



Evaluation d'un analyseur de NO/NOx par chimiluminescence

THERMOENVIRONMENTAL/MEGATEC 42C

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Convention 31/2001

Y.GODET

*Unité Qualité de l'Air
Direction des Risques Chroniques*

Octobre 2003

Evaluation d'un analyseur de NO/NOx par chimiluminescence

THERMOENVIRONMENTAL/MEGATEC 42C

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Convention 31/2001

OCTOBRE 2003

Y. GODET – B. TRIART

Ce document comporte 96 pages (hors couverture)

Pour la mission et la désignation des Responsables, voir [PR-0017-AB](#) (en vigueur au 29/09/03 16:52).

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Yves GODET	Jean POULLEAU	Martine RAMEL
Qualité	Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Coordination LCSQA INERIS
Visa			

TABLE DES MATIERES

1. RÉSUMÉ	5
2. INTRODUCTION	9
3. PRINCIPE DE MESURE ET DESCRIPTION DE L'APPAREIL	10
3.1 Rappel	10
3.2 Description de l'appareil	10
4. DESCRIPTION DU BANC D'ESSAI EN LABORATOIRE	13
4.1 Description du banc d'essai pour les tests en laboratoire	13
4.2 Caractéristique de répétabilité de la génération des gaz d'essai	15
4.3 Conditions d'environnement pendant les essais	16
5. ESSAIS MÉTROLOGIQUES	17
5.1 Configuration de l'analyseur 42C pendant les essais	17
5.2 Temps de réponse	17
5.3 Répétabilité	19
5.4 Ecart de linéarité	20
5.5 Dérive à court terme	21
5.6 Influence de la pression atmosphérique	21
5.7 Influence de la température du gaz prélevé	22
5.8 Influence de la température de l'air environnant	22
5.9 Influence de la tension d'alimentation électrique	24
5.10 Influence des interférents	25
5.11 Essai de moyennage	31
5.12 Différence entre le port de prélèvement et le port de calibrage	32
5.13 Efficacité du convertisseur	32
5.14 Augmentation de la concentration de NO ₂ due au temps de résidence dans l'appareil	32
5.15 Dérive à long terme	33
5.16 reproductibilité dans les conditions de site	34
5.17 Période de fonctionnement sans intervention entre deux réglages	36
5.18 Disponibilité de l'analyseur, fiabilité	38

6. CALCUL DE L'INCERTITUDE	39
6.1 Calcul de l'incertitude en prenant en compte les résultats d'essais en laboratoire	39
6.2 Calcul de l'incertitude en prenant en compte les résultats d'essais en laboratoire et sur site	41
7. RÉPONSE DU CONSTRUCTEUR.....	41
8. LISTE DES ANNEXES	1
ANNEXE A PROCÉDURES D'ESSAIS EN LABORATOIRE	2
A.1 Conditions générales d'essai	2
A.2 Temps de réponse.....	2
A.3 Répétabilité	4
A.4 Ecart de linéarité	5
A.5 Dérive à court terme.....	6
A.6 Coefficient de sensibilité à la pression du gaz prélevé	7
A.7 Coefficient de sensibilité à la température du gaz prélevé.....	7
A.8 Coefficient de sensibilité à la température de l'air environnant	8
A.9 Coefficient de sensibilité à la tension électrique.....	9
A.10 Interférents	10
A.11 Essai de moyennage	12
A.12 Différence entre le port de prélèvement et le port de calibrage	13
A.13 Essais sur site	14
ANNEXE B RÉSULTATS DES ESSAIS EN LABORATOIRE ET SUR SITE	17
B.1 Temps de réponse.....	17
B.2 Répétabilité	20
B.3 Ecart de linéarité	21
B.4 Dérive à court terme.....	22
B.5 Influence de la pression atmosphérique	22
Courbe du NO f(pression) pour l'appareil 42C N°373	23
B.6 Influence de la température de l'air environnant	23
Courbe du NO f(température 35°C et 15°C) pour l'appareil 42C N°373	25
B.7 Influence de la tension d'alimentation électrique	26
B.8 Influence de la vapeur d'eau	28
B.9 Influence du dioxyde de carbone CO ₂	28

B.10	Influence de l’ozone O ₃	29
B.11	Influence de l’ammoniac NH ₃	29
B.12	Influence d’un mélange benzène/toluène.....	29
B.13	Essai de moyennage.....	30
B.14	Dérive à long terme.....	31
B.15	Reproductibilité dans les conditions de site.....	32
B.16	Période de fonctionnement sans intervention.....	35
B.17	Disponibilité de l’appareil.....	36
ANNEXE C CALCUL DE L’INCERTITUDE ÉLARGIE		37
C.1	Calcul de l’incertitude élargie.....	38
C.2	Calcul des incertitudes-types.....	40
ANNEXE D RÉSULTATS DES CALCULS D’INCERTITUDE		51
D.1	Valeurs des paramètres d’essai utilisés dans les calculs d’incertitudes.....	51
D.2	Calcul des incertitudes-types.....	52
D.3	Calcul de l’incertitude élargie dans les conditions de laboratoire.....	54
D.4	Calcul de l’incertitude élargie dans les conditions de laboratoire et de site à la limite horaire.....	54

1. RESUME

L'objet du présent rapport est de présenter les résultats de l'évaluation en laboratoire et sur site de deux analyseurs d'oxydes d'azote de marque:
MEGATEC/THERMOENVIRONMENTAL - modèle 42C.

Cette évaluation d'analyseur a été réalisée dans le cadre de travaux d'appui du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air aux Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air, et à la demande du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable.

L'évaluation a été conduite selon les procédures du projet de norme prEN 14211 de février 2003 « Qualité de l'Air Ambiant – Méthode de mesure pour la détermination de la concentration en dioxyde d'azote et monoxyde d'azote par chimiluminescence ». Outre la description de la méthode de mesurage des oxydes d'azote et de l'équipement nécessaire, le projet de norme fournit des critères de performances minimales que doit respecter le modèle d'analyseur pour un certain nombre de caractéristiques.

Les valeurs réelles des caractéristiques métrologiques d'un modèle d'analyseur doivent donc être déterminées au cours d'une évaluation appelée « approbation de type » qui comprend des essais en laboratoire sur un analyseur et des essais sur site pendant trois mois sur deux analyseurs échantillonnant l'air au même point et placés dans les mêmes conditions de fonctionnement. Le projet de norme décrit la procédure d'essai à appliquer pour la détermination de chacune des caractéristiques de performance.

L'approbation de type comprend également deux étapes de calcul de l'incertitude élargie par combinaison des incertitudes-types associées aux caractéristiques de performance de l'analyseur. Le calcul est basé, dans un premier temps, sur les résultats des essais en laboratoire ; les résultats des caractéristiques de performances déterminées par l'essai sur site sont pris en compte dans un second temps, dans la deuxième étape de calcul. Dans les deux cas, la valeur de l'incertitude élargie obtenue est comparée au critère d'incertitude maximale donné pour le dioxyde d'azote dans la Directive 1999/30/CE (« relative à la fixation de valeurs limites pour l'anhydride sulfureux, le dioxyde d'azote et les oxydes d'azote, les particules et le plomb dans l'air ambiant »), à savoir 15 % au niveau de la valeur limite horaire.

Le présent rapport présente :

- les résultats des essais en laboratoire et sur site,
- le calcul de l'incertitude élargie prenant en compte les caractéristiques métrologiques testées en laboratoire, et le calcul d'incertitude prenant en compte à la fois les caractéristiques testées en laboratoire et celles déterminées lors de l'essai sur site.

Le tableau 1 page suivante récapitule :

- les caractéristiques de performances qui doivent être testées en laboratoire et sur site et les critères de performances à respecter,
- les résultats des essais en laboratoire effectués avec l'analyseur n°373,
- les résultats des essais sur site effectués avec les analyseurs n° 373 et 382.

Tableau 1 : Caractéristiques de performances évaluées : modèle 42C

Caractéristiques de performance	Critère de performance	Résultat de l'essai	Conformité (1)
CARACTERISTIQUES TESTEES EN LABORATOIRE (2)			
Temps de réponse à la montée	≤ 180 s	Voie NO : 55 s	O
		Voie NO ₂ : 56 s	O
Temps de réponse à la descente	≤ 180 s	Voie NO : 54 s	O
		Voie NO ₂ : 54 s	O
Différence relative entre temps de réponse à la montée et temps de réponse à la descente	≤ 10 %	Voie NO : 8 s :2 %	O
		Voie NO ₂ : 6 s :4 %	O
Répétabilité au zéro	≤ 1 ppb	0.01 ppb	O
Répétabilité en concentration	≤ 3 ppb	0.48 ppb au niveau de la VLH (3)	O
Ecart de linéarité au zéro de C.	≤ 2 ppb	0.12 ppb	O
Ecart de linéarité en concentration (résidu maximal calculé à partir de la fonction de régression linéaire)	≤ 5 % de la valeur mesurée	- 1.79 % à un niveau de 376 ppb	O
Dérive à court terme au zéro	≤ 2 ppb sur 12 h	0.01 ppb/12h	O
Dérive à court terme en concentration	≤ 6 ppb sur 12 h	0.49 ppb/12 h 90% de E. de C. (4)	O
Coefficient de sensibilité à la pression	≤ 1 % de la valeur mesurée/kPa	0.5 %/kPa à 80% de de E. de C. (4)	O
Coefficient de sensibilité à la température de l'air environnant	≤ 0.5 ppb/K	- 3.63 ppb/°K à 70-80% de E. de C. (4)	N
Coefficient de sensibilité à la température de l'échantillon	≤ 0.5 ppb/K	Non effectué	
Coefficient de sensibilité à la tension électrique	≤ 0.3 ppb/V	- 0.24 ppb/V à 90% de E. de C. (4)	O
Interfèrent H ₂ O, humidité relative : 50 % à 293 K et 101.3 kPa (ou 7g eau /kg d'air sec)	≤ 5 ppb	à la VLH : - 7.0 ppb	N
Interfèrent CO ₂ , à la concentration de 510 ppm	≤ 5 ppb	à la VLH : 0.027 ppb	O
Interfèrent O ₃ , à la concentration de 100 ppb	≤ 2 ppb		N

Caractéristiques de performance	Critère de performance	Résultat de l'essai	Conformité
Interfèrent NH_3 , à la concentration de 226 ppb	≤ 5 ppb	à la VLH :-0.09 ppb	O
Interfèrent benzène et toluène , à la concentration de 8.3 ppb pour chaque composé	≤ 5 ppb	à la VLH :-0.03 ppb	O
Erreur de moyennage NO ₂ : 70 et 90 % de VLH NO : 95% de E. de C. ⁽⁴⁾	≤ 7 % de la valeur mesurée	0.89 %	O
Différence entre port de prélèvement et port de calibrage	≤ 1.0 %	Non effectué	
Efficacité du convertisseur	$> 98\%$	99.2 %	O
CARACTERISTIQUES TESTEES SUR SITE			
Dérive à long terme de zéro	≤ 5 ppb	+ 0.67 ppb	O
Dérive à long terme en concentration	≤ 5 % de la PE	+ 2.76 %/3mois	O
Reproductibilité ⁽⁷⁾ dans les conditions du site sur 1709 moyennes horaires: moyenne en NO = 6.5 ppb	≤ 5 % de la valeur moyenne mesurée sur 3 mois	2.27 ppb soit 37.9 %	N
Reproductibilité ⁽⁷⁾ dans les conditions du site sur 131 moyennes horaires triées supérieures à 10 ppb: moyenne en NO = 26.8 ppb	≤ 5 % de la valeur moyenne mesurée sur 3 mois	5.8 ppb soit 21.6 %	N
Période sans intervention (réglage)	≥ 3 mois sauf si le constructeur indique une période plus courte	34 jours (dérive)	N
Disponibilité de l'analyseur	> 90 %	100 %	O
Augmentation de la concentration en NO ₂ en raison du temps de séjour dans l'analyseur	≤ 2 % de la valeur mesurée	Calcul ambigu et déjà pris en compte avec l'interférence de l'ozone	
INCERTITUDE ELARGIE AU NIVEAU DE LA VALEUR LIMITE HORAIRE			
Incertitude calculée à partir des	≤ 15 %	17.4 % ⁽⁵⁾	N

résultats d'essais en laboratoire			
Incertitude calculée à partir des résultats d'essais en laboratoire et sur site à la limite horaire	≤ 15 %	38.5 % ⁽⁶⁾	N

(1) O : oui, conforme ; N : non conforme

(2) Référence de l'analyseur testé en laboratoire : n°373

(3) : VLH : valeur limite horaire en NO₂, fixée dans la Directive 1999/30/CE du 22 avril 1999 à 200 µg/m³ soit 104.6 ppb.

(4) : E. de C. : Echelle de Certification : NO= 960 ppb ; NO₂= 262 ppb

(5) : Pour l'incertitude élargie calculée à partir des incertitudes-types associées aux caractéristiques de performance déterminées en laboratoire, les conditions de variation des paramètres d'influence ont été appliquées :

- pression atmosphérique : 98.6 kPa à 101.0 kPa
- température de l'air environnant : 15°C à 35 °C
- tension électrique d'alimentation : 207 à 240 V
- humidité de l'air à 293 K et 101.3 kPa : 1.3 à 7.3 g d'eau/kg d'air sec
- concentration en CO₂ : 0 à 510 ppm
- concentration en O₃ : 0 à 100 ppb
- concentration en NH₃ : 0 à 226 ppb
- concentration en mélange benzène/toluène : 0 à 8.3 ppb de chacun des 2 composés

(6) : Pour l'incertitude élargie calculée à partir des incertitudes-types associées aux caractéristiques de performance déterminées en laboratoire et sur site, les conditions de variation des paramètres d'influence ont été appliquées :

- pression atmosphérique : 98.6 kPa à 101.0 kPa
- température de l'air environnant : 15°C à 35 °C
- tension électrique d'alimentation : 207 à 240 V
- humidité de l'air à 293 K et 101.3 kPa : 1.3 à 7.3 g d'eau/kg d'air sec
- concentration en CO₂ : 0 à 510 ppm
- concentration en O₃ : 0 à 100 ppb
- concentration en NH₃ : 0 à 226 ppb
- concentration en mélange benzène/toluène : 0 à 8.3 ppb de chacun des 2 composés
- calcul pondéré à la limite annuelle de 20.9 ppb

(7) : il a été constaté une erreur de calcul dans la détermination de la reproductibilité : $R=t*Sr*\sqrt{2}$ et non $R=t*Sr/\sqrt{2}$ comme indiqué dans les conditions de site dans le projet de norme.

Le critère de performance porte sur la valeur relative de la reproductibilité : 5 % d'après la norme.

Il nous semble plus logique et réaliste d'appliquer le critère de performance à l'écart-type relatif obtenu dans les conditions de site et non à la reproductibilité relative.

2. INTRODUCTION

L'objet de ce rapport est de présenter les résultats de l'évaluation en laboratoire et sur site de l'analyseur d'oxydes d'azote 42C, fabriqué et commercialisé par la société THERMOENVIRONMENTAL/ MEGATEC. Il s'agit d'un analyseur de mesure de la concentration d'oxydes d'azote en air ambiant par chimiluminescence, selon le principe de la mesure cyclique du NO et du NO_x.

L'évaluation de l'analyseur a été réalisée dans le cadre de travaux d'appui du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air aux Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air, et à la demande du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable. Quatre analyseurs d'oxydes d'azote de quatre constructeurs différents ont été évalués simultanément ; cela a conduit pour certains essais pour lesquels devaient être prises en compte les spécifications du constructeur, à retenir les plus grandes parmi les spécifications des 4 modèles, notamment en ce qui concerne les **durées de moyennage** durant lesquelles les réponses instantanées des instruments seront moyennées pour construire les mesures individuelles et indépendantes.

Le modèle d'analyseur a été testé selon des procédures basées sur les modes opératoires décrits dans le projet de norme prEN 14211 de février 2003 « Qualité de l'Air Ambiant – Méthode de mesure pour la détermination de la concentration en dioxyde d'azote et monoxyde d'azote par chimiluminescence ».

Le projet de norme prévoit des essais en laboratoire, ainsi qu'une évaluation sur site pendant 3 mois. Le modèle d'analyseur testé doit respecter, pour chaque caractéristique testée, un critère de performance.

A l'issue des essais, deux calculs d'incertitude élargie de la mesure sont effectués :

- l'un par combinaison des incertitudes-types associées aux caractéristiques de performance de l'analyseur déterminées en laboratoire ;
- le second en prenant également en compte les incertitudes-types associées aux caractéristiques de performance de l'analyseur déterminées sur site (dérives et reproductibilité dans les conditions de site si cette dernière est plus forte que celle obtenue en laboratoire).

Les valeurs d'incertitudes élargies obtenues doivent être inférieures au critère d'incertitude maximale (15 %) pour la mesure de NO₂ donnée dans la Directive 1999/30/CE du 22 avril 1999 « relative à la fixation de valeurs limites pour l'anhydride sulfureux, le dioxyde d'azote et les oxydes d'azote, les particules et le plomb dans l'air ambiant ».

L'évaluation d'un analyseur conformément au projet de norme prEN 14211 (février 2003) comprend donc 4 étapes :

- Etape 1 : comparaison des résultats des essais en laboratoire aux critères de caractéristiques de performance fixés dans le projet de norme ;
- Etape 2 : calcul et comparaison de l'incertitude élargie au niveau du seuil d'alerte fixé par les prescriptions réglementaires, en combinant les incertitudes types associées aux paramètres d'influence testés en laboratoire ;
- Etape 3 : comparaison des résultats des essais sur site aux critères de caractéristiques de performance fixés dans le projet de norme ;

- Etape 4 : calcul et comparaison de l'incertitude élargie au niveau du seuil d'alerte, en combinant les incertitudes types associées aux paramètres d'influence testés en laboratoire et sur site.

Les essais se sont déroulés de mai 2002 à avril 2003.

Les essais en laboratoire ont été mis en œuvre dans le laboratoire de l'unité AIRE de l'INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques) de l'unité AIRE, à Verneuil en Halatte (60).

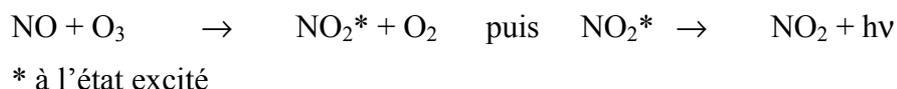
Pour les essais sur site, les analyseurs ont été mis en place dans une remorque laboratoire climatisée, sur le site de l'INERIS et non sur un site de proximité (pour des questions de sécurité du matériel).

3. PRINCIPE DE MESURE ET DESCRIPTION DE L'APPAREIL

3.1 RAPPEL

Le principe d'analyse du NO repose sur la chimiluminescence dont voici le rappel.

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



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 Photographie de l'instrument sur le banc d'essai : modèle 42C



- **Figure 1** : photographies des appareils en test dans l'enceinte climatique

Les appareils de la mesure du NO/NO₂/NO_x évalués en parallèle sur le banc d'essai à l'INERIS étaient les suivants :

- Appareil TEI/Mégatec modèle 42C n° 373
- Appareil Environnement SA Modèle AC32M n° 36

- Appareil SERES 2000G2 n° 134
- Appareil API/Envitec modèle:200A S/N n° 2253

3.2.2 Fonctionnement de l'analyseur Modèle 42C MEGATEC

Le modèle NO_x 42C est basé sur le principe de la réaction du monoxyde d'azote (NO) sur l'ozone (O₃) selon la réaction (chimiluminescence) :



L'échantillon est amené à l'analyseur par une pompe interne. Il entre dans une chambre de réaction où il est mélangé à de l'ozone produit par un générateur interne.

