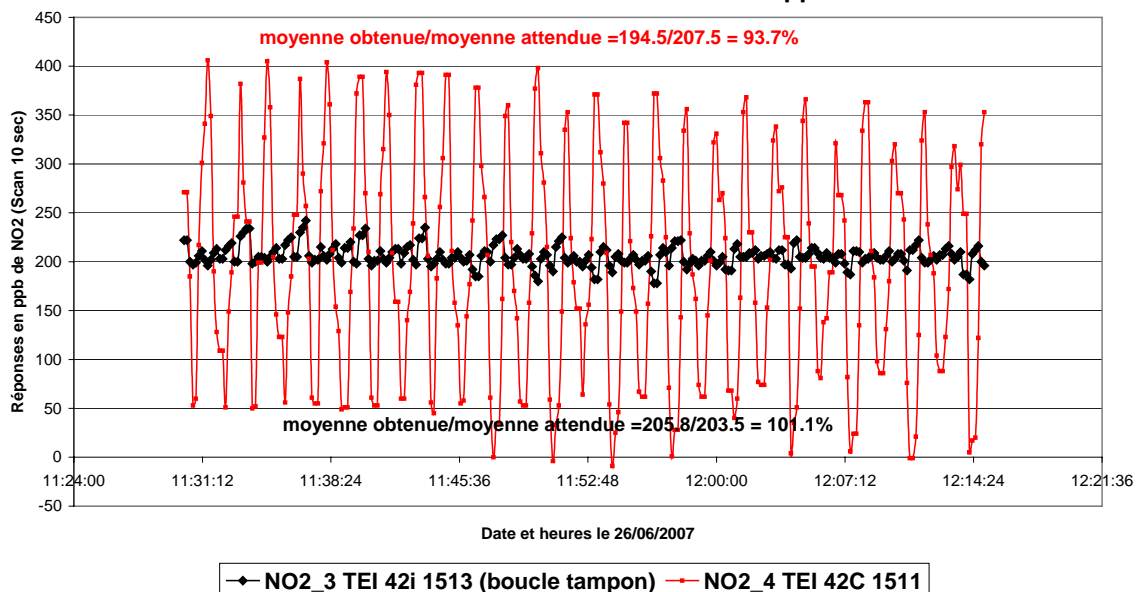


Annexe n° 4—Tests effectués à l'INERIS – 2007. Moyenne mesurée par rapport à la moyenne attendue - Résultat en NO₂ pour un changement de concentration en NO toutes les 25 secondes :

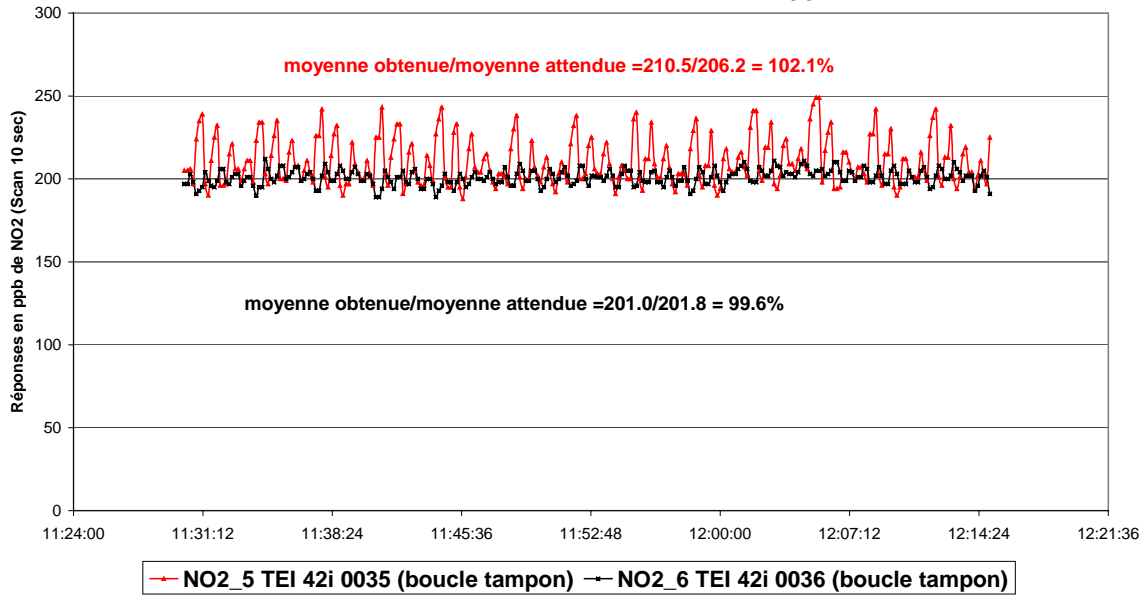
**NO2_1 AC32M 0542 et NO2_2 AC32M 0543
Variation du NO avec des créneaux de concentrations
toutes les 25 secondes entre 0 et 750 ppb**



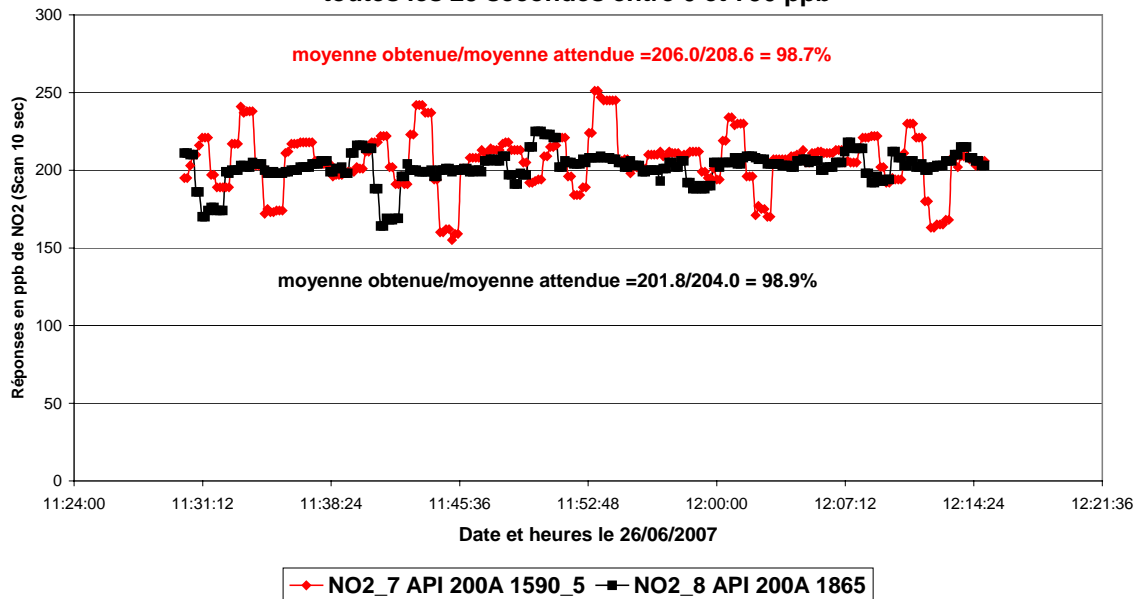
**NO2-1 TEI 42i MCE 15313 (boucle tampon) et 42C MCE 15311
Variation du NO avec des créneaux de concentrations
toutes les 25 secondes entre 0 et 750 ppb**