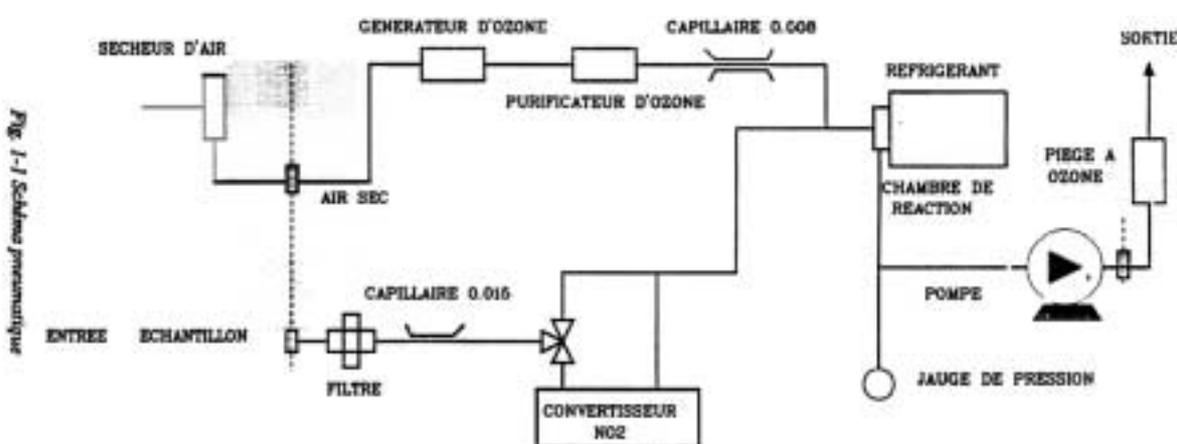
Afin de mesurer la concentration en NO_x (NO+ NO₂), le NO₂ doit être tout d'abord converti en NO avant de pouvoir être mesuré. Ceci est réalisé par un convertisseur au molybdène chauffé à 325°C environ. L'échantillon arrive dans la chambre de réaction, avec le NO initial et réagit avec l'ozone. Ceci représente la concentration en NO_x.

La concentration en NO₂ est déterminée en retranchant le signal obtenu en mode NO du signal obtenu en mode NO_x. Cette mesure est effectuée en mode cyclique.

L'analyseur 42C délivre les valeurs de concentrations en NO, NO₂, et NO_x en face avant ainsi que les valeurs de concentrations du NO, NO₂, NO_x en sorties analogiques et numériques.

3.2.3 Schémas fluidiques

Voici ci-dessous le schéma fluide de fonctionnement de l'appareil. Sur ce modèle d'instrument, les électrovannes de commutation avec l'air de zéro ou avec le mélange de gaz pour étalonnage ne sont pas installées.



3.2.4 Paramétrage de l'appareil au cours des essais

Les valeurs de paramétrage de l'appareil sont données dans le tableau 2.

Tableau 2 : paramétrage de l'analyseur

Temps d'intégration (average time)	60 secondes (épreuve du temps de réponse)
Temps d'intégration (average time)	10 secondes(pour les autres épreuves)
Echelle NO, NO _x , NO ₂ =	1000 ppb
Rendement appareil	99.2 %
NO BKG factor 17C =	6.6
NO _x BKG factor 17C =	6.7
- NO coeff 17C=	0.965
NO _x coeff 17C =	1.008
NO ₂ coeff 17C =	1.000

Le menu déroulant par branches pour les configurations et le calibrage de l'analyseur est très convivial.

4. DESCRIPTION DU BANC D'ESSAI EN LABORATOIRE

4.1 DESCRIPTION DU BANC D'ESSAI POUR LES TESTS EN LABORATOIRE

Le banc d'essai mis en œuvre pour les essais en laboratoire, est schématisé sur la figure 3 dans sa configuration de base, c'est à dire hors ajout de matériels spécifiques à certains essais (par exemple : hors générateur d'humidité spécifique au test de l'influence de la vapeur d'eau, alimentation électrique, etc...). Il comprend :

- Une enceinte thermostatique dans laquelle sont disposés en rack les 4 appareils testés ; la température ambiante est contrôlée par une sonde Pt100 ;
- Un système de génération des gaz d'essai :
 - Air de zéro : l'air du réseau est tout d'abord filtré, séché, déshuilé puis catalysé, traité au purafil et charbon actif, avant d'alimenter le générateur d'air zéro au niveau du laboratoire. Ce dernier est équipé d'un module de préfiltration retenant les traces d'huile et d'eau et les particules de diamètre supérieur à 0.1 μm , d'un module catalytique chauffé, et d'un filtre final à membrane éliminant les contaminations particulaires jusqu'à une granulométrie de 0.01 μm .
 - Gaz de calibrage en NO et en NO_x : bouteille NO = 788 ppb et NO_x = 812 ppb dans l'azote, raccordé à la chaîne nationale d'étalonnage.
 - Gaz de travail en NO : différentes concentrations sont obtenues par dilution d'une bouteille de NO à forte concentration : 140.5 ppm, appelé constituant. La dilution est réalisée avec de l'air de zéro appelé air de complément au moyen d'un système à orifices soniques : mélangeur SONIMIX LNI 3212/2106 permettant la génération de 45 mélanges d'essai dont la concentration est connue à $\pm 0.6\%$ quelles que soient les combinaisons de dilution. Les différentes concentrations qui ont été générées sont données dans le tableau 3.
 - Gaz pour la détermination du rendement du four de conversion du NO₂ en NO (four au molybdène) : il est nécessaire de mettre en place la titration en phase gazeuse 'T.P.G.', avec un gaz de raccordement à la chaîne nationale d'étalonnage : bouteille de gaz de NO raccordée au LNE, de concentration 831 ppb, et d'incertitude élargie $\pm 0.72\%$ à un intervalle de confiance de 95 % (concentration valable jusqu'au 10/04/2003). Le rendement du four est calculé selon la méthode différentielle à partir d'une source unique, ce qui élimine les erreurs systématiques.

Le banc d'essai comporte :

- Un manifold en verre avec une double enveloppe au niveau duquel arrivent les gaz d'essai .
A partir du manifold les analyseurs prélèvent le débit de gaz requis ; l'excès de gaz est rejeté par un évent.
Au niveau du manifold sont contrôlées :
 - l'humidité relative au moyen d'un capteur capacitif,
 - la température sèche,
 - et la pression différentielle .

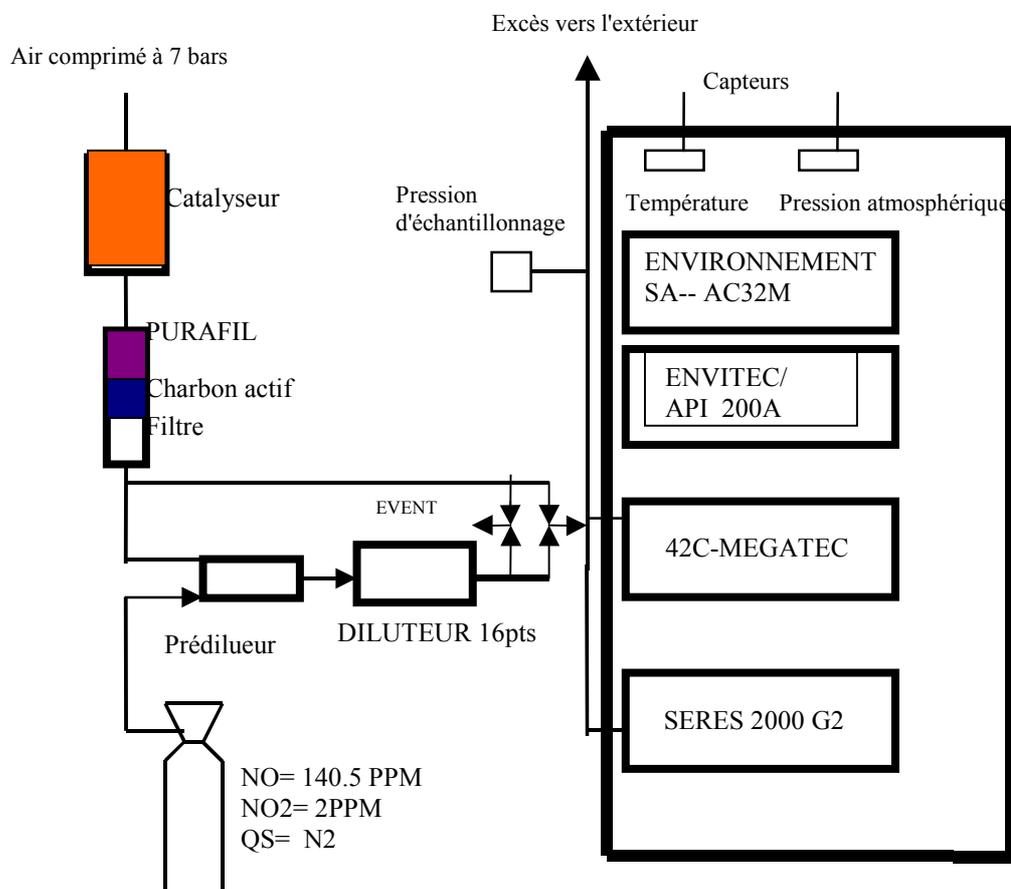
Les capteurs utilisés sont étalonnés et raccordés au système d'unité SI :

- un capteur pour mesurer la pression atmosphérique ;
- une centrale d'acquisition analogique programmée pour une acquisition toutes les 2 secondes, associée à un ordinateur.

Tableau 3 : concentrations de travail générées et titrées par comparaison avec un gaz raccordé au LNE

Bouteille haute concentration ± 5%			140,5	ppm en NO		bouteille
Bouteille haute concentration ± 5%			2	ppm en NO2		
prédiluteur	M1=	=1000*D1*5,375/(5,375+5030)		149,97642	ppb NO	187,47
N° 3112/SN47	M2=	=1000*D1*20,54/(20,54+5030)		571,39831	ppb NO	714,25
	M3=	=1000*D1*49,98/(49,98+5030)		1382,32631	ppb NO	1727,91
	M1=	=1000*D2*5,375/(5,375+5797)		1,85		3,55
	M2=	=1000*D2*20,54/(20,54+5797)		7,06		13,53
	M3=	=1000*D2*49,98/(49,98+5797)		17,10		32,77
		6,365065		M1	M2	M3
diluteur 2106	C0	0	NO =ppb	0,00	0,00	0,00
SN314	C1	6,98568855	NO =ppb	10,48	39,92	96,57
	C2	13,6626921	NO =ppb	13,27	78,07	188,86
	C3	20,5788907	NO =ppb	30,86	117,59	284,47
	C4	27,1811472	NO =ppb	40,77	155,31	375,73
	C5	34,0427558	NO =ppb	51,06	194,52	470,58
	C6	40,6185017	NO =ppb	60,92	232,09	561,48
	C7	47,4310961	NO =ppb	71,14	271,02	655,65
	C8	53,2608619	NO =ppb	79,88	304,33	736,24
	C9	60,0706027	NO =ppb	90,09	343,24	830,37
	C10	66,5941672	NO =ppb	99,88	380,52	920,55
	C11	73,3742529	NO =ppb	110,04	419,26	1014,27
	C12	79,8797389	NO =ppb	119,80	456,43	1104,20
	C13	88,9154642	NO =ppb	133,35	508,06	1229,10
	C14	93,1915234	NO =ppb	139,77	532,49	1288,21
	C15	100	NO =ppb	149,98	571,40	1382,33
		6,365065		M1	M2	M3
diluteur 2106	C0	0	NO2 =ppb	0,00	0,00	0,00
SN314	C1	6,98568855	NO2 =ppb	0,13	0,49	1,19
	C2	13,6626921	NO2 =ppb	0,25	0,96	2,34
	C3	20,5788907	NO2 =ppb	0,38	1,45	3,52
	C4	27,1811472	NO2 =ppb	0,50	1,92	4,65
	C5	34,0427558	NO2 =ppb	0,63	2,40	5,82
	C6	40,6185017	NO2 =ppb	0,75	2,87	6,94
	C7	47,4310961	NO2 =ppb	0,88	3,35	8,11
	C8	53,2608619	NO2 =ppb	0,99	3,76	9,11
	C9	60,0706027	NO2 =ppb	1,11	4,24	10,27
	C10	66,5941672	NO2 =ppb	1,23	4,70	11,38
	C11	73,3742529	NO2 =ppb	1,36	5,18	12,54
	C12	79,8797389	NO2 =ppb	1,48	5,64	13,66
	C13	88,9154642	NO2 =ppb	1,65	6,28	15,20
	C14	93,1915234	NO2 =ppb	1,73	6,58	15,93
	C15	100	NO2 =ppb	1,85	7,06	17,10

Figure 3 : schéma du banc d'essai d'évaluation des analyseurs de NO_x



4.2 CARACTERISTIQUE DE REPETABILITE DE LA GENERATION DES GAZ D'ESSAI

En pratique, on considère que les performances métrologiques d'un banc d'essai ne doivent pas dépasser 25 % des critères de qualité associés aux caractéristiques métrologiques des instruments à tester.

Dans le cas **du banc d'essai** utilisé pour les essais d'évaluation, la détermination de la répétabilité de ce dernier est observée à travers un analyseur, et est donc incluse dans la répétabilité de la réponse de ce dernier. La répétabilité de la génération des gaz d'essai au niveau zéro ou en concentration (du banc d'essai) peut donc être prise égale au 1/4 de la répétabilité la plus faible des 4 analyseurs testés.

Au niveau zéro : le critère fixé pour les analyseurs est de 1 ppb soit un écart-type de répétabilité de 0.5 ppb ; or l'écart type de répétabilité le plus faible observé est de 0.0 ppb. Ce qui prouve que l'écart-type de répétabilité de la génération de gaz est au moins inférieur à 0.125 ppb au niveau zéro.

En concentration (test à 186 ppb) : le critère fixé pour les analyseurs est de 3 ppb soit un écart-type de répétabilité de 1.5 ppb ; l'écart type de répétabilité le plus faible observé parmi les 4 appareils est de 0.131 ppb soit de l'ordre de 9 % du critère, ce qui est bien inférieur à notre objectif de 25 %.

4.3 CONDITIONS D'ENVIRONNEMENT PENDANT LES ESSAIS

Le projet de norme fixe les plages dans lesquelles doivent être comprises les conditions d'environnement, hors essai d'influence du paramètre considéré ; ces conditions à respecter sont données dans le tableau 4.

Tableau 4 : Réglages et stabilité des conditions d'environnement

Paramètre	Points de réglage
Pression relative en entrée des analyseurs	$\pm 0,2$ kPa
Température du gaz prélevé	De 20 °C à 23 °C ± 2 °C (sauf pour l'essai de température du gaz prélevé)
Température de l'air environnant	De 20 °C à 23 °C ± 2 °C (sauf pour l'essai de température de l'air environnant)
Tension électrique d'alimentation	220 V ± 2.5 % (sauf pour l'essai d'influence de la tension d'alimentation électrique)
Débit de l'échantillon dans l'analyseur	Génération du gaz à analyser en excès ; l'analyseur en essai prélève avec sa propre pompe le débit qui lui est nécessaire et l'excès est rejeté hors de l'enceinte

5. ESSAIS METROLOGIQUES

Les protocoles d'essais sont décrits en annexe A, et le détail des résultats des tests présentés en annexe B.

La température ambiante dans l'enceinte où étaient placés les analyseurs, la tension électrique d'alimentation et la pression différentielle dans le manifold ont été enregistrées en continu afin de s'assurer du respect des exigences des paramètres d'environnement donnés dans le tableau 4.

Ont également été enregistrées en continu : la température sèche et la pression atmosphérique.

Note : Selon le projet de norme prEN14211, le NO₂ étant le résultat de la différence de 2 mesures de NO, tous les essais en laboratoires prennent en compte les indications sur la voie NO ; certains essais exploitent aussi la voie NO₂ : essais relatifs au temps de réponse, au rendement du four de conversion et à l'erreur de moyennage.

5.1 CONFIGURATION DE L'ANALYSEUR 42C PENDANT LES ESSAIS

Les analyseurs doivent être testés sur la gamme « de certification » ou la gamme la plus proche qui intègre cette gamme de certification. La norme prEN 14211 fixe comme plage de certification, la gamme 0-1200 µg/m³ en NO soit 0-960 ppb.

Les réglages de l'analyseur pendant les essais ont été les suivants :

Gamme	gamme 0-1000 ppb pour les 3 voies NO, NO ₂ , NO _x
Sortie analogique	0-10 Volt
Autocalibrage	pas d'autocalibrage
Ports d'entrée	

- ◆ port « échantillonnage » équipé d'un filtre à particules,

le port « zéro » et le port « span » n'avaient pas été commandés à l'achat.

Compensations en température et pression : activées

Offset : utilisé seulement pour vérifier le zéro de l'appareil lors des opérations de calibrage.

5.2 TEMPS DE REPONSE

5.2.1 Procédure de l'essai

Le temps de réponse est déterminé pour un échelon de concentration croissante et pour un échelon de concentration décroissante. Les paramètres suivants sont calculés :

- temps de réponse à la montée,
- temps de réponse à la descente

- différence relative entre temps de réponse à la montée et temps de réponse à la descente.

Voir annexe A, paragraphe A.2

5.2.2 Conditions opératoires

Tableau 5.1 : conditions opératoires pour l'essai « temps de réponse »

Paramètres d'essai	Valeurs
Concentrations du gaz d'essai	0 et 200 ppb en NO 0 et 240 ppb en NO ₂
Nombre d'essais	4 temps de réponse à la montée et 4 temps de réponse à la descente
Fréquence d'acquisition	Toutes les 2 s

5.2.3 Résultats

Les résultats sont résumés dans le tableau 5.2 ; le détail des résultats est présenté en annexe B, paragraphe B.1

Tableau 5.2 : résultats pour l'essai « temps de réponse »

Caractéristique	Résultat	Critère de performance	Conformité (*)
Temps de réponse à la montée	NO : 55 s	< 180 s	O
	NO ₂ : 56 s		O
Temps de réponse à la descente	NO : 54 s	< 180 s	O
	NO ₂ : 54 s		O
Différence relative entre temps de réponse à la montée et temps de réponse à la descente	NO : 2 %	< 10 %	O
	NO ₂ : 4 %		O

(*) : O : oui ; N : non

5.3 REPETABILITE

5.3.1 Procédure de l'essai

Voir annexe A, paragraphe A.3

5.3.2 Conditions opératoires

Le projet de norme prévoit la réalisation de l'essai de répétabilité à 2 niveaux de concentration : au niveau zéro et au niveau de la valeur limite horaire.

L'essai est réalisé en NO, alors que la valeur limite horaire réglementaire est donnée pour le NO₂ dans la Directive 1999/30/CE : 104 ppb. Il a été pris comme hypothèse de se fixer une « valeur limite horaire » en NO pour les essais égale à la valeur limite horaire en NO₂, soit environ 104 ppb puisque 1 ppb de NO₂ est converti en 1 ppb de NO au niveau du convertisseur.