NO2-5 TEI 42i 0035 (boucle tampon) et NO2_6 TEI 42i 0036 (boucle tampon)
Variation du NO avec des créneaux de concentrations
toutes les 25 secondes entre 0 et 750 ppb

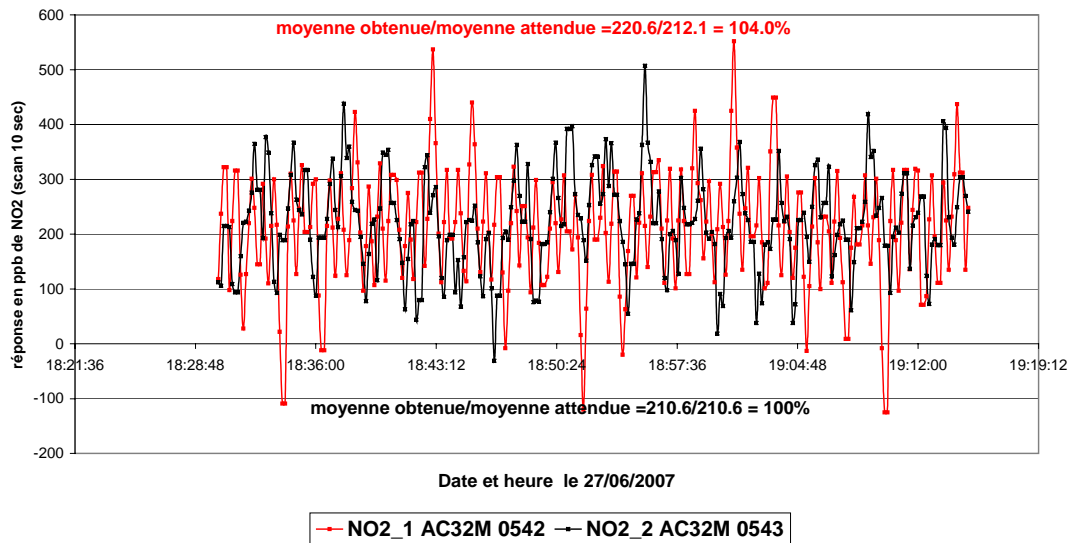


NO2-7 API 200A 1590_5 et API 200A 1865
Variation du NO avec des créneaux de concentrations
toutes les 25 secondes entre 0 et 750 ppb

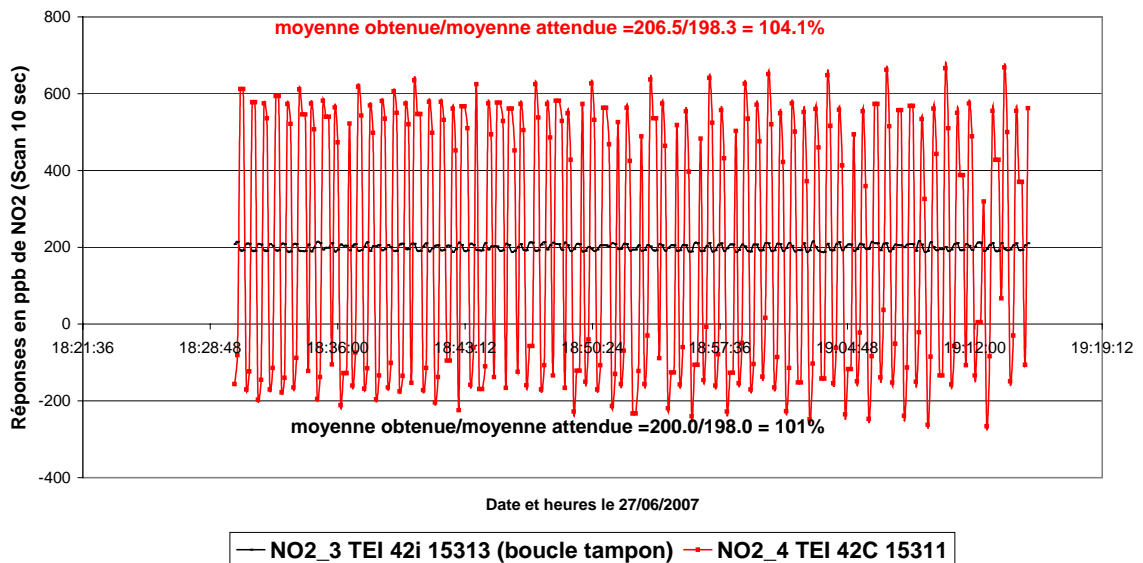


Annexe n° 5—Tests effectués à l'INERIS – 2007. Moyenne mesurée par rapport à la moyenne attendue - Résultat en NO₂ pour un changement de concentration en NO toutes les 20 secondes :

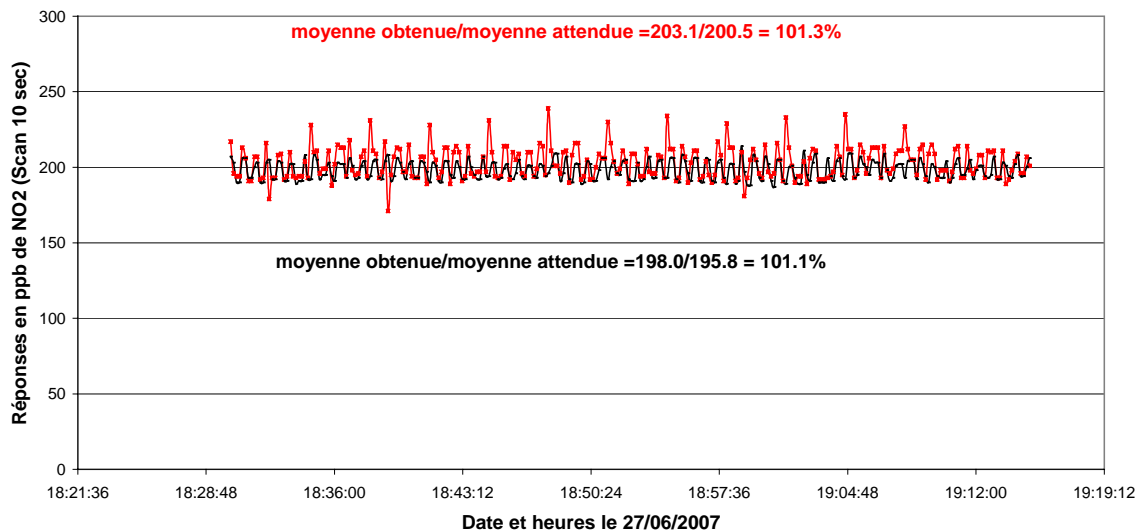
NO2_1 AC32M 0542 et NO2_2 AC32M 0543
Variation du NO avec des créneaux de concentrations
toutes les 20 secondes entre 0 et 750 ppb



NO2-1 TEI 42i MCE 15313 (boucle tampon) et 42C MCE 15311
Variation du NO avec des créneaux de concentrations
toutes les 20 secondes entre 0 et 750 ppb