A titre indicatif, des essais complémentaires ont été réalisés à d'autres concentrations pour observer la variation de l'écart-type en fonction des concentrations.

Dans le tableau 1 qui récapitule les caractéristiques de l'analyseur et dans les calculs d'incertitude, c'est le résultat de l'essai réalisé à la concentration en NO la plus proche de 104 ppb qui est pris en compte, soit 186 ppb.

Tableau 6.1 : conditions opératoires pour l'essai de répétabilité

Paramètres d'essai	Valeurs
Concentrations du gaz d'essai	0, 186, 372, 557, 731 et 916 ppb de NO
Nombre d'essais	1 par concentration
Nombre de mesurages par essai	1 mesurage indépendant ¹ + 19 mesurages individuels ²
Fréquence d'acquisition	Toutes les 2 s

5.3.3 Résultats

Les résultats au niveau zéro et à la valeur proche de la valeur limite horaire sont résumés dans le tableau 6.2 ; le détail des résultats pour l'ensemble des concentrations testées est présenté en annexe B, paragraphe B.2

¹ Mesurage indépendant : mesurage élémentaire qui n'est pas influencé par un mesurage précédent, obtenu en séparant deux mesurages élémentaires par au moins quatre temps de réponse en régime stabilisé.

² Mesurage individuel : mesurage intégré sur une période de temps égale au temps de réponse de l'analyseur. Dans notre cas où 4 analyseurs sont évalués en même temps, nous avons pris le plus grand des 4 temps de réponse soit 70 s.

Tableau 6.2 : résultats pour l'essai de répétabilité

Caractéristique	Résultat	Critère de performance	Conformité
Répétabilité au niveau zéro	<0. 01 ppb	< 1 ppb	O
Répétabilité à 186 ppb	0.48 ppb	< 3 ppb	O

5.4 ECART DE LINEARITE

5.4.1 Procédure de l'essai

Voir annexe A, paragraphe A.4

5.4.2 Conditions opératoires

Tableau 7.1 : conditions opératoires pour l'essai de linéarité

Paramètres d'essai	Valeurs
Concentrations du gaz d'essai	Injections successives de 736 – 376 – 0 – 561 – 189 – 920 ppb
Nombre d'essais	1
Nombre de mesurages par essai	1 mesurages indépendants ¹ suivi de 4 mesurages individuels ²
Fréquence d'acquisition	Toutes les 2 s

5.4.3 Résultats

Les résultats sont résumés dans le tableau 7.2 ; le détail des résultats est présenté en annexe B, paragraphe B.3.

Le résidu maximum a été obtenu pour la concentration en NO de 376 ppb.

Tableau 7.2 : résultats pour l'essai de linéarité

Caractéristique	Résultat	Critère de performance	Conformité
Ecart de linéarité au niveau zéro (réponse de l'appareil par rapport au gaz de zéro)	- 0.12 ppb	< 2 ppb	O
Résidu maximum en concentration (en % de la valeur mesurée)	- 1.79 %	< 5 %	O

5.5 DERIVE A COURT TERME

5.5.1 Procédure de l'essai

Voir annexe A, paragraphe A.5.

5.5.2 Conditions opératoires

Tableau 8.1 : conditions opératoires pour l'essai de dérive à court terme

Paramètres d'essai	Valeurs
Période de dérive	Durée : 12 h Mesure de la concentration en NO dans l'air ambiant de l'enceinte
Calibrage de départ/ Calibrage après 12h	Calibrage à t=0 et vérification à t=12 h Concentrations : 0 et 916 ppb soit ≈ 90 % de la gamme
Nombre de mesurages au temps 0 et à 12 h pour chaque concentration	1 mesurage indépendant ¹ + 9 mesurages individuels ²
Fréquence d'acquisition	Toutes les 2 s

5.5.3 Résultats

Les résultats sont résumés dans le tableau 8.2 ; le détail des résultats est présenté en annexe B, paragraphe B.4.

Tableau 8.2 : résultats pour l'essai de dérive à court terme

Caractéristique	Résultat	Critère de performance	Conformité
Dérive à court terme au niveau zéro	< 0.01ppb	< 2 ppb	O
Dérive à court terme à 916 ppb	0.49 ppb	< 6 ppb	O

5.6 INFLUENCE DE LA PRESSION ATMOSPHERIQUE

5.6.1 Procédure de l'essai

Voir annexe A, paragraphe A.6.

5.6.2 Conditions opératoires

Tableau 9.1 : conditions opératoires pour tester l'influence de la pression atmosphérique

Paramètres d'essai	Valeurs
Variations de pression absolue du gaz échantillonné	P. min = 98.6 kPa ; P. Max = 101.0 kPa
Concentration du gaz d'essai	870 ppb de NO (90% de E. de C.)
Nombre d'essais	1 à chaque température
Nombre de mesurages	1 mesurage indépendant ¹ + 2 mesurages individuels ²
Fréquence d'acquisition	Toutes les 2 s

5.6.3 Résultats

Les résultats sont résumés dans le tableau 9.2 ; le détail des résultats est présenté en annexe B, paragraphe B.5.

Tableau 9.2 : résultats pour l'essai d'influence de la température d'échantillon

Caractéristique	Résultat	Critère de performance	Conformité
Effet de la pression atmosphérique à 870 ppb	0.50 %/kPa	< 1 % de la valeur mesurée/kPa	O

5.7 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DU GAZ PRELEVE

5.7.1 Procédure de l'essai

Voir annexe A, paragraphe A.7.

5.7.2 Résultats

Le test de l'influence de la température d'échantillonnage n'a pas été effectué, la description de la procédure d'essai n'étant pas suffisamment explicite dans le projet de norme, notamment en ce qui concerne la longueur de la ligne, son diamètre, son isolation, ligne chauffée ou non, le temps de résidence du gaz à l'intérieur, le brassage de l'air dans la station ainsi que la température de la station.

5.8 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE L'AIR ENVIRONNANT

5.8.1 Procédure de l'essai

Voir annexe A, paragraphe A.8.

5.8.2 Conditions opératoires

L'effet de la température ambiante doit être déterminé aux températures minimales et maximales spécifiées par le fabricant.

Quatre analyseurs ayant été testés simultanément, l'essai a été réalisé à la température la plus élevée des températures minimales prescrites pour chacun des 4 analyseurs, et à la température la plus basse des températures maximales prescrites pour chacun des 4 analyseurs, soit 15°C pour T_{env_min} et 35°C pour T_{env_max} .

Note : la gamme de température d'utilisation donnée par le fabricant pour l'analyseur 42C est : 15 à 35°C (peut-être utilisé entre 5-40°C).

Tableau 10.1 : conditions opératoires pour tester l'influence de la température de l'air environnant

Paramètres d'essai	Valeurs
Température ambiante	$T_{env_min} = 15 \text{ °C}$; $T_{env_max} = 35 \text{ °C}$
Concentration du gaz d'essai	936 ppb de NO
Séquences de mesurage pour chaque concentration	$T_{enceinte} (20-23 \text{ °C}) - T_{env_min} - T_{enceinte}$ et $T_{enceinte} - T_{env_max} - T_{enceinte}$
Nombre de séquences	1 pour T_{env_min} et 1 pour T_{env_max}
Nombre de mesurages à chacun des paliers de température	1 mesurage indépendant ¹ + 3 mesurages individuels ²
Fréquence d'acquisition	Toutes les 2 s

5.8.3 Résultats

Les résultats sont résumés dans le tableau 10.2 ; le détail des résultats est présenté en annexe B, paragraphe B.6.

Dans le tableau résumé des résultats et dans le calcul d'incertitude, c'est la valeur la plus élevée du coefficient de sensibilité entre les 4 valeurs calculées : au niveau zéro à T_{env_min} et T_{env_max} et à 75 % de l'échelle de certification soit : 720 ppb.

C'est la valeur -3.63 ppb/K qui est retenue.

Tableau 10.2 : résultats pour l'essai d'influence de la température d'air environnant

Conditions d'essai		Résultat	Critère de performance *	Conformité
Effet d'une température ambiante de 15°C	Au niveau zéro	0.0 ppb/K	< 0.5 ppb/K	O
	A 75 % de la gamme	-1.52 ppb/K	< 0.5 ppb/K	N
Effet d'une température ambiante de 35°C	Au niveau zéro	0.38 ppb/K	< 0.5 ppb/K	O
	A 75 % de la gamme	-3.63 ppb/K	< 0.5 ppb/K	N

* Note : Le critère est très exigeant. La France a demandé de retenir une valeur plus réaliste soit 0.3%/K ou 3 ppb/K à 75% de la gamme.

5.9 INFLUENCE DE LA TENSION D'ALIMENTATION ELECTRIQUE

5.9.1 Procédure de l'essai

Voir annexe A, paragraphe A.9.

5.9.2 Conditions opératoires

L'essai de sensibilité à la tension pour l'approbation de type doit être effectué dans la plage correspondant à $\pm 10\%$ de la tension nominale. La réponse de l'analyseur a été testée pour des tensions de 207 et de 240 V.

Tableau 11.1 : conditions opératoires pour tester l'influence de la tension électrique d'alimentation

Paramètres d'essai	Valeurs
Tensions de test	Vmin = 207 °V ; Vmax = 240 V
Concentrations du gaz d'essai	0 et 940 ppb soit $\approx 98\%$ de E. de C.
Nombre d'essais	1 à Vmin et 1 à Vmax
Nombre de mesurages à chaque tension de test	1 mesurage indépendant ¹ + 3 mesurages individuels ²
Fréquence d'acquisition	Toutes les 2 s

5.9.3 Résultats

Les résultats sont résumés dans le tableau 11.2 ; le détail des résultats est présenté en annexe B, paragraphe B.7.

Dans le tableau résumé et dans le calcul d'incertitude, c'est le plus grand des résultats au zéro et en concentration qui est pris en compte.

Tableau 11.2 : résultats pour l'essai d'influence de la tension électrique d'alimentation

Caractéristique	Résultat	Critère de performance	Conformité
Effet de la tension électrique d'alimentation à zéro	-0.02 ppb/V	< 0.3 ppb/V	O
Effet de la tension électrique d'alimentation à 75 % de la gamme	-0.024 ppb/V	< 0.3 ppb/V	O

5.10 INFLUENCE DES INTERFERENTS

L'influence de 5 interférents a été testée :

- la vapeur d'eau
- le dioxyde de carbone
- l'ozone
- l'ammoniac
- et un mélange : benzène/toluène.

5.10.1 Procédure de l'essai

Voir annexe B, paragraphe B.10

5.10.2 Conditions opératoires

Influence de la vapeur d'eau

En ce qui concerne l'influence de la vapeur d'eau, le projet de norme prEN 14211 prévoit d'effectuer l'essai à une humidité relative du gaz échantillonné de 80 %. Puis d'extrapolé à 90 % d'humidité relative pour le calcul d'incertitude.

Or nous avons effectué l'essai à 50 % HR . L'extrapolation linéaire de l'effet à 90 % n'étant pas prouvée, nous donnerons le résultat avec 50 % de variation de l'effet d'humidité c'est à dire au niveau du test.

L'essai est effectué avec et sans interférent.

Influences du NH₃, du CO₂, du mélange benzène/toluène, et de l'ozone.

Les gaz NH₃, CO₂, mélange Benzène /toluène, NO ont été générés au moyen de bouteilles de gaz étalon à hautes concentrations (C₆H₆ à 29.3 ppm ± 5 % /C₆H₅CH₃ à 29.2 ppm ± 5 %, NH₃ à 210 ppm ± 5 %, CO₂ à 10.046% ± 5 % , NO à 72.7 ppm ± 5% et NO₂ à 33.7 ppm ± 5 %) dont les débits des constituants et des deux systèmes des gaz de complément ont été fixés de façon à atteindre les concentrations spécifiées dans le projet de norme. La concentration en NO générée a été ajustée en tenant compte de la dilution par le flux d'air chargé en différents interférents pour avoir une concentration en NO proche de la valeur limite horaire.

Pour le cas de l'ozone nous avons utilisé un générateur d'ozone/photomètre raccordé au Cofrac LNE et dont les concentrations sont données à ± 3 %. Pour l'essai sans interférent, ce dernier est remplacé par de l'azote, pour simuler le même débit du mesurande.

La configuration du banc d'essai est schématisée sur la figure 5.

Tableau 12.1 : conditions opératoires pour tester l'influence des interférents

Paramètres d'essai	Valeurs
Nature des interférents	Humidité Dioxyde de carbone Ozone Ammoniac Mélange benzène/toluène
Offset de l'analyseur	0 ppb pour le test d'influence de la vapeur d'eau 0 ppb pour les tests d'interférence
Concentrations en NO	0 et soit environ 120 ppb ; 270 ppb, 340 ppb, 416 ppb selon les configurations de dilutions. Le résultat d'interférence est exprimé à la valeur limite horaire.
Concentrations des interférents	Humidité relative : 9 % et 54 % 226 ppb de NH ₃ 510 ppm de CO ₂ 8.4 ppb de benzène et 8.35 ppb de toluène 200 ppb d'ozone et interpolation à 100 ppb*
Nombre d'essais	1 pour chacun des interférents testés séparément
Nombre de mesurages pour chaque interférent	1 mesurage indépendant ¹ + 3 mesurages individuels ² à 0 ppb et C ppb de NO
Fréquence d'acquisition	Toutes les 2 s

***Note :** Dans l'enquête de projet de norme, nous avons demandé à ce que la valeur de l'interférent de 200 ppb d'ozone soit réduite à 100 ppb, car il n'est pas réaliste d'avoir en même temps dans l'air ambiant une forte concentration d'ozone et le NO en équilibre. La réaction NO et ozone se produit dans l'air ambiant avant de se produire dans la ligne et dans l'appareil.

5.10.3 Résultats

Les résultats sont résumés dans les tableaux 12.2 à 12.6 respectivement pour le test relatif à l'influence de la vapeur d'eau, du benzène/toluène, du CO₂, du NH₃, de l'ozone ; le détail des résultats est présenté en annexe B :

- §B.8 pour l'influence de la vapeur d'eau et paragraphe
- §B.9 pour l'influence du dioxyde de carbone
- §B.10 pour l'influence de l'ozone
- §B.11 pour l'influence de l'ammoniac
- §B.12 pour l'influence du mélange benzène/toluène

Influence de la vapeur d'eau

Tableau 12.2 : résultats pour l'essai d'influence de la vapeur d'eau

Conditions d'essai		Résultat	Critère de performance	Conformité
Effet de la vapeur d'eau pour HR = 50%	Au niveau de la VLH cycle croissant	-6.74 ppb	< 5 ppb	N
	Au niveau de la VLH cycle décroissant	-7.24 ppb	< 5 ppb	N

Commentaires : le résultat moyen calculé à partir des deux essais est – 7.0 ppb.

Influence de l'ammoniac

Concentrations en NO : zéro et 262 ppb

Concentration en NH₃ : 226 ppb.

Tableau 12.3 : résultats pour l'essai d'influence de NH₃ pondéré à 200 ppn de NH₃

Conditions d'essai		Résultat	Critère de performance	Conformité
Effet de 200 ppb de NH ₃	Au niveau zéro	<0.05 ppb	5 ppb	O
	Au niveau de la VLH en NO	-0.25/226* 200/282*104 =-0.09 ppb	5 ppb	O

Influence du gaz carbonique

Concentration en NO : 423 ppb

Concentration de l'interfèrent en CO₂ : 510 ppm

Tableau 12.4 : résultats pour l'essai d'influence de CO₂ pondéré à 350 ppm

Conditions d'essai		Résultat	Critère de performance	Conformité
Effet à 350 ppm de CO ₂	Au niveau zéro	-0.115 ppb	5 ppb	O
	Au niveau de la VLH en NO	0.10/510*35 0/423*104= 0.027 ppb	5 ppb	O

Influence du benzène/toluène

Concentration en NO : zéro et à 288 ppb

Concentration en benzène/toluène pour le test avec interférents : 8.38 ppb et 8.35 ppb respectivement

Tableau 12.5 : résultats pour l’essai d’influence du benzène et du toluène et pondéré à 5 ppb en C₆H₆

Conditions d’essai		Résultat	Critère de performance	Conformité
Effet à 5 ppb de C ₆ H ₆	Au niveau zéro	-0.08 ppb	5 ppb	O
	Au niveau de la VLH en NO	$-0.15/8.35*5 / 288*104 = -0.03$ ppb	5 ppb	O

Influence de l’ozone

L’essai d’influence de l’ozone sur la réponse de l’analyseur a été réalisé avec une concentration en ozone de 200 ppb comme prévu dans le projet de norme. Comme nous l’avons déjà expliqué en 5.10.2 , ces conditions d’essai ne sont pas réalistes et pourraient conclure à une surestimation l’effet de l’ozone. C’est la raison pour laquelle il nous semble plus judicieux de quantifier l’influence de l’ozone avec 100 ppb.

C’est ce dernier résultat qui est donné dans le tableau 1 (résumé des résultats) ainsi que le calcul d’incertitude résultant.

Concentration en NO pour le test au zéro et à 128 ppb pour l’essai avec 200 ppb et 100 ppb d’ ozone

Tableau 12.6 : résultats pour l’essai d’influence de l’ozone

Concentration en NO : zéro et à 141 ppb

Concentration en ozone : 200 ppb et 100 ppb

Conditions d’essai		Résultat	Critère de performance	Conformité
Effet de 200 ppb de O ₃	Au niveau zéro	0.00 ppb	2 ppb	O
	Au niveau de la VLH en NO	$-(43.5-8.6)/141*104 = -25.7$ ppb	2 ppb	N
Effet de 100 ppb de O ₃	Au niveau de la VLH en NO	- 12.85 ppb	2 ppb	N

Commentaires : L'augmentation du dioxyde d'azote (NO₂) prélevé est due à l'effet de la réaction de l'ozone ambiant (O₃) avec l'oxyde nitrique (NO) dans la ligne de prélèvement :

La formule suivante est donnée dans la norme ISO 13964, Annexe A, pour calculer la concentration en ozone au niveau du début de la ligne:

L'influence du temps de séjour sur l'augmentation de NO₂ dans la ligne de prélèvement peut être évaluée comme suit :

$$[O_3]_0 = \frac{b \times [O_3]_t}{[O_3]_t - [NO]_t \times e^{(b \times k \times t)}}$$

où

[O₃]₀ est la concentration d'ozone au niveau de la tête de prélèvement ;

[O₃]_t est la concentration d'ozone après *t* secondes de temps de séjour dans la ligne de prélèvement ;

[NO]_t est la concentration d'oxyde nitrique après *t* secondes de temps de séjour dans la ligne de prélèvement ;

b est la différence de concentration entre [O₃]_t et [NO]_t : $b = [O_3]_t - [NO]_t$
avec $b \neq 0$;

k est la constante de vitesse de la réaction de l'O₃ avec le NO : $k = 4,43 \times 10^{-4}$
ppb⁻¹ s⁻¹ à 25 °C ;

t est le temps de séjour en secondes.