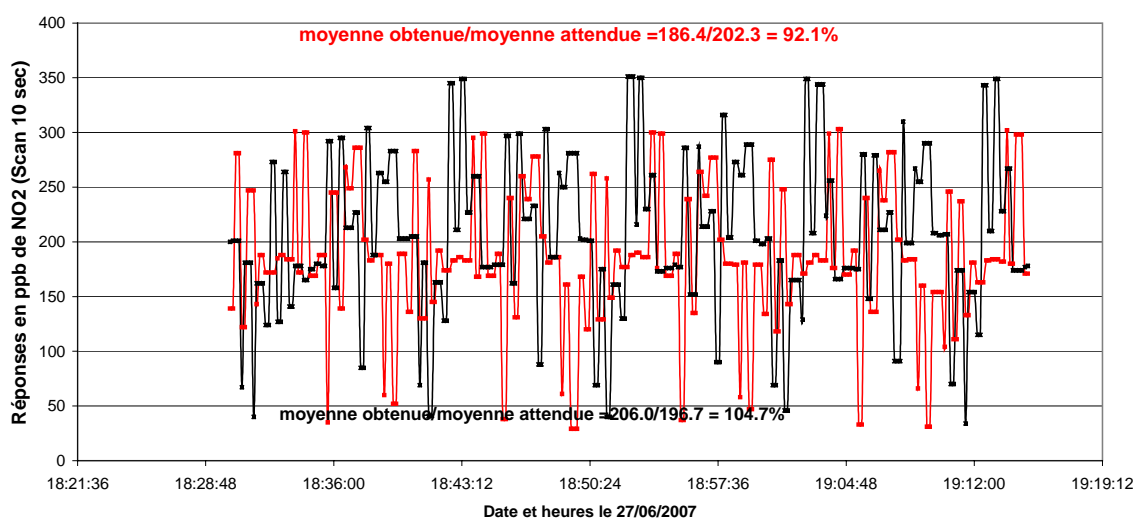


NO2-5 TEI 42i 0035 (boucle tampon) et NO2_6 TEI 42i 0036 (boucle tampon)
variation du NO avec des créneaux de concentrations
toutes les 20 secondes entre 0 et 750 ppb



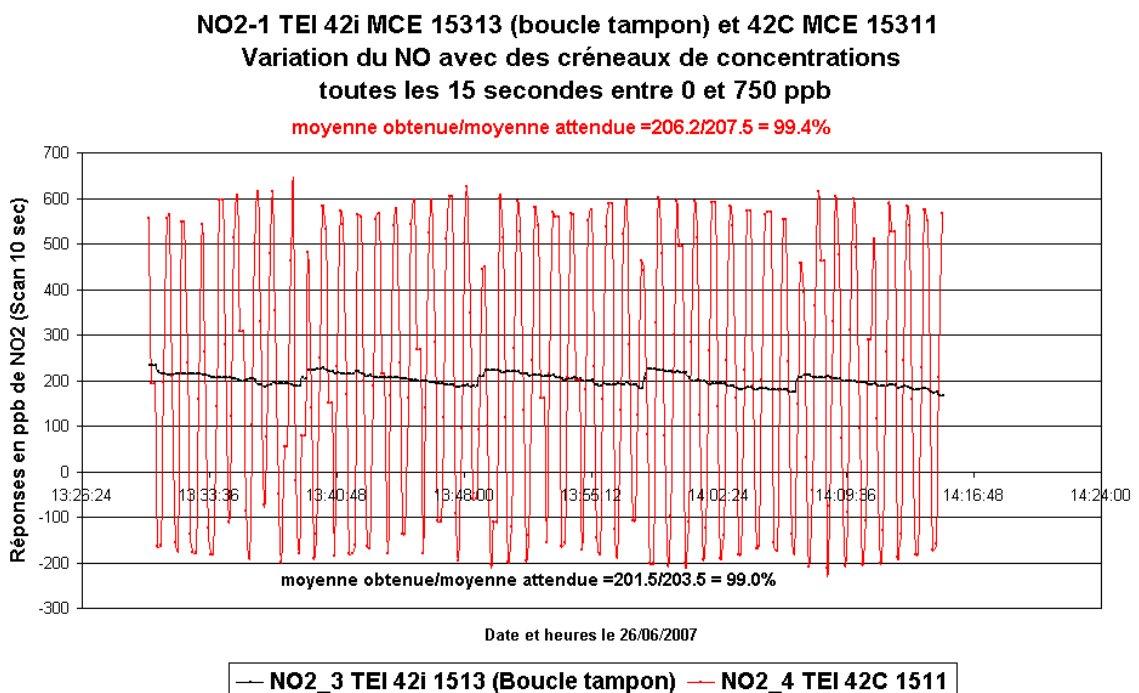
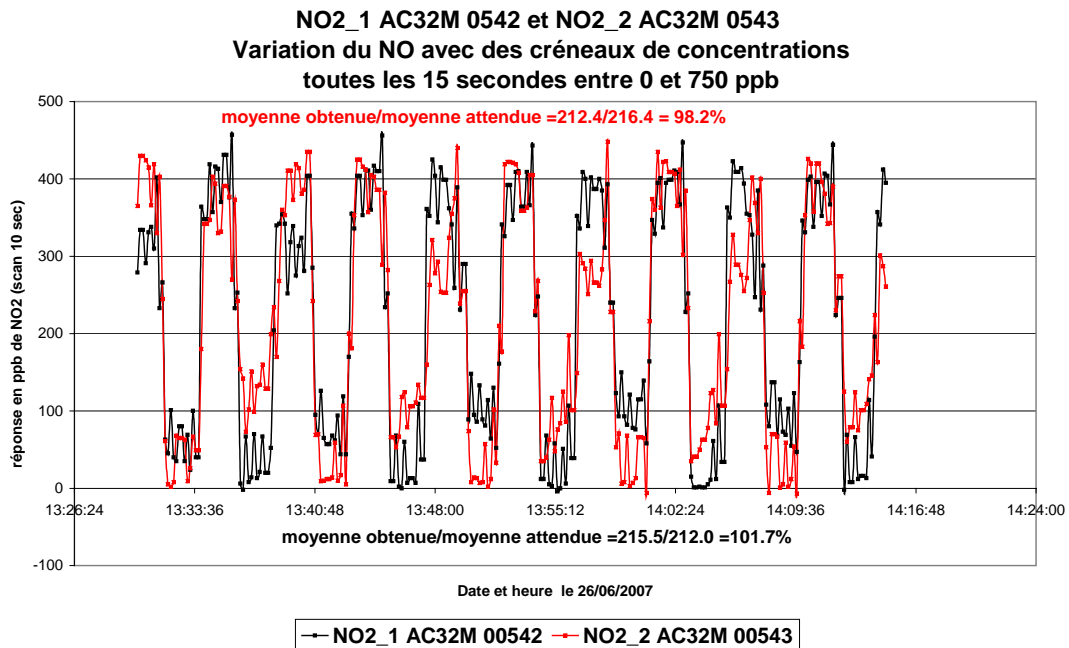
— NO2_5 TEI 42i 0035 (boucle tampon) — NO2_6 TEI 42i 0036 (boucle tampon)

NO2-7 API 200A 1590_5 et API 200A 1865
Variation du NO avec des créneaux de concentrations
toutes les 20 secondes entre 0 et 750 ppb

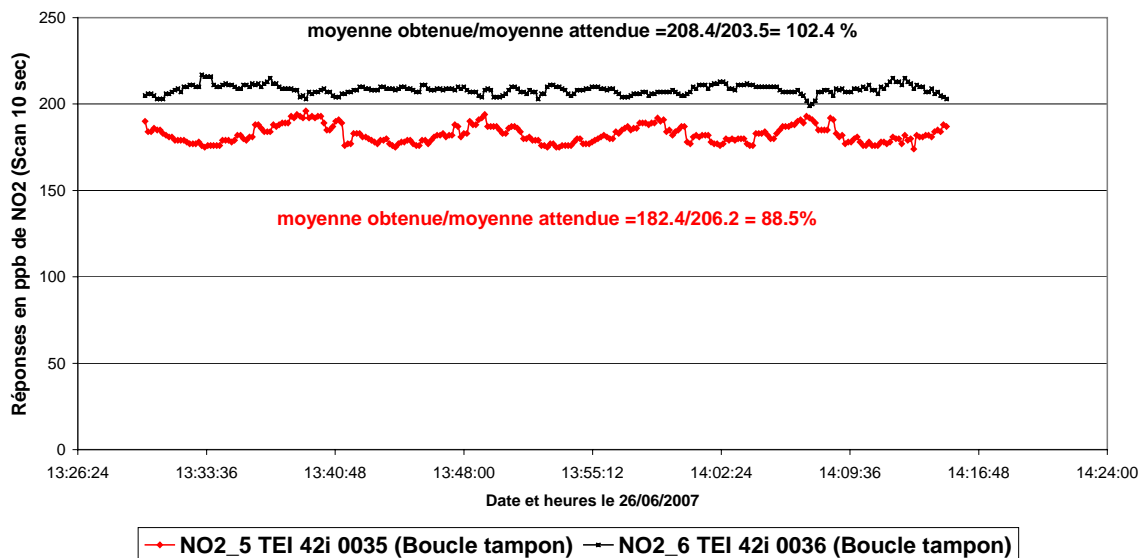


— NO2_7 API 200A 1590_5 — NO2_8 API 200A 1865

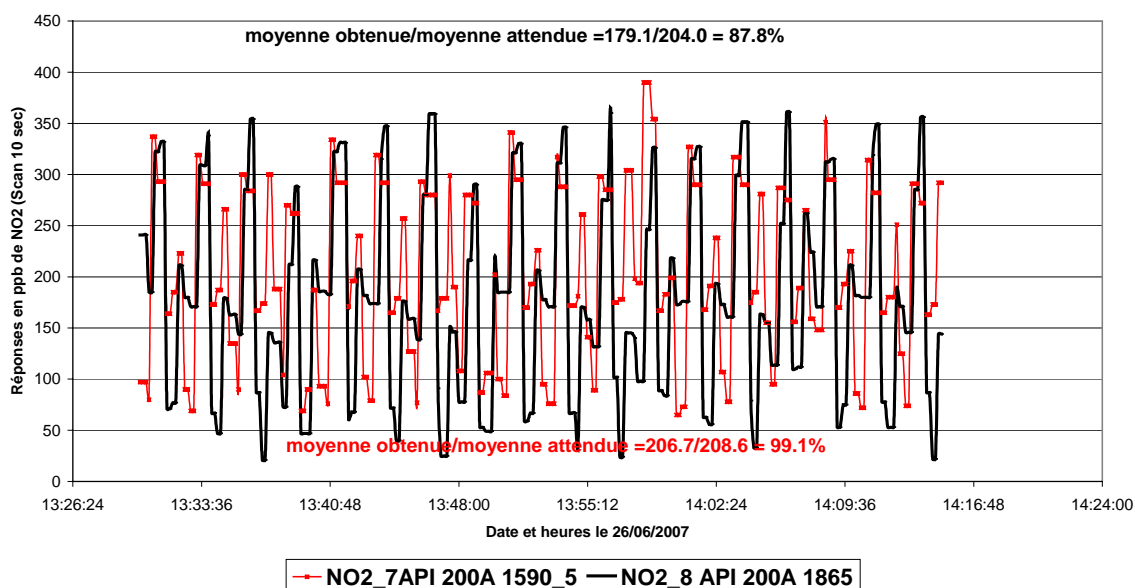
Annexe n° 6—Tests effectués à l'INERIS – 2007. Moyenne mesurée par rapport à la moyenne attendue - Résultat en NO₂ pour un changement de concentration en NO toutes les 15 secondes :



NO2-5 TEI 42i 0035 (boucle tampon) et NO2_6 TEI 42i 0036 (boucle tampon)
Variation du NO avec des créneaux de concentrations
toutes les 15 secondes entre 0 et 750 ppb

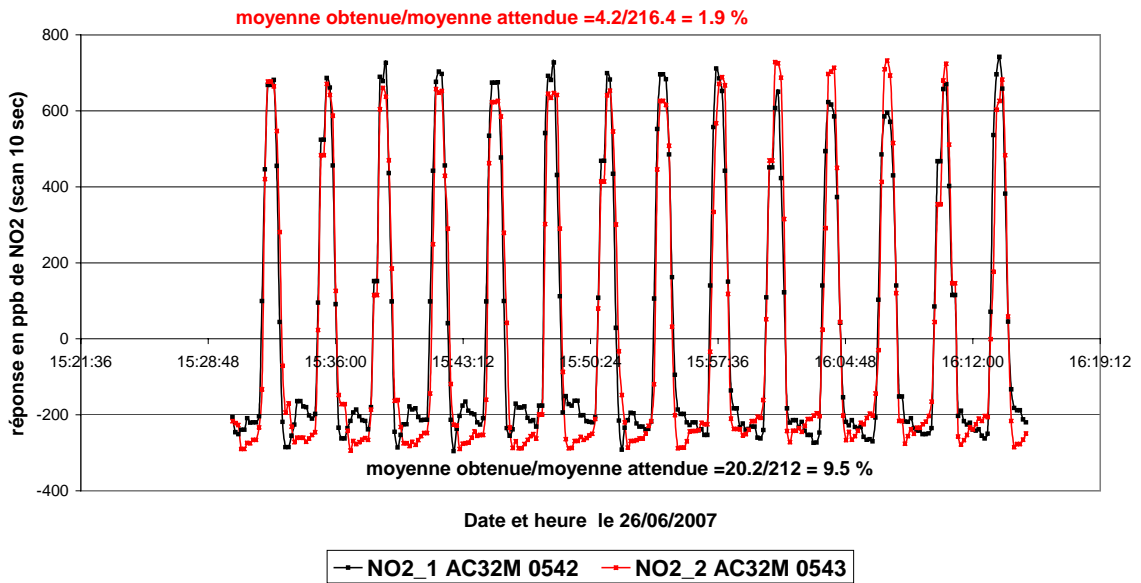


NO2-7 API 200A 1590_5 et API 200A 1865
Variation du NO avec des créneaux de concentrations
toutes les 15 secondes entre 0 et 750 ppb