L'augmentation de NO₂ à partir de la réaction de l'ozone et de l'oxyde nitrique est calculée à partir de la perte d'ozone :

$$NO_2 = [O_3]_0 - [O_3]_t$$

En supposant des concentrations données de [O₃]_t et de [NO]_t et un temps de séjour donné égal à: 0.66 secondes calculé par les deux lignes suivantes:

- Ligne de prélèvement = 200 cm de longueur ; 0.4cm de diamètre intérieur et un débit de 6 l/min ; *t* = 0.25 s (entre le point de génération du mélange et le manifold).
- Ligne de prélèvement = 110 cm de longueur ; 0.2 cm de diamètre intérieur et un débit de 0.5 l/min ; *t* = 0.41 s (entre le manifold et l'analyseur)

L'augmentation de NO₂ et la diminution de NO peut être calculée comme ci-dessous :

Exemple

Les valeurs suivantes :

[O ₃] _t	200 ppb
[NO] _t	141 ppb
<i>b</i>	59 ppb = [O ₃] _t - [NO] _t
<i>k</i>	4,43 × 10 ⁻⁴ ppb ⁻¹ s ⁻¹ à 25 °C
<i>t</i>	0.66 secondes

$$B * k * t = 59 * 4,43 \times 10^{-4} * 0.66 = 0.01725$$

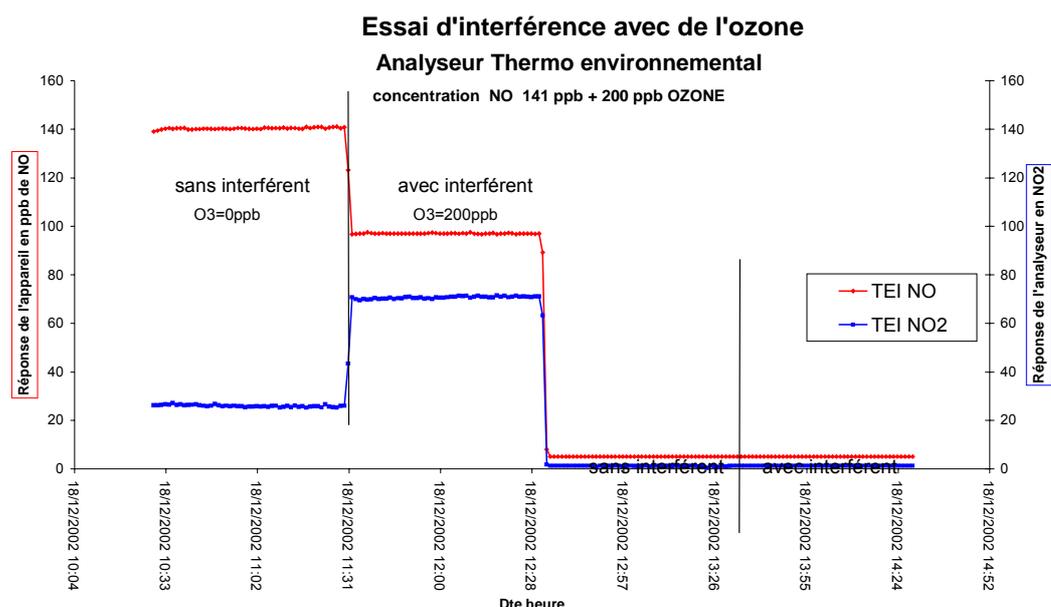
$$e^{0.01725} = 1.0174$$

La concentration d’ozone en entrée de ligne est :

$$(59 \times 200) / (200 - 141 \times 1.0174) = 208.6 \text{ ppb}$$

L’augmentation en NO₂ est égale à la perte en ozone soit : 8.6 ppb

Remarque : dans l’équation de calcul de la perte en NO dans la ligne d’échantillonnage, intervient le temps de séjour du gaz dans la ligne. Or sa détermination peut être délicate. Par exemple si la ligne comprend un manifold, le débit des gaz au niveau de celui-ci est difficile à maîtriser car il dépend du débit de la ligne entre le générateur de gaz et le manifold, et du débit des lignes entre le manifold et les analyseurs (débits des analyseurs). Il résulte que l’erreur sur la détermination du temps de résidence dans la ligne, a une influence significative sur le calcul de la perte en NO. Par exemple dans le calcul ci-dessus, un écart de ± 0.1 s sur le temps de séjour global conduit à un écart de +17 % ou – 15 % sur le résultats de la perte en NO (10.1 ou 7.3 ppb de perte en NO au lieu de 8.6 ppb).



$$\Delta \text{NO} = -(44 - 8,6) = -35,4 \text{ ppb}$$

$$\Delta \text{NO}_2 = -(44 - 8,6) = -35,4 \text{ ppb}$$

correction due à la ligne d'échantillonnage = 8,6 ppb

5.11 ESSAI DE MOYENNAGE

5.11.1 Procédure de l'essai

Voir annexe A, paragraphe A.11.

5.11.2 Conditions opératoires

Tableau 13.1 : conditions opératoires de l'essai d'erreur de moyennage

Paramètres d'essai	Valeurs
Concentrations des gaz d'essai	NO : 529 ppb et 0 ppb en alternance NO ₂ : 100 et 84 ppb en alternance (nous n'avons pas réussi à la garder stable pour des questions de génération)
Séquence de mesurage	Période à concentration constante tc : injection de 529 ppb de NO et 100 ppb de NO ₂ sur une durée d'au moins 16 temps de réponse pour avoir 4 mesures indépendantes Période à concentration variable tv : injection en alternance d'échelons de 0 ppb et 529 ppb de NO de durée 45 s, sur une durée totale tv d'au moins 16 temps de réponse. Le NO ₂ variant entre 100 et 84 ppb.
Nombre de mesurages	Pendant tc : 4 mesurages indépendants durant 16 mesures individuelles à la concentration en NO et Pendant tv : 8 valeurs moyennées sur des échelons à zéro en NO et 84 ppb en NO ₂ et 8 valeurs moyennées sur des échelons à 530 ppb de NO et 100 ppb en NO ₂
Fréquence d'acquisition	Toutes les 2 s

5.11.3 Résultats

Les résultats sont résumés dans le tableau 13.2 ; le détail des résultats est présenté en annexe B, paragraphe B.13.

Tableau 13.2 : résultats pour l'essai relatif à l'écart de moyennage

Caractéristique	Résultat	Critère de performance	Conformité
Ecart de moyennage du NO ₂	0.89 %	≤ 7 %	O

5.12 DIFFERENCE ENTRE LE PORT DE PRELEVEMENT ET LE PORT DE CALIBRAGE

5.12.1 Procédure de l'essai

Voir annexe A, paragraphe A.14.

5.12.2 Résultats

Le test relatif à la différence entre port de prélèvement et port de calibrage n'a pas été effectué, l'analyseur n'ayant pas été configuré avec ces ports à l'achat.

5.13 EFFICACITE DU CONVERTISSEUR

5.13.1 Procédure de l'essai

Voir annexe A, paragraphe A.15.

5.13.2 Conditions opératoires

Tableau 15.1 : conditions opératoires de l'essai d'efficacité du convertisseur

Paramètres d'essai	Valeurs
Concentrations des gaz d'essai	essai NO : 439 ppb et T.P.G. ozone : 250 ppb
Séquence de mesurage	1 mesurage indépendant ¹ + 3 mesurages individuels ²
Nombre de mesurages	1
Fréquence d'acquisition	Toutes les 2 s

5.13.3 Résultats

Le test relatif à l'efficacité du convertisseur.

Les résultats sont résumés dans le tableau 15.2

Tableau 15.2 : résultats pour l'essai d'efficacité du four de conversion

Caractéristique	Résultat	Critère de performance	Conformité
essai convertisseur	99.2 %	≥ 98 %	O

5.14 AUGMENTATION DE LA CONCENTRATION DE NO₂ DUE AU TEMPS DE RESIDENCE DANS L'APPAREIL

La norme est ambigu. Elle parle d'un temps de résidence dans l'appareil. L'annexe A concerne un temps de résidence dans la ligne d'échantillonnage.

L'effet du au temps de résidence dans l'analyseur est déjà pris en compte dans le chapitre interférence avec l'ozone où nous avons trouvé 8.6 ppb avec une incertitude d'estimation très élevée (+17 % ou – 15 %) pour une variation de ± 0.1 s.

En conséquence il apparaît difficile de donner un résultat concernant ce point.

5.15 DERIVE A LONG TERME

5.15.1 Procédure de l'essai

Voir annexe A, paragraphe A.13.1

5.15.2 Conditions opératoires

Tableau 17.1 : conditions opératoires pour l'essai de dérive à long terme

Paramètres d'essai	Valeurs
Période de dérive	Durée : 3 mois Mesure de la concentration en NO dans l'air ambiant du site
Contrôle des calibrages périodiques	Calibrages tous les trois jours environ. Nombre = 31 Concentrations : 0 et 750 ppb soit $\approx 70 - 80$ % de la gamme Aucune intervention sur les appareils.
Durée de chaque calibrage	1 mesurage indépendant ¹ + 4 mesurages individuels ²
Fréquence d'acquisition	Toutes les 2 s
Mode de détermination des dérives de zéro et d'échelle	Examen de la dérive de zéro en valeur absolue et de la dérive de niveau en valeur relative d'après la régression linéaire.

5.15.3 Résultats

Les résultats des tests relatifs à l'essai de dérive à long terme sont résumés dans le tableau 17.2

Le détail des résultats est présenté en annexe B 14.1 et B14.2

Tableau 17.2 : résultats pour l'essai de dérive à long terme

Caractéristique	Résultat	Critère de performance	Conformité
-----------------	----------	------------------------	------------

Dérive de zéro selon la pente de la régression linéaire sur 3 mois appareil N° 373	0.67 ppb/90j	≤ 5 ppb/90j	O
Dérive d'échelle selon la pente de la régression linéaire sur 3 mois appareil N° 373	0.90 %/90j	≤ 5 %/90j	O
Dérive de zéro selon la pente de la régression linéaire sur 3 mois appareil N° 382	0.032 ppb/90j	≤ 5 ppb/90j	O
Dérive d'échelle selon la pente de la régression linéaire sur 3 mois appareil N° 382	2.76 %/90j	≤ 5 %/90j	O

Commentaire : nous retenons le critère de dérive des deux appareils le plus important, (en caractère gras).

5.16 REPRODUCTIBILITE DANS LES CONDITIONS DE SITE

5.16.1 Procédure de l'essai

Voir annexe A paragraphe A.13.2

5.16.2 Conditions opératoires

Tableau 18.1 : Conditions opératoires pour l'essai de reproductibilité dans les conditions de site

Paramètres d'essai	Valeurs
Période de détermination de la reproductibilité dans les conditions de site	Durée : 3 mois Mesure de la concentration en NO dans l'air ambiant du site
Fréquence d'acquisition	Toutes les 2 s et détermination des moyennes horaires.
Mode de détermination de la reproductibilité dans les conditions de site	Correction des moyennes horaires selon la détermination des dérives de zéro et de niveau d'après leurs régressions linéaires. Détermination des moyennes horaires en NO pour chaque appareil Calcul de toutes les différences horaires en NO. Détermination de l'écart-type sur toutes les différences en NO.
Conditions physico-chimiques du site	- Tension électrique Min = 221 ; moyenne = 224.7 ; max = 228.8 volts

	<ul style="list-style-type: none"> - Concentration en O3 Min = 0 ; moyenne = 33.7 ; max = 93.8 ppb - Température intérieure Min = 17.9 ; moyenne = 20.9 ; max = 32.9 °C* - Pression atmosphérique Min = 99.1 ; moyenne = 100.9 ; max = 103.0 kPa - Température extérieure Min = -1.7 ; moyenne = 13.2 ; max = 32.1 °C - Hygrométrie Min = 18.2 ; moyenne = 62.8 ; max = 99.9 % HR
--	--

* Note : Conditions exceptionnelles durant 48 h

5.16.3 Résultats

Tableau 18.2 Résultat pour l'essai de reproductibilité dans les conditions de site

Caractéristiques	Résultats	Critère de performance	Conformité
Nombre de moyennes horaires	1709	—	—
Résultat moyen en ppb de NO	6.52*	—	—
Valeur limite annuelle réglementaire en ppb	20.6	—	—
Ecart-type en ppb	1.6408	—	—
Reproductibilité sur site en ppb	4.55		
Reproductibilité relative	25.1 %	≤ 5 %	N
Nombre de moyennes horaires	131	—	—
Résultat moyen en ppb de NO	26.8	—	—
Ecart-type en ppb	4.18	—	—
Reproductibilité sur site en ppb sur les 131 moyennes horaires triées supérieures à 10 ppb durant trois mois	11.6		
Reproductibilité relative	15.6 %	≤ 5 %	N

**Note* : La première moyenne en NO observée avec l'ensemble des données sur le site est bien inférieure à la valeur de la limite annuelle réglementaire en NO₂, en supposant autant qu'il y ait autant de NO que de NO₂.

La conséquence est que :

- nous avons observé une reproductibilité relative élevée.

- le calcul d'incertitude sur la reproductibilité sera pondéré par rapport à la valeur de la limite annuelle (20.6 ppb).

5.17 PERIODE DE FONCTIONNEMENT SANS INTERVENTION ENTRE DEUX REGLAGES

5.17.1 Procédure de l'essai

Voir annexe A paragraphe A.13.3

5.17.2 Conditions opératoires

Tableau 19.1 : Conditions opératoires pour l’essai de fonctionnement sans intervention

Paramètres d'essai	Valeurs
Période de test pour l'épreuve de fonctionnement sans intervention	Durée : 3 mois Entre les vérification sans intervention physique sur l'appareil mesure de la concentration en NO dans l'air ambiant du site
Contrôle des vérifications périodiques	Vérification sans action physique tous les trois jours environ. Nombre = 31 Concentrations : 0 et 750 ppb soit $\approx 70 - 80 \%$ de la gamme Aucune intervention sur les appareils.
Durées de chaque vérification	1 mesurage indépendant ¹ + 4 mesurages individuels ²
Fréquence d'acquisition	Toutes les 2 s
Mode de détermination de fonctionnement sans intervention :	Examen de la dérive de zéro en valeur absolue et de la dérive de niveau en valeur relative d'après la régression linéaire. 1. Durée pour $D_{L,z} \geq 5$ ppb 2. Durée pour $D_{I,cal} \geq 5 \%$

5.17.3 Résultats

Les tests relatifs à l’essai de période de fonctionnement sans intervention sont résumés dans le tableau 19.2

Le détail des résultats est présenté en annexe B.16.1 et B.16.2

Tableau 19.2 : résultats pour l’essai de fonctionnement sans intervention

Caractéristiques	Résultats	Critère de performance	Conformité
Période d'intervention entre deux réglages sur l'appareil TEI 42C N° 373	≥ 3 mois	Pas de critère	O
Période d'intervention entre deux réglages sur l'appareil TEI 42C N° 382	≥ 3 mois	Pas de critère	O

5.18 DISPONIBILITE DE L'ANALYSEUR, FIABILITE

5.18.1 Procédure de l'essai

Voir annexe A paragraphe A.13.4

5.18.2 Conditions opératoires

Tableau 20.1 : Conditions opératoires pour l'essai de disponibilité de l'analyseur, fiabilité

Paramètres d'essai	Valeurs
Durée de l'essai sur site moins les périodes de vérification périodique avec le gaz de zéro pour l'épreuve de disponibilité	Durée : 3 mois
Durée totale pendant laquelle les mesures sont exploitables	Durée 3mois

5.18.3 Résultats

Les tests relatifs à l'essai de disponibilité de l'analyseur sont résumés dans le tableau 20.2

Le détail des résultats est présenté en annexe B.17.1

Tableau 20.2 : résultats pour l'essai de disponibilité de l'analyseur

Caractéristiques	Résultats	Critère de performance	Conformité
Durée de l'essai sur site moins les périodes de vérification périodique avec le gaz de zéro pour l'épreuve de disponibilité pour les appareils TEI 42C N° 373 et 382 : t_u	≥ 3 mois	≥ 3 mois	
Durée totale pendant laquelle les mesures sont exploitables pour les appareils TEI 42C N° 373 et 382 : t_u	≥ 3 mois	≥ 3 mois	
Disponibilité de l'analyseur : N° 373 : $A t_u/t_t^* 100$	100 %	> 90 %	O
Disponibilité de l'analyseur : N° 382 : $A t_u/t_t^* 100$	100 %	> 90 %	O

Commentaire : Les deux appareils TEI 42C N° 373 et 382 **ont été disponibles** 100 % du temps sans aucun dysfonctionnement durant l'essai sur site de 3 mois.

6. CALCUL DE L'INCERTITUDE

Les calculs des incertitudes-types associées à chaque paramètre ayant une influence sur le résultat et de l'incertitude élargie sont effectués en appliquant les équations décrites en annexe C.

Les valeurs des paramètres d'essai et des caractéristiques de performance utilisées dans les calculs des incertitudes-types sont données en annexe D.

6.1 CALCUL DE L'INCERTITUDE EN PRENANT EN COMPTE LES RESULTATS D'ESSAIS EN LABORATOIRE

Les valeurs des incertitudes sont récapitulées :

- dans le tableau 14.1 : incertitudes-types associées aux caractéristiques de performance de l'analyseur testées en laboratoire et l'incertitude-type combinée résultante,
- dans le tableau 14.2 : incertitude élargie absolue et relative.

Tableau 14.1 : incertitudes-types associées aux caractéristiques de performance testées en laboratoire

Grandeur d'influence	Incertitude-type
Répétabilité au niveau zéro	0.01 ppb
Répétabilité au niveau de la VLH	0.016 ppb
Reproductibilité dans les conditions de site à la limite annuelle (valeur indiquée mais non prise en compte)	3.73 ppb
Ecart de linéarité au niveau de la VLH	-1.075 ppb
Pression de l'échantillon	0.357 ppb
Température de l'air environnant	-1.92 ppb
Tension électrique d'alimentation	-0.316 ppb
Influence de la vapeur d'eau au niveau de la VLH	-4.46 ppb
Influence du CO ₂ au niveau de la VLH	-0.016 ppb
Influence de O ₃ au niveau de la VLH	-7.42 ppb
Influence de NH ₃ au niveau de la VLH	-0.05 ppb
Influence du mélange benzène/toluène au niveau de la VLH	-0.02 ppb
Erreur de moyennage	0.53 ppb
Rendement du convertisseur	0.48 ppb
Augmentation de la concentration en NO ₂ en raison du temps de séjour dans la ligne de prélèvement	Incertitude-type déjà comprise avec celle de l'interférence O ₃
Gaz de calibrage	0.385 ppb
Incertitude des interférents ayant un effet positif hors vapeur d'eau	0.00 ppb
Incertitude des interférents ayant un effet négatif hors vapeur d'eau	-7.49 ppb
Incertitude-type combinée de laboratoire (calcul obtenu avec la répétabilité au laboratoire seulement)	9.04 ppb

Tableau 12 : incertitude élargie

Caractéristique	Résultat	Critère de performance	Conformité
Incertitude élargie absolue	18.10 ppb	-	-
Incertitude élargie relative $U_{c,rel}$	17.4 %	$\leq 15 \%$	N

Commentaire :

Dans le calcul de l'incertitude combinée, on constate que l'incertitude-type associée à l'influence de la vapeur d'eau contribue pour 24 % à l'incertitude combinée et l'incertitude-type associée à l'influence de l'ozone contribue pour 67% .