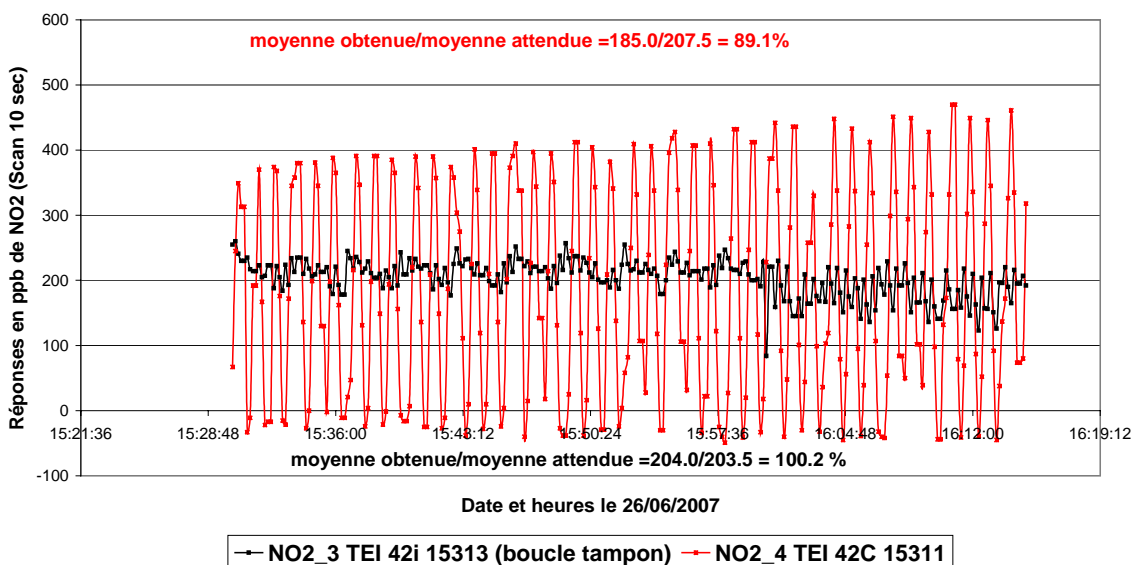


Annexe n° 7–Tests effectués à l’INERIS – 2007. Moyenne mesurée par rapport à la moyenne attendue - Résultat en NO₂ pour un changement de concentration en NO toutes les 05 secondes :

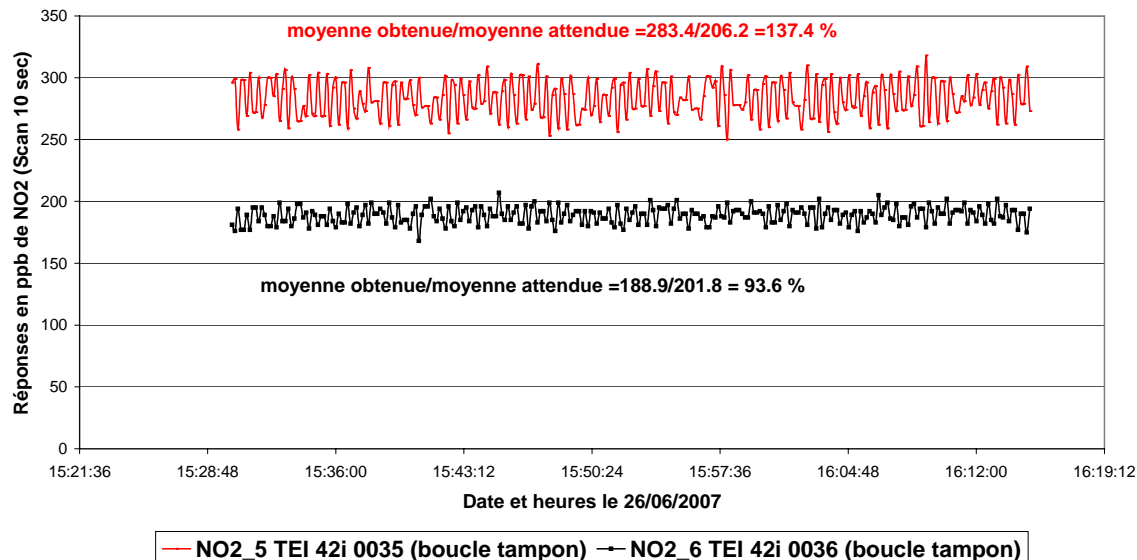
NO2_1 AC32M 0542 et NO2_2 AC32M 0543
Variation du NO avec des créneaux de concentrations
toutes les 05 secondes entre 0 et 750 ppb



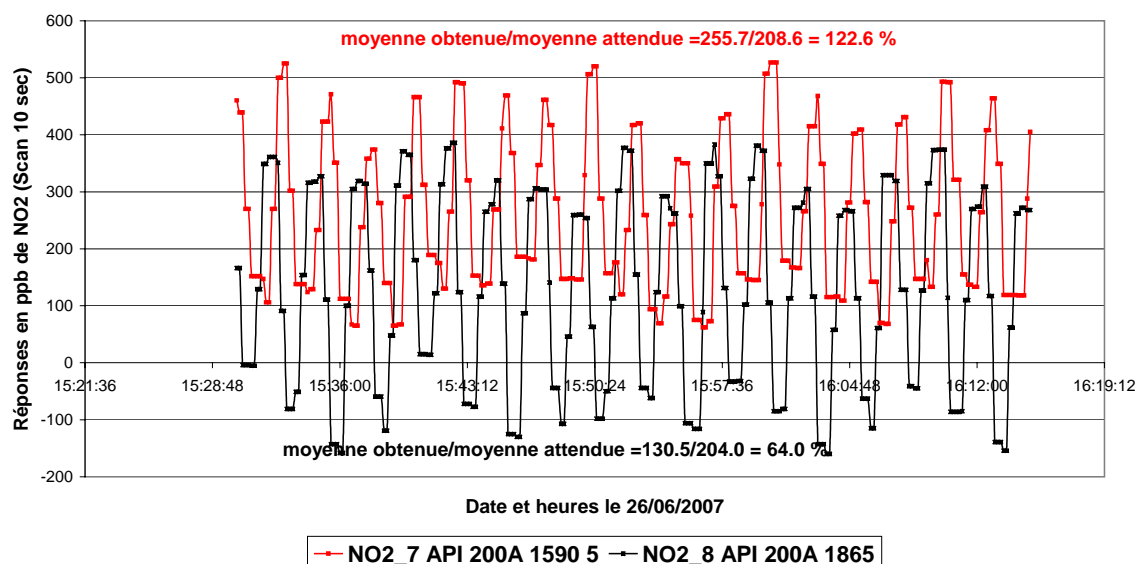
NO2-1 TEI 42i MCE 15313 (boucle tampon) et 42C MCE 15311
Variation du NO avec des créneaux de concentrations
toutes les 05 secondes entre 0 et 750 ppb



NO2-5 TEI 42i 0035 (boucle tampon) et NO2_6 TEI 42i 0036 (boucle tampon)
Variation du NO avec des créneaux de concentrations
toutes les 05 secondes entre 0 et 750 ppb

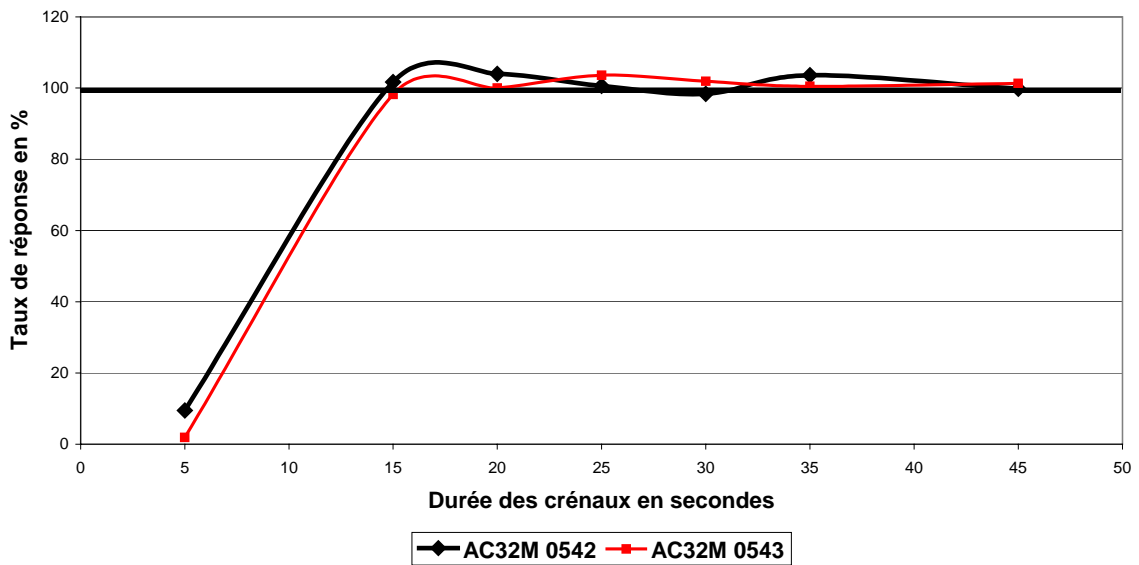


NO2-7 API 200A 1590_5 et API 200A 1865
Variation du NO avec des créneaux de concentrations
toutes les 05 secondes entre 0 et 750 ppb

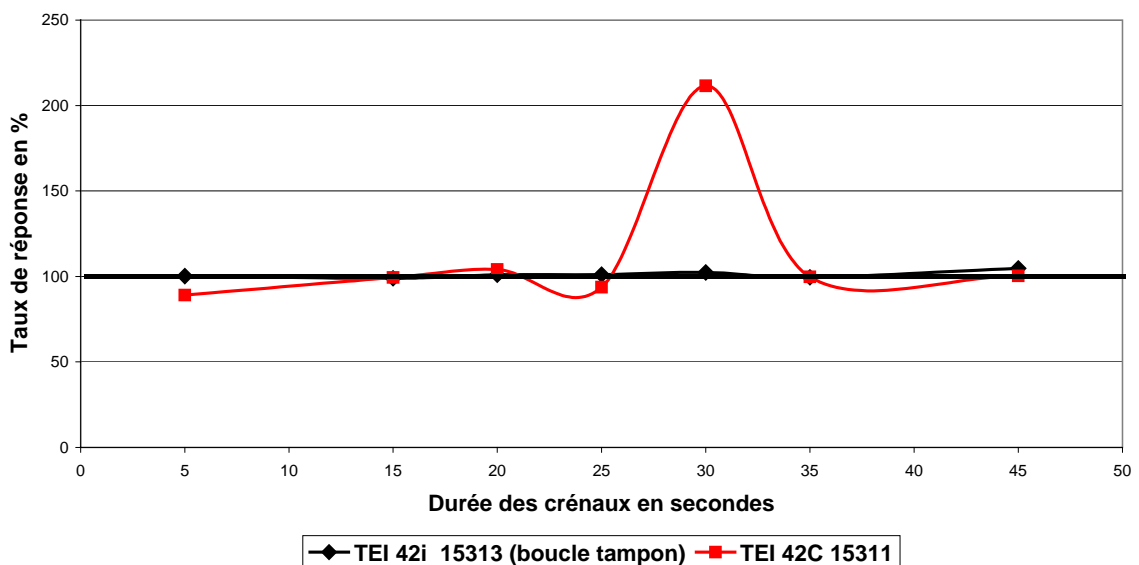


Annexe n° 8—Tests effectués à l'INERIS – 2007. Moyenne mesurée par rapport à la moyenne attendue – Bilan des résultats par doublons de modèles d'appareils :

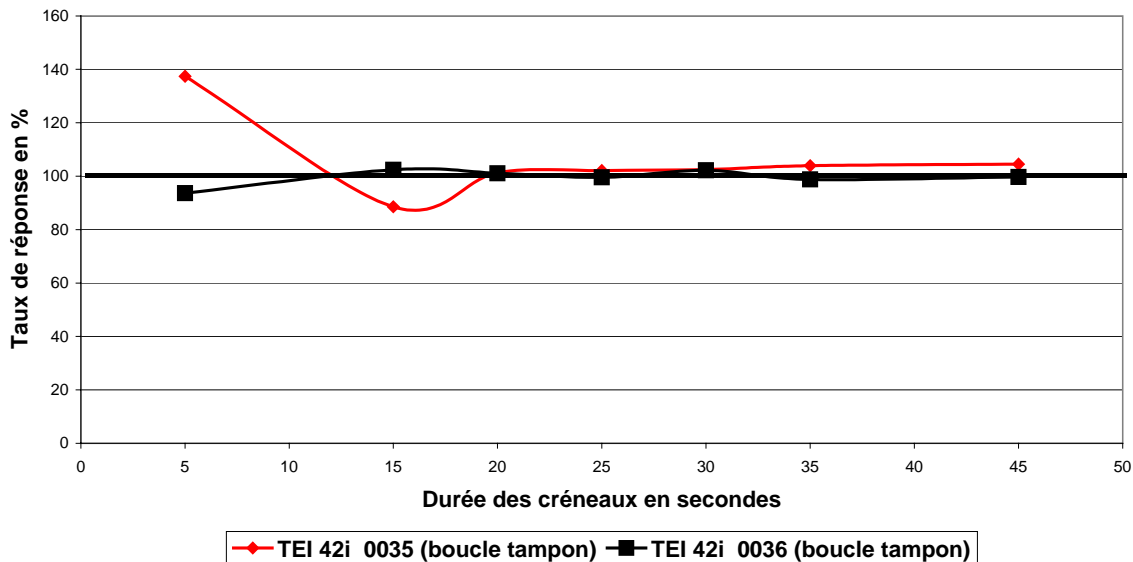
**taux de réponse des appareils
% entre moyenne observée/moyenne attendue
selon la durée des créneaux en secondes**