6.2 CALCUL DE L'INCERTITUDE EN PRENANT EN COMPTE LES RESULTATS D'ESSAIS EN LABORATOIRE ET SUR SITE

Les valeurs des incertitudes sont récapitulées :

- dans le tableau 15.1 : incertitudes-types associées aux caractéristiques de performance de l'analyseur testées sur site
- dans le tableau 15.2 : incertitude élargie absolue et relative prenant en compte toutes les incertitudes-types associées aux caractéristiques métrologiques testées en laboratoire et sur site.

Tableau 15.1 : incertitudes-types associées aux caractéristiques de performance testées sur site

Grandeur d'influence	Incertitude-type
Reproductibilité dans les conditions de site à la limite annuelle	3.73 ppb
Dérive à long terme au zéro	0.2 ppb
Dérive à long terme au niveau de la VLH	0.81 ppb
Incertitude-type combinée ⁽¹⁾ de laboratoire et sur site	20.0 ppb

⁽¹⁾ : dans le calcul de l'incertitude-type combinée, c'est la plus grande des deux valeurs : incertitude associée à la répétabilité au niveau de la VLH ou incertitude associée à la reproductibilité, qui est prise en compte.

Tableau 15.2 : incertitude élargie

Caractéristique	Résultat	Critère de performance	Conformité
Incertitude élargie absolue	40.0 ppb	-	-
Incertitude élargie relative $U_{c,rel}$	38.5 %	≤ 15 %	N

7. REPONSE DU CONSTRUCTEUR

Rapport : Référence : INERIS DRC-03-39214-AIRE N° 441/YGo/DR



Evaluation d'un Analyseur de NO/NO₂ par chimiluminescence Inéris Juin 2003

Appareil Thermo Environmental 42C

Selon les Procédures du prEN 14211 « Qualité de l'air ambiant – Méthode de mesure pour la détermination de la concentration en dioxyde d'azote et monoxyde d'azote par chimiluminescence ».

COMMENTAIRES DU CONSTRUCTEUR SUR LE RAPPORT INERIS DRC-03-39214 N°441

- Interférence de l'ozone

Thermoelectron n'a pas, à ce jour, testé les interférences de l'ozone sur le Modèle 42C. L'USEPA ne retient pas l'ozone comme interférent à tester pour la méthode à chimiluminescence. Les caractéristiques du test CEN créent une mesure artificielle du NO en ce sens qu'elles ne s'appliquent pas dans les conditions d'analyse de l'air ambiant.

Thermoelectron testera le Modèle 42C dans les conditions de l'INERIS afin de confirmer ces résultats. L'interférence devrait être sensiblement atténuée en diminuant le volume d'échantillon avant sa mesure. Thermoelectron explorera cette approche.

- Interférence de la vapeur d'eau
 - Le Modèle 42C satisfait aux critères de l'USEPA, soit $\pm 0,02$ ppm d'interférence pour 20 000 ppm de vapeur d'eau. Le critère CEN, 0,005 ppm nécessitera d'installer un dispositif de séchage à l'entrée de l'analyseur. Ceci peut aisément être accompli. Cependant les effets secondaires potentiels d'un tel dispositif (particulièrement pour ce qui est de l'interférence de l'ozone), nécessite des essais complémentaires. Thermoelectron intégrera dans son activité R&D future un programme sur ce problème.

Dr. Dieter Kita

- Director of R&D/E

Air Quality Instruments
Thermo Electron Corporation
Environmental Instruments Division
Twenty-Seven Forge Parkway
Franklin, Massachusetts, U.S.A.

- Environmental Instruments 27 Forge Parkway Franklin, MA (508) 520-0430 www.thermo.com/tei
- Air Quality Instruments 02038 (866) 282-0430
- (508) 520-1460 fax
-

- Formerly doing business as Thermo Andersen,
- Thermo Environmental Instruments, Thermo GasTech,

Annexe A

Procédures d'essais en laboratoire

Les procédures d'essai décrites ci-dessous sont basées sur les modes opératoires donnés dans le projet de norme prEN 14211 de décembre 2002 « Qualité de l'Air Ambiant – Méthode de mesure pour la détermination de la concentration en dioxyde d'azote et monoxyde d'azote par chimiluminescence ».

A.1 Conditions générales d'essai

Pendant l'essai, pour chaque caractéristique métrologique, les valeurs des paramètres suivants doivent être stables dans la plage spécifiée au Tableau A.1.

Tableau A.1 — Points de réglage et stabilité des paramètres d'essai

Paramètre	Points de réglage
Pression relative en entrée des analyseurs	$\pm 0,2$ kPa
Température du gaz prélevé	De 20 °C à 23 °C ± 2 °C (sauf pour l'essai de température du gaz prélevé)
Température de l'air environnant	De 20 °C à 23 °C ± 2 °C (sauf pour l'essai de température de l'air environnant)
Tension électrique d'alimentation	220 V ± 1 % (sauf pour l'essai d'influence de la tension d'alimentation électrique)
Débit de l'échantillon dans l'analyseur	Génération du gaz à analyser en excès ; l'analyseur en essai prélève avec sa propre pompe le débit qui lui est nécessaire et l'excès est rejeté hors de l'enceinte

A.2 Temps de réponse

Le temps de réponse de l'analyseur est déterminé au débit nominal de prélèvement spécifié par le fabricant, au choix de la gamme de mesure, au réglage de la constante d'intégration électronique.

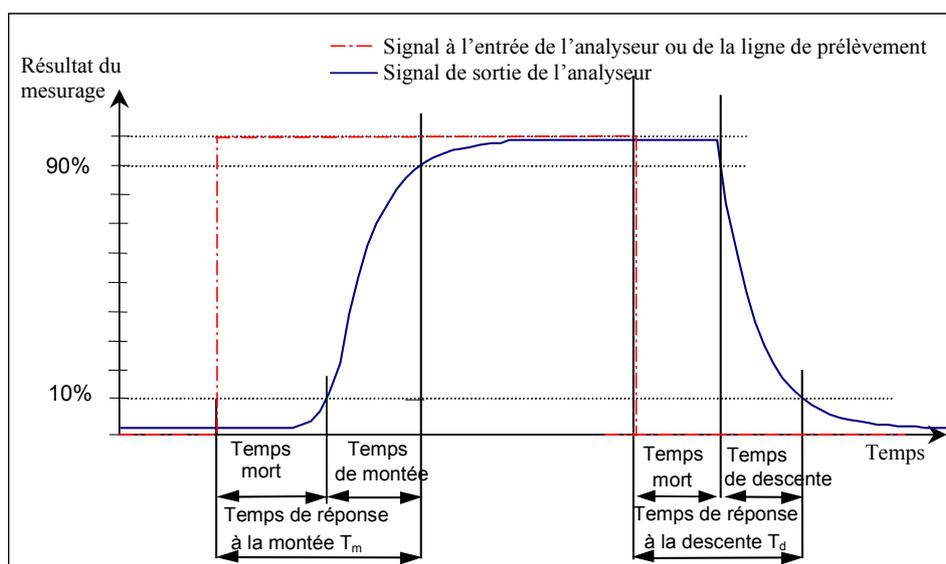
La détermination du temps de réponse doit être effectuée en appliquant à l'analyseur une fonction échelon de la concentration, entre moins de 20 % (par exemple gaz zéro) et jusqu'à environ 80 % de la valeur maximale de l'étendue de mesure certifiée et vice versa.

L'échelon de concentration croissant est réalisé en commutant la vanne permettant de passer de l'injection du gaz de concentration inférieure à 20 % de l'étendue de mesure, au gaz de concentration supérieure. Cet événement doit être chronométré et marque le début ($t = 0$) du temps mort à la montée. Lorsque la lecture atteint 100 % de la concentration appliquée, la commutation peut être effectuée en sens inverse, et cet événement marque le début ($t = 0$) du temps mort à la descente. Lorsque la lecture atteint 100 % de la concentration appliquée, le cycle complet est accompli.

Le temps écoulé (temps de réponse t_{90}) est mesuré entre le début de la variation en échelon et le moment où 90 % de la lecture finale stabilisée de la concentration appliquée est atteinte.

Le cycle complet est répété quatre fois. La moyenne des quatre temps de réponse à la montée et celle des quatre temps de réponse à la descente sont calculées.

Figure A.1 : schéma illustrant le temps mort, le temps de montée, le temps de descente et le temps de réponse



Evaluation du temps de stabilisation de l'analyseur

Note : ce protocole n'est pas décrit dans le projet de norme.

Pour calculer le temps de réponse t_{90} c'est à dire déterminer le temps au bout duquel 90 % de la lecture finale stabilisée est atteinte, il est nécessaire de définir au préalable le temps au bout duquel on estime avoir atteint cette lecture finale. En effet si les analyseurs atteignent relativement rapidement une concentration d'environ 90 % de la teneur du gaz étalon injecté, le temps pour que la concentration se stabilise peut en revanche être long (jusqu'à plus de 30 fois t_{90}).

Dans la présente évaluation, le temps de stabilisation a été calculé de la façon suivante :

- après 5 minutes d'enregistrement, la pente de la courbe [concentration en fonction du temps] a été calculée en chaque valeur d'acquisition en prenant en compte les valeurs d'acquisition des 5 minutes précédant le point considéré et les valeurs d'acquisition des 5 minutes suivantes ;

- le temps de stabilisation a été pris égal au temps nécessaire pour atteindre une valeur de pente égale à 0,02 (soit une valeur proche de zéro) ;
- la concentration correspondante a été considérée comme égale à la concentration finale.

La différence relative des temps de réponse est calculée comme suit :

$$T_{diff} = \left| \frac{\overline{T}_m - \overline{T}_d}{\overline{T}_m} \right| \times 100\%$$

où

T_{diff} est la différence relative entre le temps de réponse à la montée et le temps de réponse à la descente ;

\overline{T}_m est le temps de réponse à la montée ;

\overline{T}_d est le temps de réponse à la descente.

Légende pour les essais qui suivent :

p : nombre de niveaux de concentration d'essai c_j ; $j=1$ à p

m : nombre de répétitions du mesurage Y_i au niveau de concentration c_j ; $k=1$ à m

n : nombre total de mesurages ; $n = m \times p$; $i=1$ à n

A.3 Répétabilité

Un mesurage indépendant suivi de 19 mesurages élémentaires sont effectués aux différents niveaux de concentration encadrant la valeur limite horaire en NO entre c_j ($j=0$ à p ; $p=6$). Le test est effectué au niveau zéro et à une concentration en NO de l'ordre de la valeur limite horaire.

A partir de ces mesurages, l'écart-type de répétabilité (s_j) à chaque niveau de concentration c_j est calculé comme suit :

$$s_{r,j} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^m (Y_k - \overline{Y})^2}{m-1}}$$

où

$s_{r,j}$ est l'écart-type de répétabilité au niveau de concentration c_j (ppb) ;

Y_k est le $k^{\text{ième}}$ mesurage au niveau de concentration c_j (ppb) ;

\overline{Y} est la moyenne des 20 mesurages au niveau de concentration c_j (ppb) ;

m est le nombre de mesurages, $m = 20$.

La répétabilité r_j au niveau de concentration c_j est calculée comme suit :

$$r_j = t_{m-1; 0,975} \times s_{r,j}$$

où

$t_{m-1; 0,975}$ est le facteur bilatéral de Student t à un niveau de confiance de 95%, avec $m-1$ degrés de liberté (pour $m = 20$, $t_{m-1; 0,975} = 2,09$) ;

$s_{r,j}$ est l'écart-type de répétabilité au niveau de concentration c_j (ppb).

A.4 Ecart de linéarité

La linéarité de l'analyseur est étudiée dans la plage comprise entre 0 % et 95 % de la valeur maximale de l'étendue de mesure certifiée en utilisant au moins six concentrations (dont le point zéro).

Pour chaque concentration (notamment zéro), au moins cinq lectures indépendantes sont effectuées.

Les concentrations sont appliquées dans l'ordre suivant : 80 %, 40 %, 0 %, 60 %, 20 % et 95 %.

Le calcul de la fonction de régression linéaire et des résidus est réalisé comme décrit ci-dessous.

Etablissement de la droite de régression

Une fonction de régression linéaire sous la forme $Y_i = A + B \times c_i$ est établie à l'aide du calcul de la fonction $Y_i = a + B \times (c_i - \bar{c})$, comme décrit ci-dessous.

Pour le calcul de la régression, tous les points de mesure, y compris le zéro sont pris en considération. Le nombre total de points de mesure n est égal au nombre de niveaux de concentration p (au moins 6) multiplié par le nombre de répétitions m à chaque niveau de concentration (au moins 5).

Le coefficient a est obtenu comme suit : $a = \sum_{i=1}^n Y_i / n$

où Y_i : valeurs mesurées lors des m répétitions à chacun des p niveaux de concentration

n : nombre total de mesures : $m \times p$

Le coefficient B est obtenu comme suit : $B = \left(\sum_{i=1}^n Y_i (c_i - \bar{c}) \right) / \sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2$

où c_i : concentrations générées lors des m répétitions à chacun des p niveaux de concentration

\bar{c} : concentration moyenne générée calculée comme suit : $\bar{c} = \sum_{i=1}^n c_i$

La fonction $Y_i = a + B(c_i - \bar{c})$ est convertie en $Y_i = A + B \times c_i$ à l'aide du calcul de A :

$$A = a - B \times \bar{c}$$

Calcul des résidus de moyennes

Les résidus de moyenne de chaque point de calibrage (excepté au niveau zéro) sont calculés comme suit :

- Calcul de la valeur moyenne \overline{Y}_j au niveau de concentration c_j :

$$\overline{Y}_j = \sum_{k=1}^m (Y_k)_{c_j} / m \quad \text{en ppb}$$

où $(Y_k)_{c_j}$: kième valeur mesurée au niveau de concentration c_j

m : nombre de répétitions de mesures au niveau de concentration c_j

Calcul du résidu de chaque moyenne dc_j à chaque niveau de concentration c_j (excepté au point zéro) :

$$dc = \overline{Y}_j - (A + B \times c_j) \quad \text{en ppb}$$

- Calcul de la valeur relative du résidu $(dr)_{c_j}$ à chaque niveau de concentration c_j :

$$(dr)_{c_j} = \frac{dc_j}{\overline{Y}_j} \times 100 \quad \text{en \% du niveau de concentration}$$

La plus grande valeur de résidu relatif est donnée comme résultat de l'essai, et est prise en compte lors de l'établissement du budget d'incertitude.

Au niveau zéro, le résidu correspond à la différence entre la valeur moyenne mesurée \overline{Y}_0 et la concentration générée ($c_j=c_0$), c'est à dire est égal à \overline{Y}_0 .

A.5 Dérive à court terme

L'analyseur est ajusté au zéro et en concentration (à environ 70 % à 80 % de la valeur maximale de l'étendue de mesure certifiée de NO). Ensuite, un mesurage indépendant suivi de 9 mesurages élémentaires sont effectués, d'abord au zéro puis en concentration. A partir de ces 10 mesurages, la moyenne est calculée au zéro et en concentration.

L'analyseur doit continuer de fonctionner dans les conditions de laboratoire en analysant l'air ambiant. Au bout de 12 heures, les gaz de zéro et en concentration sont introduits dans l'analyseur, et un mesurage indépendant suivi de 9 mesurages élémentaires sont à nouveau effectués, d'abord au zéro puis en concentration. Les moyennes au zéro et en concentration sont calculées.

La dérive à court terme au zéro et en concentration est calculée comme suit :

$$D_{s,z} = (\overline{Y}_{z,2} - \overline{Y}_{z,1})$$

où

$D_{s,z}$ est la dérive au zéro sur 12 heures (ppb) ;

$\overline{Y}_{z,1}$ est la moyenne des mesures avec le gaz de zéro avant la période de dérive (ppb) ;

$\overline{Y}_{z,2}$ est la moyenne des mesures avec le gaz de zéro à la fin de la période de dérive (12 heures) (ppb).

$$D_{s,s} = (\overline{Y}_{s,2} - \overline{Y}_{s,1}) - D_{s,z}$$

où

$D_{s,s}$ est la dérive en concentration sur 12 heures (ppb) ;

$\overline{Y}_{s,1}$ est la moyenne des mesurages en concentration avant la période de dérive (ppb) ;

$\overline{Y}_{s,2}$ est la moyenne des mesurages en concentration à la fin de la période de dérive (12 heures) (ppb).

A.6 Coefficient de sensibilité à la pression du gaz prélevé

Les mesurages doivent être effectués à une concentration d'environ 70 % à 80 % de la valeur maximale de l'étendue de mesure certifiée, à une pression absolue d'environ 80 kPa \pm 0,2 kPa et à une pression absolue d'environ 110 kPa \pm 0,2 kPa.

L'influence de la pression du gaz prélevé est calculée comme suit :

$$b_{gp} = \left| \frac{(\overline{Y}_2 - \overline{Y}_1)}{c_j \times (P_2 - P_1)} \right| \times 100 \%$$

où

b_{gp} est l'influence de la pression du gaz prélevé, exprimée en pourcentage de la valeur mesurée par kPa ;

\overline{Y}_1 est la concentration moyenne pour les mesurages à la pression P_1 (ppb) ;

\overline{Y}_2 est la concentration moyenne pour les mesurages à la pression P_2 (ppb) ;

c est la concentration en NO du gaz appliqué (ppb) ;

P_1, P_2 sont les pressions d'essai (kPa).

Note : les conditions requises de variation de la pression atmosphérique ont été atteinte lors d'un épisode météorologique de forte dépression suivie d'un anticyclone.

A.7 Coefficient de sensibilité à la température du gaz prélevé

Pour déterminer la sensibilité à la température du gaz prélevé, des mesurages doivent être effectués à des températures du gaz prélevé égales à -30 °C et $+40$ °C.

Note : en situation réelle de mesure, la température à l'entrée de l'analyseur dépend de la longueur et du diamètre, de l'isolation ou/et du chauffage de la ligne d'échantillonnage, depuis le point de prélèvement à l'extérieur jusqu'à l'analyseur, du débit de prélèvement, du temps de résidence du gaz à l'intérieur, de la température et du brassage de l'air du local dans lequel se trouve l'analyseur.

Compte tenu de l'imprécision du protocole d'essai celui-ci n'a pas été effectué.

L'influence de la température est déterminée à une concentration d'environ 70 % à 80 % de la valeur maximale de l'étendue de mesure certifiée. Pour chaque température, un mesurage indépendant suivi de deux mesurages élémentaires sont effectués.

La température du gaz prélevé, mesurée à l'entrée de l'analyseur, doit être maintenue constante pendant au moins 30 minutes.

L'influence de la température du gaz prélevé est calculée comme suit :

$$b_{gt} = \frac{(\overline{Y}_2 - \overline{Y}_1)}{(T_{ech,2} - T_{ech,1})}$$

où

b_{gt} est l'influence de la température du gaz prélevé (ppb/°C) ;

\overline{Y}_1 est la concentration moyenne pour les mesurages à la température du gaz prélevé $T_{ech,1}$;

\overline{Y}_2 est la concentration moyenne pour les mesurages à la température du gaz prélevé $T_{ech,2}$;

$T_{ech,1}$, $T_{ech,2}$ sont les températures d'essai du gaz prélevé (°C).

A.8 Coefficient de sensibilité à la température de l'air environnant

L'influence de la température de l'air environnant est déterminée aux températures suivantes (dans la plage spécifiée par le fabricant) :

- la température minimale spécifiée (T_{env_min}) ;
- la température du laboratoire ($T_{enceinte}$), voir tableau A.1 ;
- la température maximale spécifiée (T_{env_max}).