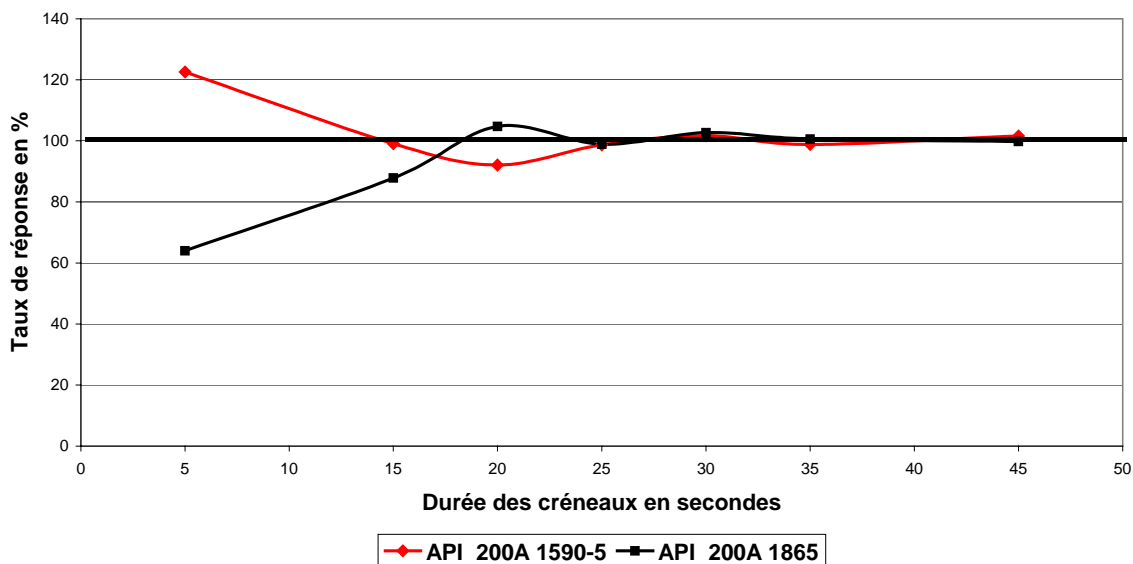
**taux de réponse des appareils
% entre moyenne observée/moyenne attendue
selon la durée des créneaux en secondes**



taux de réponse des appareils avec boucle de retard
% entre moyenne observée/moyenne attendue
selon la durée des créneaux en secondes



taux de réponse des appareils
% entre moyenne observée/moyenne attendue
selon la durée des créneaux en secondes



Annexe n° 9– Description donnée par le constructeur de la boucle de retard équipant l'appareil TEI 42i et schéma explicatif.

Boucle de Synchronisation

La sous-estimation et la sur-estimation des valeurs NO_2 résultent de ce que les échantillons sont, sur les cycles NO et NOx, prélevés à des instants différents. Ils peuvent donc avoir des compositions différentes.

Le Modèle 42i peut être équipé, en option, d'un dispositif de boucle de retard. Ce dispositif permet de « stocker », sur le circuit NOx, un volume d'échantillon. La composition mesurée sur les deux circuits est alors identique.

L'air ambiant à analyser entre dans l'analyseur 42i via un filtre particules en Téflon® puis un capillaire de régulation de débit. Il est ensuite réparti entre un circuit NO et un circuit NOx. Dans le circuit NO l'échantillon est dirigé vers le commun d'une électrovanne trois voies. Il est ensuite dirigé, via un raccord en Té, soit directement vers la chambre de réaction, soit vers la ligne de sortie de la chambre de réaction, en amont de la pompe de circulation.

Dans le circuit NOx l'échantillon est dirigé vers le commun d'une seconde électrovanne trois voies après avoir traversé le convertisseur au molybdène et un volume tampon. L'échantillon "retardé" est ensuite dirigé de manière identique au canal NO.

Les deux canaux fonctionnent en déphasage à "180°", c'est à dire que lorsque l'instrument mesure le NO, l'échantillon NOx est en phase de by-pass. Lorsque l'instrument mesure le NOx, l'échantillon NO est en phase de by-pass. Les électrovannes commutent toutes les cinq secondes et le volume tampon a été calculé de manière à ce que ce soit le même échantillon qui est successivement mesuré en mode NO et en mode NOx. En d'autres termes, toute erreur positive ou négative dans le signal NO_2 (déterminé par la différence entre les lectures NO et NOx) est pratiquement éliminée - spécialement dans les situations de dynamique élevée des concentrations en NO et NO_2 , telles que dans les environnements urbains à forte circulation routière.

Le modèle 42i stocke le signal NO obtenu pendant la première moitié du cycle des électrovannes, ainsi que le signal NOx obtenu pendant la seconde moitié du cycle de ces mêmes électrovannes. Il calcule et rafraîchit les signaux NO, NO_2 et NOx toutes les 10 secondes. Les périodes de moyennage en boucle* disponibles vont de 10 à 300 secondes.

*Il convient de distinguer les périodes de moyennage en boucles des moyennes disponibles, 1 à 60 minutes, stockées dans l'analyseur et disponibles via la sortie RS232. Les périodes de moyennage en boucle consistent à rafraîchir, toutes les 10 secondes, une valeur moyennée entre 10 et 300 secondes en remplaçant la première valeur prise en compte dans cette moyenne par la dernière valeur apparue.

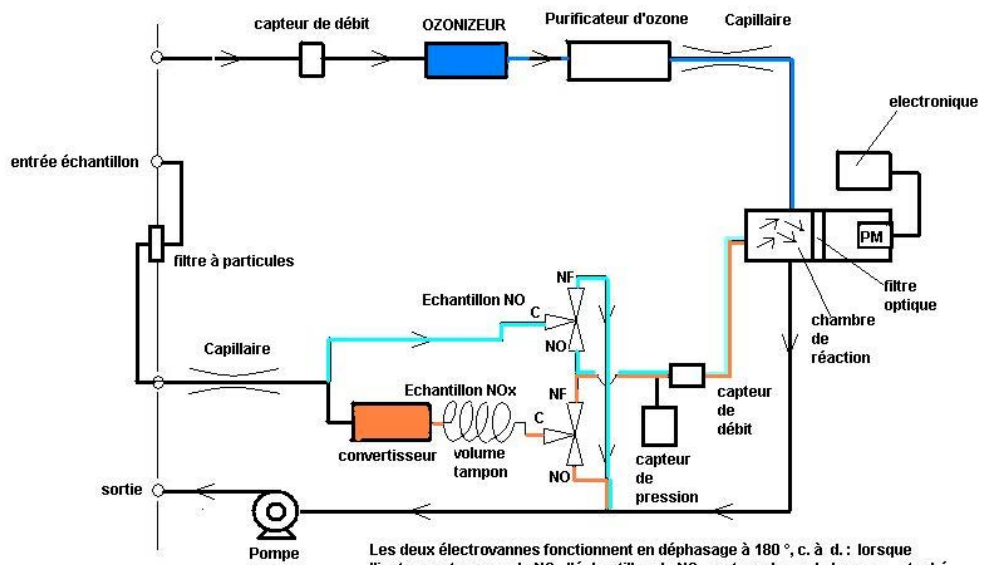


Schéma de la boucle de synchronisation option sur le modèle 42i TEI

Annexe n° 10 : Fiche descriptive de l'étude

THEME GENERAL : METROLOGIE – ETUDE DES PERFORMANCES DES APPAREILS DE MESURE

Etude des appareils de mesure automatiques

Objectif

L'objectif de cette étude est de poursuivre les travaux relatifs à l'évaluation des instruments de mesure de polluants atmosphériques, afin de permettre aux utilisateurs d'analyseurs automatiques de disposer des éléments nécessaires pour assurer et optimiser la qualité des mesures, et de s'assurer que les appareils répondent aux exigences des Directives en matière d'incertitude au niveau de la valeur limite.

Ceci implique de connaître :

- les caractéristiques de performances des appareils
- l'influence du niveau de concentration ou du niveau d'interférents sur la valeur de ces caractéristiques
- l'éventuelle dérive dans le temps de ces caractéristiques.

Contexte et travaux antérieurs

- **Variation des caractéristiques de performance des analyseurs en fonction de la concentration** (opération différée en 2006)

Les procédures normatives d'évaluation des analyseurs prévoient d'effectuer les tests à deux niveaux de concentration en mesurande (excepté le test de linéarité) : à zéro et en un point en sensibilité, et dans le cas de la détermination de l'influence des interférents, à une concentration en interférent.

Or les budgets d'incertitude doivent être établis pour des niveaux de concentration en mesurande et en interférents qui ne sont pas forcément ceux appliqués lors de l'évaluation.

L'objectif de l'étude est donc de vérifier si les tests de performance des analyseurs à 2 niveaux de concentration en mesurande sont suffisants pour l'établissement des budgets d'incertitude, et si les valeurs peuvent être extrapolées à des concentrations différentes, et dans quelles limites (en termes de valeur de la caractéristique de performance et de ratio concentration de test/concentration d'extrapolation).

La question se pose notamment pour l'incertitude au niveau de la valeur limite annuelle, qui risque d'être majorée en utilisant les valeurs de caractéristiques de performance obtenues à partir de tests qui sont effectués sur la valeur limite horaire (le test d'influence des interférents, par exemple).

- **Amélioration de la réponse des analyseurs de NO₂ en situation de proximité**

Les études menées en 2004 et 2005 sur les 3 régimes transitoires des analyseurs d'oxydes d'azote", en collaboration avec des AASQA ont mis en évidence des écarts de réponse en NO₂ des analyseurs d'oxydes d'azote par chimiluminescence, notamment pour ceux ayant un fonctionnement "cyclique" (induisant un décalage dans le temps de la mesure de NO_x et de NO), lors de variations rapides de concentration (site de proximité). Cela pose notamment un problème en matière de surveillance du NO₂ au niveau des valeurs limites, la Directive 1999/30/CE imposant un nombre limité de dépassement des seuils.

Suite à des échanges avec les constructeurs sur l'optimisation du paramétrage des analyseurs pour ce type de site, et sur les évolutions techniques possibles, il a été prévu en 2006 de tester le comportement d'analyseurs de nouvelle génération.

Si des écarts sont toujours constatés, les constructeurs devront s'engager à apporter des modifications (il semblerait que ce soit déjà le cas sur un modèle testé par une AASQA), et il conviendra en 2007 de valider ces modifications.

L'étude sera donc à conduire si des modifications sont apportées, dans les prochains mois, sur les analyseurs par les constructeurs pour corriger les écarts de mesure en NO₂ ; ou en 2008, dans le cas contraire.

- **Evolution dans le temps des performances des analyseurs**

Les évaluations d'analyseurs effectuées dans le cadre des travaux du LCSQA ont montré que certaines caractéristiques de performance des analyseurs ont un impact significatif sur la justesse de la mesure et sur l'incertitude associée aux résultats de mesurage. C'est le cas de la sensibilité aux paramètres d'influence (en particulier température ambiante et interférents).

Or, comme présenté lors du séminaire du 13 octobre 2005 dans le cadre de l'étude "harmonisation des contrôles des analyseurs", compte tenu des moyens nécessaires pour mettre en œuvre ces tests, ceux-ci ne sont pas réalisables à un coût acceptable, par les AASQA (ou pas de façon régulière).

Ils sont déterminés lors de la mise en œuvre d'essais d'approbation de type, mais il conviendrait de vérifier que ces caractéristiques ne se dégradent pas dans le temps, risquant de conduire à des erreurs de mesure et à une augmentation de l'incertitude au-delà du seuil admissible.

Pour cela, un suivi dans le temps de ces caractéristiques est à effectuer sur des analyseurs fonctionnant en station (étude à mener en collaboration avec des AASQA), afin d'évaluer les dérives des coefficients de sensibilité et leur impact sur les écarts et sur l'incertitude de mesure. Ces résultats permettront, également, de définir si ces paramètres peuvent constituer des indicateurs de renouvellement des appareils.

Travaux proposés pour 2007

- **Variation des caractéristiques de performance des analyseurs en fonction de la concentration**

Les travaux proposés en 2007 consistent à déterminer si les caractéristiques de performance d'un analyseur peuvent être extrapolées lors de l'établissement d'un budget d'incertitudes à des niveaux de concentration en mesurande et en interférents différents de ceux appliqués lors de l'évaluation de l'appareil, et de proposer des règles d'extrapolation.

Les caractéristiques de performance prises en compte dans les budgets d'incertitude à différentes concentrations en mesurande (concentrations de la gamme d'approbation de type définie dans les normes et en dehors de cette gamme) seront testées : répétabilité, dérive, sensibilité aux paramètres d'influence et sensibilité aux interférents.

Les essais seront effectués en 2007, pour les analyseurs d'O₃ et en 2008 pour les analyseurs de NO_x. Pour chaque polluant, deux modèles d'analyseurs et deux analyseurs par modèle seront testés.

- **Amélioration de la réponse des analyseurs de NO₂ en situation de proximité**

Suite aux écarts de réponse des analyseurs de NO₂ constatés lors des essais réalisés en 2006 – sur-estimation ou sous-estimation de la concentration en NO₂ liée au décalage dans le temps de la mesure en NO_x et en NO – , si les constructeurs d'analyseurs s'engagent à apporter des modifications aux appareils pour corriger cet artefact, le but des travaux en 2007 sera de réaliser des essais des appareils modifiés afin de valider l'amélioration apportée.

Les essais consisteront à **observer les réponses des analyseurs modifiés lors d'injections de mélanges gazeux avec des fluctuations rapides en NO et NO₂** pour lesquelles les concentrations en NO, NO₂ et NO_x seront maîtrisées et couvriront les gammes de concentration susceptibles d'être rencontrées en site de proximité. Les essais seront réalisés sur 2 appareils de même modèle.

- **Evolution dans le temps des performances des analyseurs**

Afin de déterminer si les facteurs de sensibilité aux interférents et aux paramètres d'influence évoluent dans le temps et peuvent conduire à des écarts de mesure ainsi qu'à un dépassement du seuil d'incertitude maximum fixé dans les Directives, il convient de suivre l'évolution de ces caractéristiques de performances sur des appareils pendant plusieurs années.

Pour ce faire il est proposé de **réaliser des tests sur une durée de 3 ans, sur plusieurs modèles d'analyseurs d'âges différents, mesurant l'ozone et les oxydes d'azote** :

- Analyseurs en station depuis 5 ans pour disposer des valeurs des caractéristiques entre 5 et 7 ans
- Analyseurs en station depuis 8 ans pour disposer des valeurs des caractéristiques entre 8 et 10 ans

Compte tenu des priorités de travail du LCSQA, le programme initialement prévu pour l'exercice 2007 débutera en 2007 et se poursuivra en 2008.