L'influence est déterminée à une concentration d'environ 70 % à 80 % de la valeur maximale de l'étendue de mesure certifiée. Pour chaque température, un mesurage indépendant et deux mesurages élémentaires au zéro et en concentration sont effectués.

Les mesurages sont effectués selon la séquence suivante de températures : $T_{enceinte}$, T_{env_min} , $T_{enceinte}$ et $T_{enceinte}$, T_{env_max} , $T_{enceinte}$

Afin d'exclure toute dérive éventuelle due à des facteurs autres que la température, les mesurages à T_1 sont moyennés, ce qui conduit à la formule suivante pour le calcul de l'influence de la température de l'air environnant :

$$b_{st} = \left| \frac{\overline{Y}_{T_{env_max}} - \frac{\overline{Y}_1 + \overline{Y}_2}{2}}{T_{env_max} - T_{enceinte}} \right| \text{ pour l'essai à } T_{env_max} ;$$

$$b_{st} = \left| \frac{\overline{Y_{T_{env_min}}} - \frac{\overline{Y_1} + \overline{Y_2}}{2}}{T_{env_min} - T_{enceinte}} \right| \text{ pour l'essai à } T_{env_min}$$

où

b_{st} est l'influence de la température de l'air environnant au zéro ou en concentration, et à T_{env_min} ou T_{env_max} (ppb/K) ;

$\overline{Y_{T_{env_max}}}$ est la moyenne des mesurages à T_{env_max} (ppb) ;

$\overline{Y_{T_{env_min}}}$ est la moyenne des mesurages à T_{env_min} (ppb) ;

$\overline{Y_1}$ est la première moyenne des mesurages à $T_{enceinte}$ juste après le calibrage (ppb) ;

$\overline{Y_2}$ est la seconde moyenne des mesurages à $T_{enceinte}$ juste avant le calibrage (ppb) ;

$T_{enceinte}$ est la température de l'air environnant dans le laboratoire (°C) ;

Dans le rapport d'évaluation, l'influence de la température de l'air environnant correspond à la plus grande des deux valeurs issues des deux calculs à T_{env_min} et à T_{env_max} .

A.9 Coefficient de sensibilité à la tension électrique

Le coefficient de sensibilité à la tension est déterminé aux deux extrémités de la plage de tension spécifiée, à la concentration zéro et à une concentration d'environ 70 % à 80 % de la valeur maximale de l'étendue de mesure certifiée. Un mesurage indépendant suivi de deux mesurages élémentaires sont effectués pour chaque tension et pour chaque concentration.

L'influence de la tension est calculée comme suit :

$$b_v = \frac{(\overline{Y_{V_max}} - \overline{Y_{V_min}})}{(V_{max} - V_{min})}$$

où

b_v est l'influence de la tension (ppb/V) ;

$\overline{Y_{V_max}}$ est la lecture moyenne de concentration des mesurages à la tension V_{max} (ppb) ;

$\overline{Y_{V_min}}$ est la lecture moyenne de concentration des mesurages à la tension V_{min} (ppb) ;

V_{max} est la tension maximale spécifiée par le fabricant (V) ;

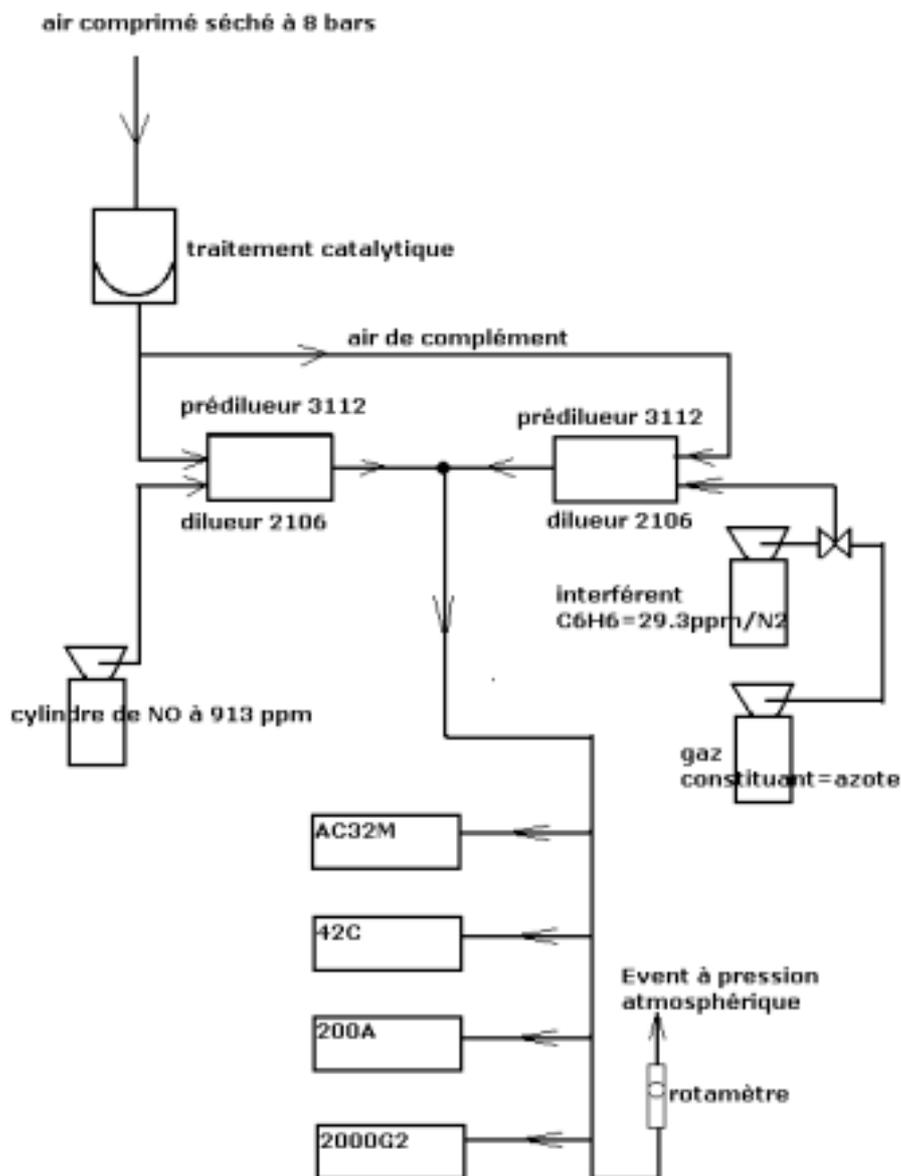
V_{min} est la tension minimale spécifiée par le fabricant (V).

Dans le rapport d'évaluation, l'influence de la tension correspond au plus grand des résultats au zéro et en concentration.

Pour un analyseur alimenté en courant continu, l'essai de sensibilité à la tension pour l'approbation de type doit être effectué dans la plage correspondant à $\pm 10\%$ de la tension nominale.

A.10 Interférents

Figure 5 : schéma du banc d'essai pour tester l'influence du benzène, du CO₂, du NH₃ et de l'ozone.



Les interférents peuvent donner une réponse positive ou négative.

L'essai est réalisé à la concentration zéro c_0 et à une concentration d'essai c_j proche de la valeur limite horaire.

Les interférents soumis à l'essai ainsi que leurs concentrations respectives sont donnés dans le Tableau A.2 ci-dessous.

Tableau A.2 : concentrations des interférents à tester

Interférents	Concentration d'essai
Humidité	10 000 ppm (correspondant à 50% d'humidité relative à 293 K et 101,3 kPa)
C ₆ H ₆ et C ₇ H ₈	0 et 5 ppb
NH ₃	0 et 200 ppb
CO ₂	0 et 350 ppb
O ₃	200 ppb et interpolation à 100 ppb

L'influence de chaque interférent est déterminée séparément. Une correction de la concentration en NO est effectuée pour tenir compte de l'effet de dilution provoqué par l'addition d'un interférent (par exemple de la vapeur d'eau).

Après ajustement de l'analyseur au zéro et en concentration, un mélange de gaz de zéro et de l'interférent soumis à essai est introduit dans l'analyseur. Avec ce mélange, un mesurage indépendant suivi de deux mesurages élémentaires sont effectués. Ce mode opératoire est répété avec un mélange en NO à la concentration c_j et de l'interférent soumis à essai.

L'influence au niveau de concentration zéro c_0 et à la concentration c_j est calculée comme suit :

$$X_{\text{int,z}} = \overline{Y}_0$$

où $X_{\text{int,z}}$ est l'influence de l'interférent au niveau de concentration zéro (ppb) ;
 \overline{Y}_0 est la moyenne des mesurages au zéro (ppb).

et :

$$X_{\text{int,c}_j} = \overline{Y}_j - c_j$$

où $X_{\text{int,c}_j}$ est l'influence de l'interférent à la concentration c_j (ppb) ;
 \overline{Y}_j est la moyenne des mesurages à la concentration c_j (ppb) ;
 c_j est la concentration du gaz appliqué au niveau de la valeur limite horaire (ppb).

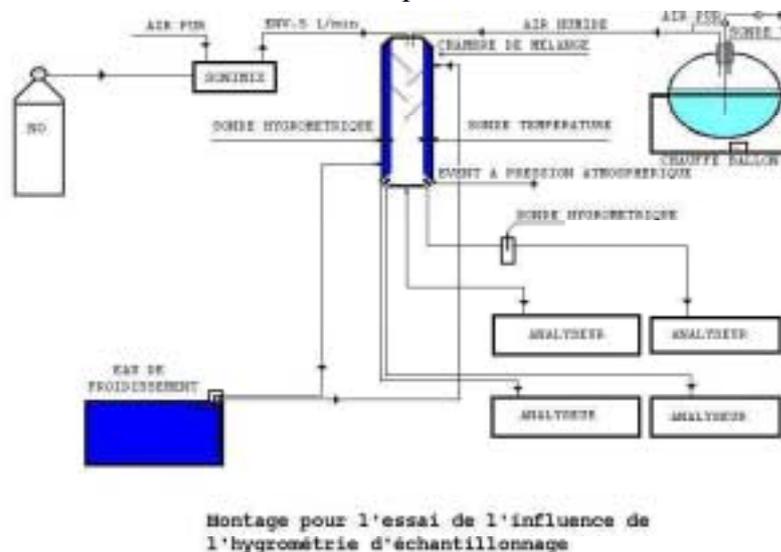
La configuration du banc d'essai est schématisée sur la figure 4.

Pour humidifier l'échantillon d'air analysé par l'appareil, un flux d'air zéro de débit constant traverse une ampoule chauffée contenant une réserve d'eau ; l'air ainsi humidifié à environ 5 l/min est amené jusqu'à l'entrée du manifold au moyen d'une ligne chauffée, où il est mélangé à l'air sec contenant le NO à environ 1 ou 5 l/min. Le mélange obtenu (à la température de 20°C) à une humidité relative de 50% et une concentration en NO nulle pour l'essai au niveau zéro et une concentration d'environ 330 ppb pour l'essai en concentration. Pour ce dernier cela implique de générer une concentration en NO supérieure à 330 ppb pour tenir compte de la dilution par l'air humide selon les essais.

Pour l'essai sans interférent, le flux d'air humidifié est remplacé par un flux d'air zéro sec, de débit égal à celui de l'air humidifié, afin d'avoir la même dilution de l'air contenant le NO dans l'air.

L'effet est calculé en % de la concentration puis ramené à la valeur de la limite horaire en ppb à 104 ppb de NO.

Figure 4 : schéma du banc d'essai pour tester l'influence de la vapeur d'eau



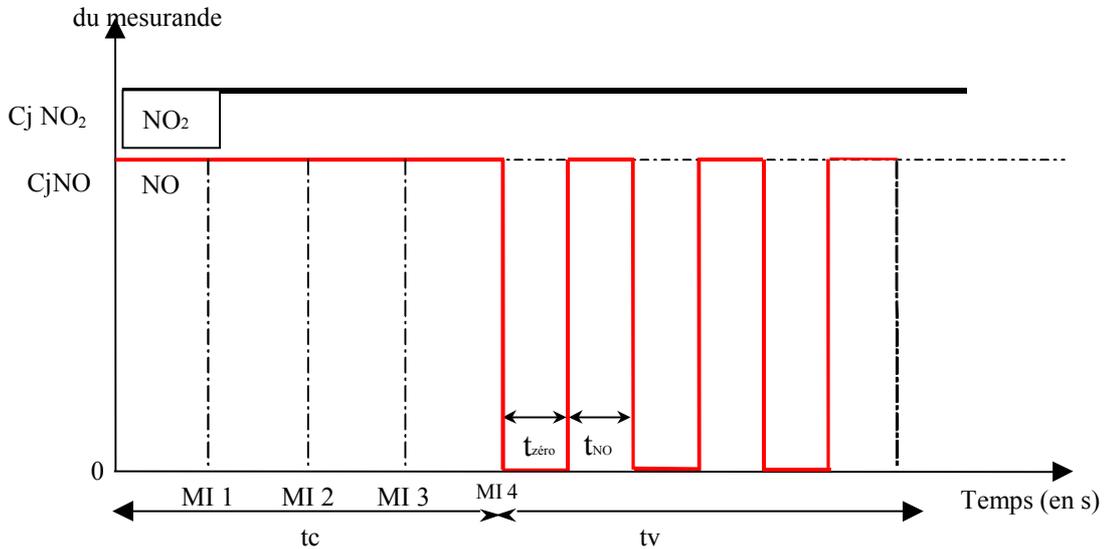
A.11 Essai de moyennage

L'essai de moyennage donne une mesure de l'incertitude des valeurs moyennes due à des variations à court terme de la concentration de l'air prélevé, plus rapides que le processus de mesure de l'analyseur. En général, le comportement de l'analyse de NO₂ à une variation de concentration en NO est le résultat de la détermination d'un enchaînement de mesures de NO et de NO_x, ce qui dure un certain temps.

Pour déterminer l'incertitude due au moyennage, les concentrations suivantes sont appliquées à l'analyseur et les lectures sont enregistrées à chaque concentration (voir Figure A.2) :

- une concentration en NO₂ constante $c_{j\text{NO}_2}$, égale à environ le double de la valeur limite horaire ;
- une variation en échelon de la concentration en NO, entre zéro et $c_{j\text{NO}}$.

Figure A.2 : Variations de concentration pour l'essai d'erreur de moyennage



La période de temps (t_c) pendant laquelle la concentration en NO_2 est constante doit être au moins égale à la période nécessaire pour obtenir quatre lectures indépendantes. La période de temps (t_v) pendant laquelle les variations de concentration en NO sont appliquées doit être au moins égale à la période nécessaire pour obtenir quatre lectures indépendantes.

Les créneaux de concentration en NO ont une durée (t_{NO}) de 45 secondes et sont suivis par des créneaux de concentration zéro d'une durée (t_{zero}) de 45 secondes.

Par ailleurs t_v doit être un nombre entier de paires de t_{NO} et t_{zero} , supérieur ou égal à trois.

L'erreur de moyennage (X_{av}) est calculée comme suit :

$$X_{\text{av}} = \frac{\overline{Y_{\text{const}}} - 2 \times \overline{Y_{\text{var}}}}{\overline{Y_{\text{const}}}} \times 100\%$$

où

X_{av} est l'erreur de moyennage (%) ;

$\overline{Y_{\text{const}}}$ est la moyenne d'au moins quatre mesurages indépendants pendant la période de concentration constante (t_c) (ppb) ;

$\overline{Y_{\text{var}}}$ est la moyenne d'au moins 4 concentrations moyennes obtenues sur des périodes t_{NO} correspondants à des créneaux à une concentration de 95 % de la valeur limite et de 4 concentrations moyennées obtenues sur des périodes t_{zero} correspondants à des créneaux en concentration zéro (ppb).

A.12 Différence entre le port de prélèvement et le port de calibrage

Si l'analyseur comporte des ports différents pour le prélèvement et le calibrage, la différence de réponse de l'analyseur selon que le gaz est introduit par l'un ou par l'autre est étudiée.

L'essai est conduit en introduisant dans l'analyseur, par le port de prélèvement, un gaz d'essai à une concentration entre 70 % et 80 % de la valeur maximale de l'étendue de mesure certifiée. L'essai consiste à effectuer un mesurage indépendant suivi de deux mesurages élémentaires. Après une période d'au moins 4 temps de réponse, l'essai est répété avec le port de calibrage.

La différence est calculée comme suit :

$$D_{sc} = \frac{\bar{Y}_s - \bar{Y}_c}{c_j} \times 100\%$$

où

D_{sc} est la différence entre le port de prélèvement et le port de calibrage (%);

\bar{Y}_s est la moyenne des mesurages par le port de prélèvement (ppb);

\bar{Y}_c est la moyenne des mesurages par le port de calibrage (ppb);

c_j est la concentration du gaz d'essai (ppb).

Note : l'essai de détermination de la différence entre port de prélèvement et port de calibrage n'a pas été effectué au cours de la présence étude, car l'analyseur testé ne disposait que d'un port prélèvement.

A.13 Essais sur site

A.13.1 Dérive à long terme

Les dérives de zéro et d'échelle ont été déterminées sur tous les points obtenus tous les trois jours avec le gaz de zéro et le gaz de calibrage et sans action sur les instruments. Les dérives des analyseurs soumis à l'essai sont calculées au zéro et en concentration, en calculant les régressions linéaires sur tous les points de calibrage.

Les résultats sont exprimés en ppb/90jours pour la dérive de zéro

et en %/90jours de la valeur mesurée pour la dérive en concentration.

$D_{L,z}$ et $D_{L,s}$ doivent remplir les critères de performance du Tableau 1.

A.13.2 Reproductibilité sur site

La reproductibilité dans les conditions du site est calculée à partir des moyennes horaires calculée pendant la période de trois mois.

La différence d_f de chaque $i^{\text{ème}}$ mesurage parallèle est calculée comme suit :

$$d_{f,i} = (x_{1,f})_i - (x_{2,f})_i$$

La différence moyenne de ces mesurages est calculée comme suit :

$$\bar{d}_f = \frac{\sum d_{fi}}{n}$$

où

$d_{f,i}$ est la $i^{\text{ème}}$ différence d'un mesurage parallèle (en ppb) ;

\overline{d}_f est la différence moyenne (en ppb) ;

$(x_{1,f})_i$ est le $i^{\text{ème}}$ résultat de mesure de l'analyseur 1, corrigé mathématiquement pour tenir compte de la dérive au zéro et en concentration (en ppb) ;

$(x_{2,f})_i$ est le $i^{\text{ème}}$ résultat de mesure de l'analyseur 2, au même moment que le résultat de mesure de l'analyseur 1, corrigé mathématiquement pour tenir compte de la dérive au zéro et en concentration (en ppb) ;

n est le nombre de mesurages parallèles.

L'écart-type de reproductibilité (dans les conditions sur site) (s_f) est calculé comme suit :

$$s_f = \sqrt{\frac{\sum (d_{f,i} - \overline{d}_f)^2}{n-1}}$$

où

$d_{f,i}$ est la différence du $i^{\text{ème}}$ mesurage parallèle (en ppb) ;

\overline{d}_f est la différence moyenne (en ppb) ;

n est le nombre de mesurages parallèles.

La reproductibilité absolue sur site ($r_{f,abs}$) est calculée comme suit :

$$r_{f,abs} = t_{n-1; 0,05} \times s_f / \sqrt{2}$$

où

$t_{n-1, 0,05}$ est le facteur bilatéral de Student t à un niveau de confiance de 0,05, avec $n-1$ degrés de liberté.

La reproductibilité relative sur site (r_f) est calculée comme suit :

$$r_f = (r_{f,abs} / av) \times 100$$

où

r_f est la reproductibilité relative sur site (%) ;

$r_{f,abs}$ est la reproductibilité absolue sur site (en ppb) ;

av est la concentration moyenne du mesurande pendant l'essai sur site (en ppb).

La reproductibilité relative sur site, r_f , doit remplir le critère de performance de 5 %

A.13.3 Période de fonctionnement sans intervention

La période de fonctionnement sans intervention est la période pendant laquelle la dérive remplit le critère de performance de la dérive à long terme. Si le fabricant spécifie une période plus courte pour des raisons de maintenance, alors cette période est considérée comme la période de fonctionnement sans intervention. Si un des analyseurs est défaillant pendant l'essai sur site, celui-ci doit être redémarré pour déterminer si la défaillance était accidentelle ou imputable à une mauvaise conception.

La spécification européenne demande à ce que les deux analyseurs fonctionnent sur une période de 3 mois sans réglage sauf si le fabricant indique une période plus courte avec un minimum de 2 semaines.

Les tableaux de détermination de la période de fonctionnement sans intervention, les résultats sont issus des calculs de dérive de zéro et de dérive de concentration sur les 31 vérifications avec les gaz de zéro et de calibrage sans action physique sur les analyseurs :

- Temps au bout duquel la dérive de zéro atteint 5 ppb
- Temps au bout duquel la dérive de niveau atteint 5 %

A.13.4 Période de disponibilité de l'analyseur

Le bon fonctionnement des analyseurs doit être vérifié au moins toutes les deux semaines. Il est recommandé d'effectuer cette vérification quotidiennement pendant les deux premières semaines. Ces contrôles sont des contrôles de vraisemblance des valeurs mesurées ainsi que, le cas échéant, des signaux d'état et d'autres paramètres pertinents. L'heure, la durée et la nature de tout dysfonctionnement doivent être enregistrées.

La période totale durant laquelle les résultats de mesure sont exploitables est la durée de l'essai sur site pendant laquelle on obtient des résultats de mesure valides pour les concentrations de l'air ambiant. Cette période ne doit pas comprendre le temps nécessaire aux calibrages, au conditionnement des lignes de prélèvement et des filtres et à la maintenance.

La disponibilité de l'analyseur est calculée comme suit :

$$A_a = \frac{t_u}{t_t} \times 100 \%$$

où

A_a est la disponibilité de l'analyseur ;

t_u est la durée totale pendant laquelle les résultats de mesure sont exploitables ;

t_t est la durée de l'essai sur site moins le temps de calibrage, de conditionnement et de maintenance.

t_u et t_t doivent être exprimés dans les mêmes unités (par exemple en heures).

La disponibilité doit remplir le critère de performance de la norme CEN >90 %.

Annexe B

Résultats des essais en laboratoire et sur site

B.1 Temps de réponse

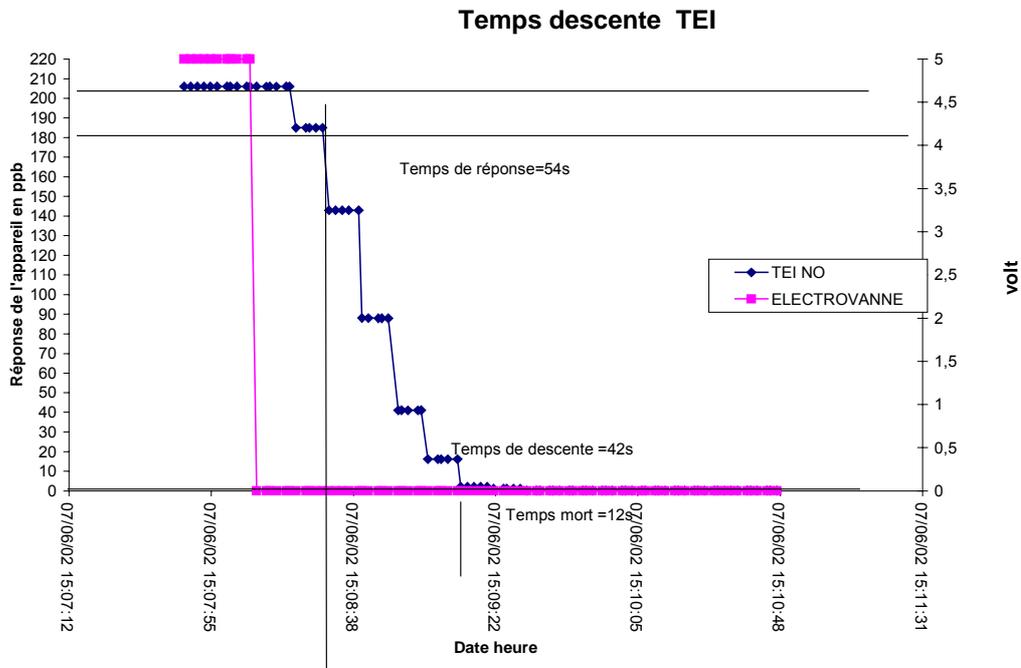
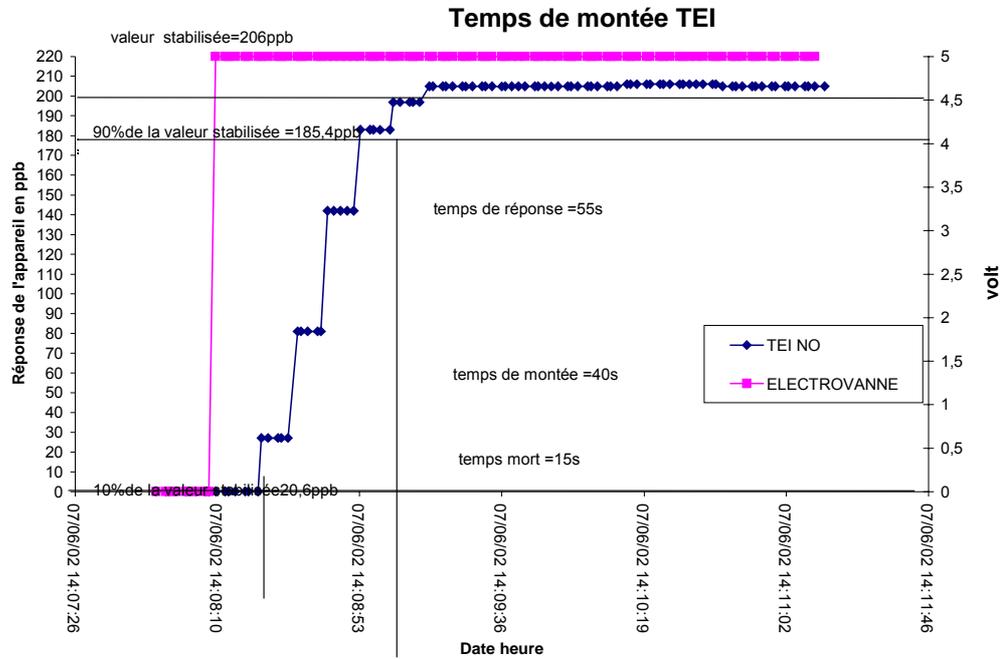
Les résultats des moyennes des 4 essais à la montée et des 4 essais à la sont donnés ci-dessous.

	A saut croissant NO	A saut croissant NO ₂	A saut décroissant NO	A saut décroissant NO ₂	
Temps de réponse à la montée	55	56			
Temps de réponse à la descente			54	54	
<u>Différence relative entre temps de réponse à la montée et temps de réponse à la descente en NO</u>					2 %
<u>Différence relative entre temps de réponse à la montée et temps de réponse à la descente en NO₂</u>					4 %

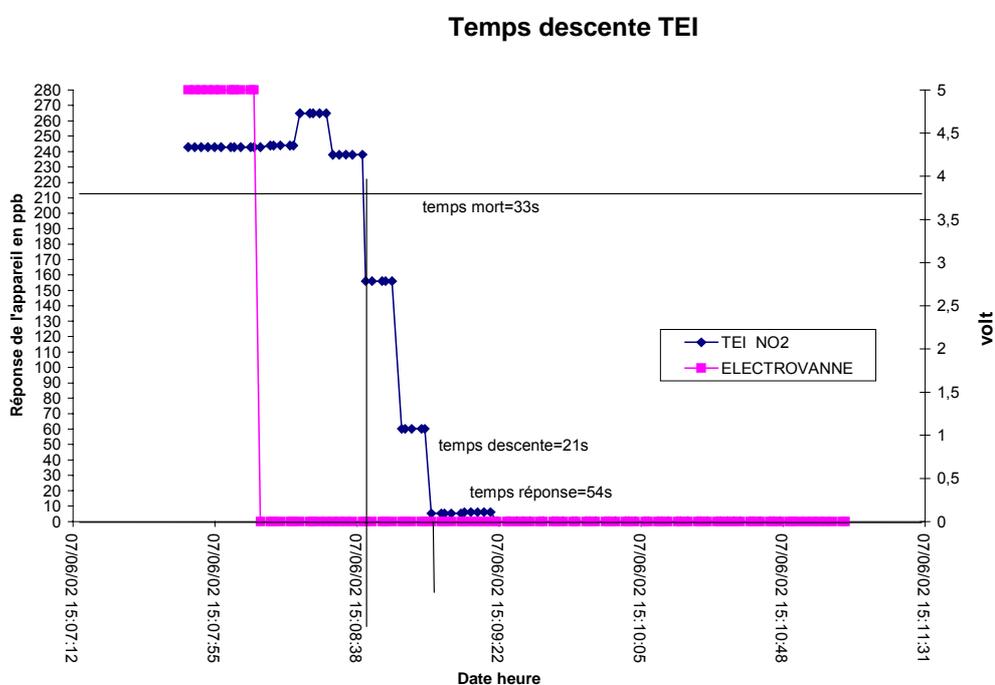
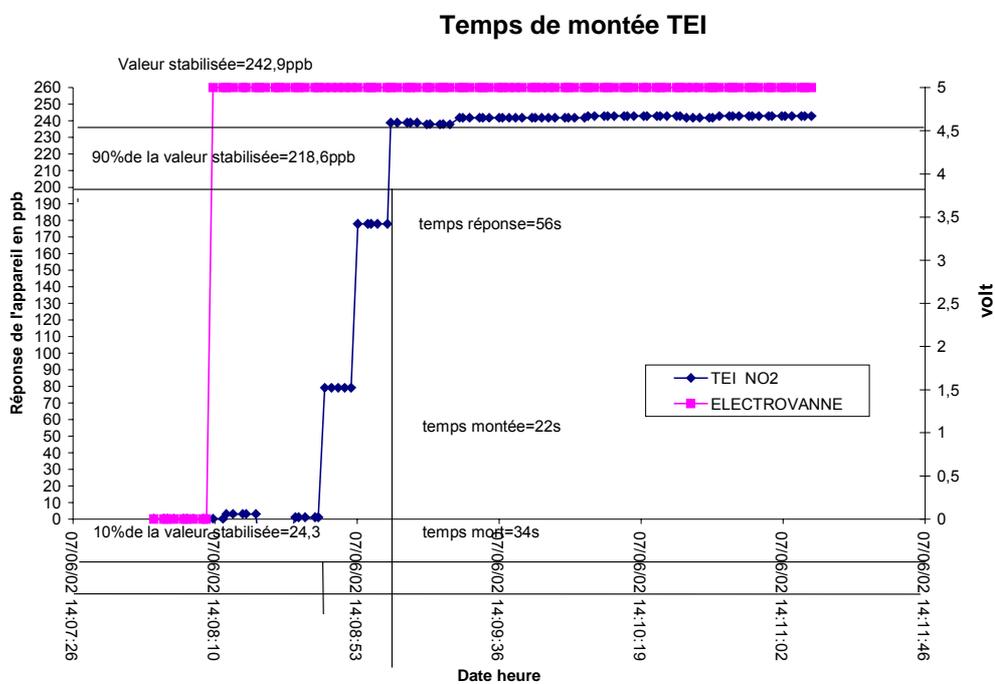
Sur les graphiques qui suivent sont illustrés :

- le temps de réponse à échelon croissant et décroissant pour le NO,
- le temps de réponse à échelon croissant et décroissant pour le NO₂,
- la détermination du temps de stabilisation t_{100} de la réponse de l'analyseur pour le premier échelon croissant : graphe de la pente de la régression linéaire glissante sur 10 min en fonction du temps,
- la détermination du temps de stabilisation t_{100} de la réponse de l'analyseur pour le premier échelon décroissant.

Courbes des temps de réponse à saut croissant et décroissant en NO:



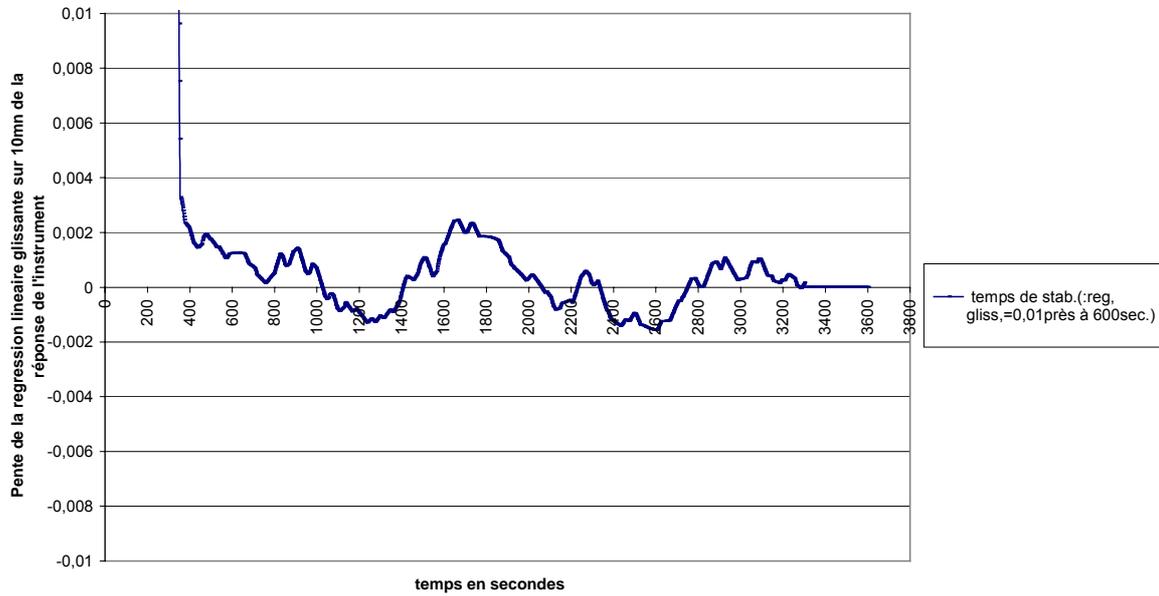
Courbes des temps de réponse à saut croissant et décroissant en NO₂:



Le temps de stabilisation a été obtenu à 1020 secondes soit 19 fois le temps de réponse.

La figure ci-après illustre l'étude du temps de stabilisation de la lecture par l'analyseur.

Etude du temps de stabilisation: pente de la regression lineaire glissante sur 10mn de la réponse de l'instrument avec Modèle 42C .



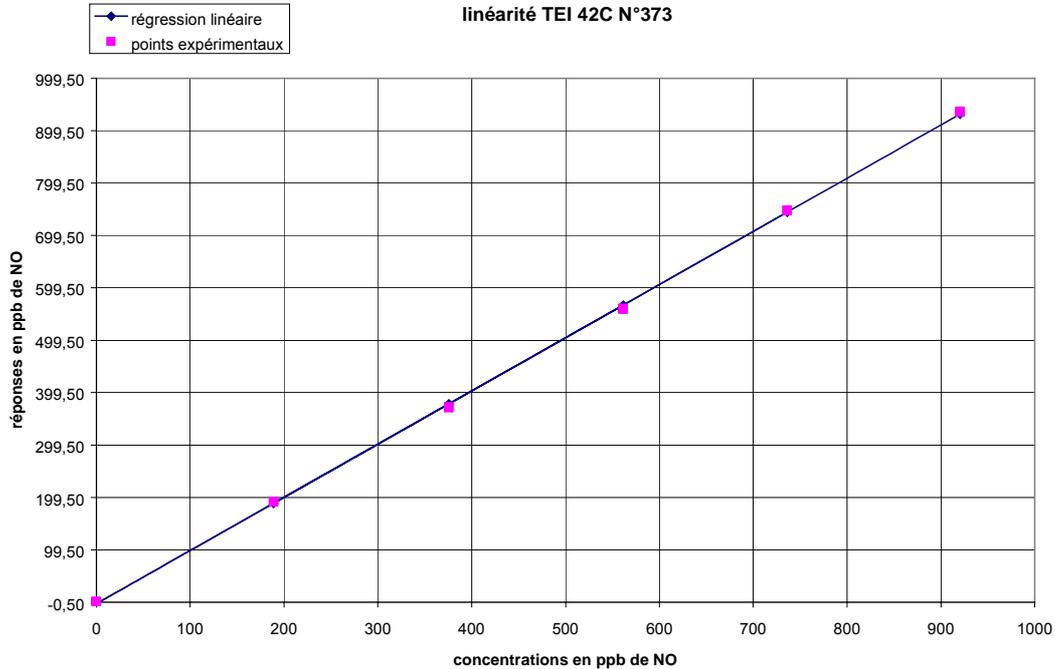
B.2 Répétabilité

Concentration en NO pour le test au niveau le plus proche de la VLH : 186 ppb

	Essai à zéro	Essai au niveau de la VLH
Ecart-type de répétabilité	0.005 ppb	0.229 ppb
Répétabilité t (95%, 19)	0.01 ppb	0.48 ppb

B.3 Ecart de linéarité

Droite de régression linéaire :

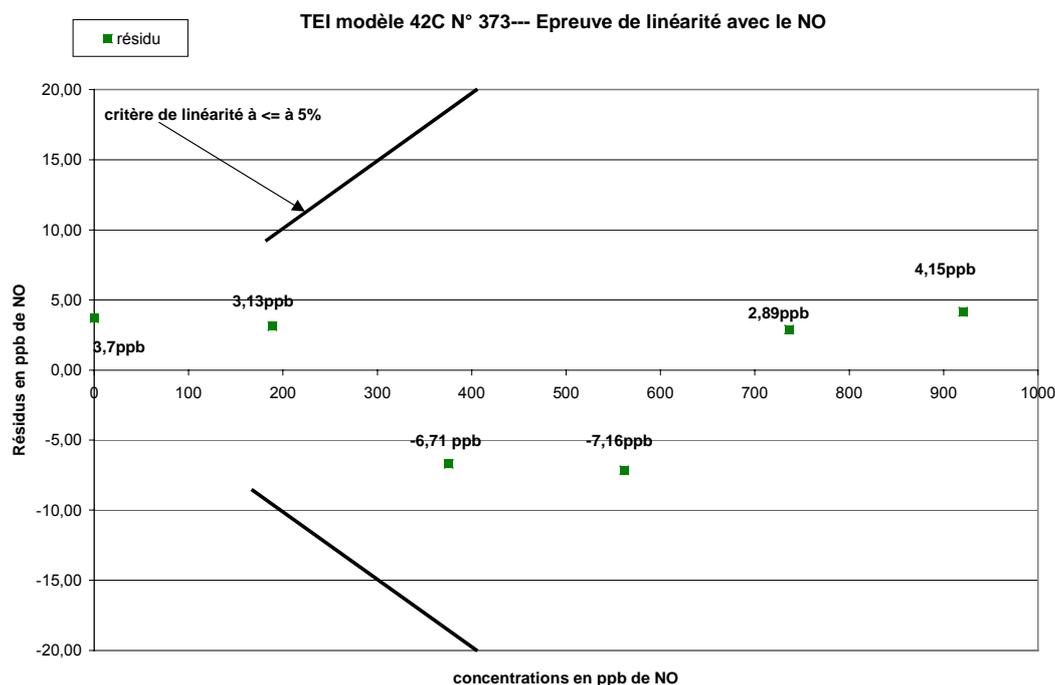


Calcul des résidus

Concentration générée en ppb	\bar{Y}_j en ppb	dc _j en ppb	dr _j en %
736.2	746.88	2.89	0.39
375.7	371.23	-6.71	-1.79
0	0.12	0.12	
561.5	559.38	-7.16	1.28
188.9	191.31	3.13	1.66
920.55	935.29	4.15	0.45

Avec :

- \bar{Y}_j : moyenne des 5 mesurages indépendants
- dc_j : résidu absolu : écart entre \bar{Y}_j et la valeur estimée par la régression pour les concentrations différentes de zéro: au niveau zéro dc_j = \bar{Y}_0
- dr_j : résidu relatif exprimé en % de la valeur mesurée



B.4 Dérive à court terme

Niveau zéro $C_{NO}=0$	Concentration moyenne au temps zéro	0.161 ppb
	Concentration moyenne au temps 12h	0.169 ppb
	Dérive à court terme au zéro	0.008 ppb
$C_{NO} \approx 80\%$ PE	Concentration moyenne au temps zéro	937.818 ppb
	Concentration moyenne au temps 12h	938.317 ppb
	Dérive à court terme à 95% PE	0.491 ppb

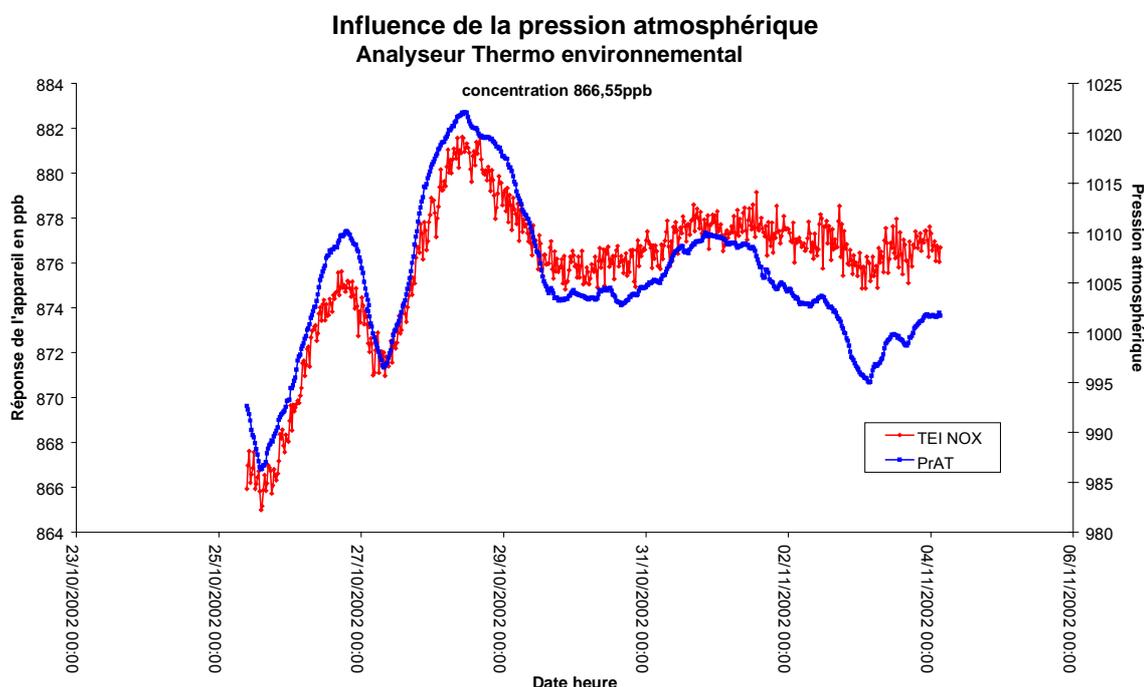
B.5 Influence de la pression atmosphérique

Concentration en NO pour le test en concentration : 875 ppb

Conditions d'essai	P_{min}			P_{max}			b_{gp} %/kPa
	P_{moy} (kPa)	Ecart type (kPa)	$C_{mesurée}$ (ppb)	P_{moy} (kPa)	Ecart type (kPa)	$C_{mesurée}$ (ppb)	
$C_{NO} = 875$	98.64	0.51	856.85	101.008	0.29	867.37	0.50

Avec b_{gt} : coefficient de sensibilité à la pression de l'échantillon

Courbe du NO f(pression) pour l'appareil 42C N°373



B.6 Influence de la température de l'air environnant

Le coefficient de sensibilité à la température de l'air environnant b_{st} est donné par :

$$b_{st} = \frac{\frac{\overline{Y_{T_{env_max}}} - \overline{Y_1} + \overline{Y_2}}{2}}{T_{env_max} - T_{enceinte}} \quad \text{pour l'essai à } T_{env_max} ;$$

$$b_{st} = \frac{\frac{\overline{Y_{T_{env_min}}} - \overline{Y_1} + \overline{Y_2}}{2}}{T_{env_min} - T_{enceinte}} \quad \text{pour l'essai à } T_{env_min}$$

où

b_{st} est l'influence de la température de l'air environnant au zéro ou en concentration, et à T_{env_min} ou T_{env_max} (ppb/K) ;

$\overline{Y_{T_{env_max}}}$ est la moyenne des mesurages à T_{env_max} (ppb) ;

$\overline{Y_{T_{env_min}}}$ est la moyenne des mesurages à T_{env_min} (ppb) ;

$\overline{Y_1}$ est la première moyenne des mesurages à $T_{enceinte}$ juste après le calibrage (ppb) ;

$\overline{Y_2}$ est la seconde moyenne des mesurages à $T_{enceinte}$ juste avant le calibrage (ppb) ;

$T_{enceinte}$ est la température de l'air environnant dans le laboratoire (°C) ;

Températures d'air environnant pendant les différentes phases des tests

Cycles de température : $T_{\text{enceinte}} - T_{\text{env_min}} - T_{\text{enceinte}}$ et $T_{\text{enceinte}} - T_{\text{env_max}} - T_{\text{enceinte}}$

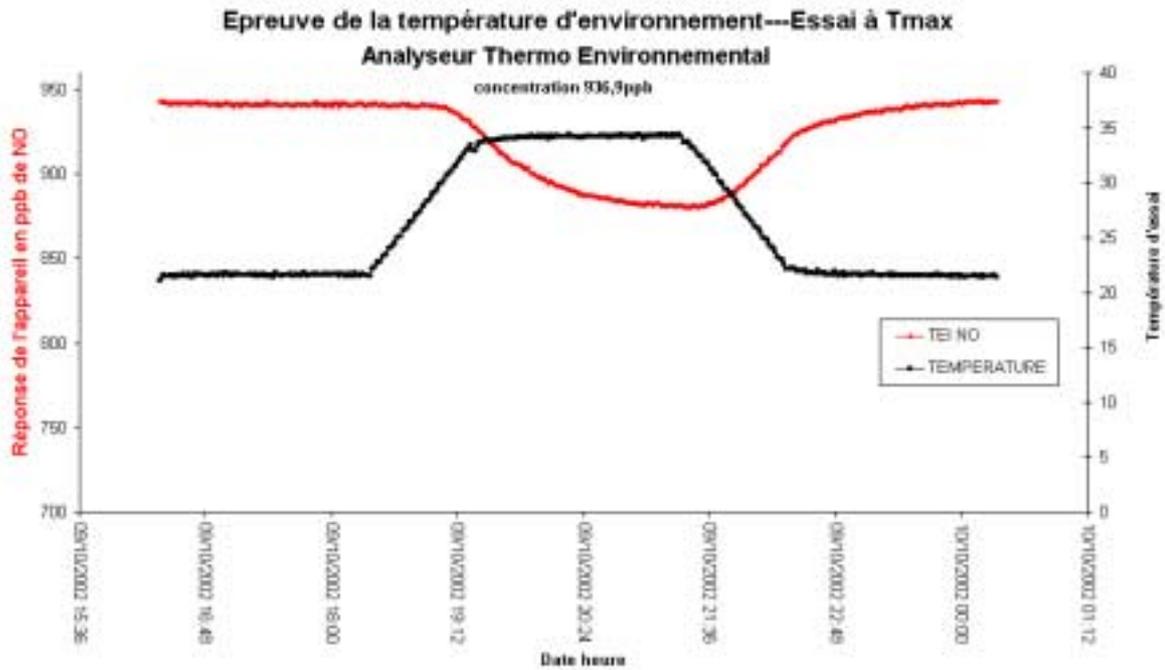
Conditions d'essai			T_{enceinte} (°C)	$T_{\text{env_max}} / T_{\text{env_min}}$ (°C)	T_{enceinte} (°C)
Test à $T_{\text{env_min}}$	$C_{\text{NO}} = 0$	Moyenne	21.77	14.72	21.37
		Ecart type	0.005	0.057	0.093
	$C_{\text{NO}} \approx 80\% \text{ PE}$	Moyenne	21.37	14.66	21.51
		Ecart type	0.068	0.208	0.103
Test à $T_{\text{env_max}}$	$C_{\text{NO}} = 0$	Moyenne	21.29	33.93	21.57
		Ecart type	0.129	0.085	0.098
	$C_{\text{NO}} \approx 80\% \text{ PE}$	Moyenne	21.63	34.27	21.5
		Ecart type	0.117	0.102	0.076

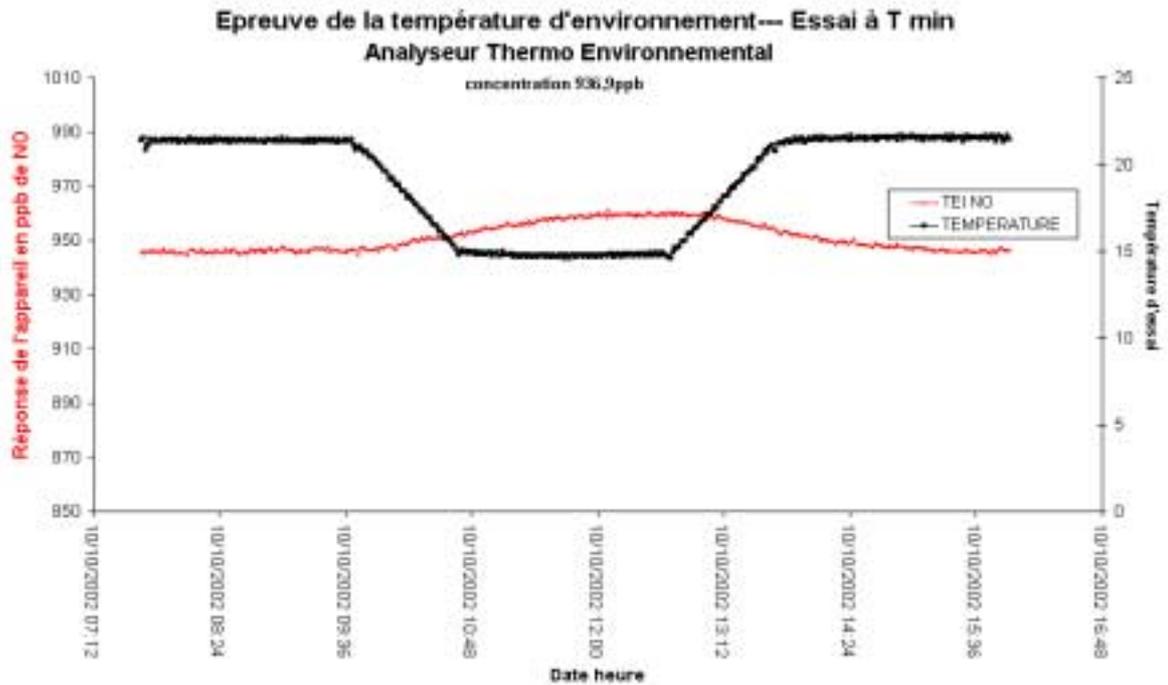
Concentration en NO pour le test au niveau de 80 % de la pleine échelle : 206 ppb

Conditions d'essai		Paramètre	Valeur
Test à $T_{\text{env_min}}$	$C_{\text{NO}} = 0$	\bar{Y}_1	0.15 ppb
		\bar{Y}_2	0.18 ppb
		$\bar{Y}_{T_{\text{env_min}}}$	0.19 ppb
		b_{st}	0.00 ppb/K
	$C_{\text{NO}} = 946 \text{ ppb}$	\bar{Y}_1	945.96 ppb
		\bar{Y}_2	959.59 ppb
		$\bar{Y}_{T_{\text{env_min}}}$	946.08 ppb
		b_{st} à 70-80% de la valeur maximale de l'étendue de mesure certifiée (720 ppb de NO)	-1.52 ppb/K

Conditions d'essai		Paramètre	Valeur
Test à T_{env_max}	$C_{NO} = 0$	\bar{Y}_1	0.15ppb
		\bar{Y}_2	4.93 ppb
		$\bar{Y}_{T_{env_max}}$	0.18 ppb
		b_{st}	0.38 ppb/K
	$C_{NO} = 946$ ppb	\bar{Y}_1	941.1 ppb
		\bar{Y}_2	881.7 ppb
		$\bar{Y}_{T_{env_max}}$	942.01 ppb
		b_{st} à 70-80% de la valeur maximale de l'étendue de mesure certifiée (720 ppb de NO)	-3.63 ppb/K

Courbe du NO f(température 35°C et 15°C) pour l'appareil 42C N°373





B.7 Influence de la tension d'alimentation électrique

L'influence de la tension est calculée comme suit :

$$b_v = \frac{(\overline{Y_{V_{\max}}} - \overline{Y_{V_{\min}}})}{(V_{\max} - V_{\min})}$$

où

- b_v est l'influence de la tension (ppb/V) ;
- $\overline{Y_{V_{\max}}}$ est la lecture moyenne de concentration des mesurages à la tension V_{\max} (ppb) ;
- $\overline{Y_{V_{\min}}}$ est la lecture moyenne de concentration des mesurages à la tension V_{\min} (ppb) ;
- V_{\max} est la tension maximale spécifiée par le fabricant (V) ;
- V_{\min} est la tension minimale spécifiée par le fabricant (V).

Tension électrique d'alimentation pendant les tests

Conditions d'essai		V _{min} (V)	V _{max} (V)
C _{NO} =0 ppb	Moyenne	205.84	237.49
	Ecart type	0.173	0.337
C _{NO} =920.55 ppb	Moyenne	207.19	237.83
	Ecart type	0.398	0.277

Résultats d'essai

Conditions d'essai	Paramètre	Valeur
C _{NO} =0	$\overline{Y_{V_min}}$	-0.04 ppb
	$\overline{Y_{V_max}}$	0.26 ppb
	b_v	-0.02 ppb/V
C _{NO} = 920.55 ppb	$\overline{Y_{V_min}}$	944.08 ppb
	$\overline{Y_{V_max}}$	934.66 ppb
	b_v à 70-80% de la valeur maximale de l'étendue de mesure certifiée	-0.24 ppb/V

B.8 Influence de la vapeur d'eau

Résultats d'essai à cycle croissant

Concentrations en NO sans interférent	$C_{NO}=0$	0 ppb
	$C_{NO}= 327$ ppb	394.72 ppb
Concentration en NO avec HR=54%	$C_{NO}=0$	0 ppb
	$C_{NO}= 327$ ppb	371.17 ppb
Coefficient de sensibilité calculé à la limite horaire et à 90 % H.R.	$Y_{int.z}$ à $C_{NO}=0$	0 ppb
	$Y_{int.Cj}$ à $C_{NO}= 104$ ppb	-12.5 ppb

Résultats d'essai à cycle décroissant

Concentrations en NO sans interférent	$C_{NO}=0$	0 ppb
	$C_{NO}= 327$ ppb	393.26 ppb
Concentration en NO avec HR=54%	$C_{NO}=0$	0 ppb
	$C_{NO}= 327$ ppb	370.09 ppb
Coefficient de sensibilité calculé à la limite horaire et à 90 % H.R.	$Y_{int.z}$ à $C_{NO}=0$	0 ppb
	$Y_{int.Cj}$ à $C_{NO}= 104$ ppb	-13.4 ppb

Commentaire : Résultat moyen de deux essais est -12.9 ppb à la valeur limite horaire pour 90 % H.R.

B.9 Influence du dioxyde de carbone CO₂

Influence de 510 ppm de CO₂

Concentrations en NO sans interférent	$C_{NO}=0$	0.58 ppb
	$C_{NO}= 510$ ppb	423.85 ppb
Concentration en NO avec le CO₂	$C_{NO}=0$	0.41 ppb
	$C_{NO}= 510$ ppb	423.95 ppb
Coefficient de sensibilité Calculé à 350 ppm de CO₂	$Y_{int.z}$ à $C_{NO}=0$	-0.17 ppb
	$Y_{int.Cj}$ à $C_{NO}= 104$ ppb	-0.027 ppb

B.10 Influence de l'ozone O₃

Influence de 200 ppb et interpolation à 100 ppb de O₃

Concentrations en NO sans interférent	C _{NO} =0	5.09 ppb
	C _{NO} = 141 ppb	140.75 ppb
Concentration en NO avec 200 ppb d'O₃	C _{NO} =0	5.09 ppb
	C _{NO} = 141 ppb	97.21 ppb
Coefficient de sensibilité Compte tenu d'une perte dans la ligne de 8.6 ppb	Y _{int.z} à C _{NO} =0	-0.003 ppb
	Y _{int.Cj} à C _{NO} = 104 ppb	-25.7 ppb
Coefficient de sensibilité Compte tenu d'une perte dans la ligne de 8.6 ppb et pondéré à 100 ppb d'ozone	Y _{int.Cj} à C _{NO} = 104 ppb	-12.85 ppb

B.11 Influence de l'ammoniac NH₃

Influence de 226 ppb de NH₃

Concentrations en NO sans interférent	C _{NO} =0	5.14 ppb
	C _{NO} = 262 ppb	282.44 ppb
Concentration en NO avec le NH₃	C _{NO} =0	5.14 ppb
	C _{NO} = 262 ppb	282.18 ppb
Coefficient de sensibilité Calculé à la limite horaire 104 ppb de NO et à 200 ppb de NH ₃	Y _{int.z} à C _{NO} =0	0.00 ppb
	Y _{int.Cj} à C _{NO} = 104 ppb	-0.09 ppb

B.12 Influence d'un mélange benzène/toluène

Influence de 8.3 ppb de benzène et 8.3 ppb de toluène

Concentrations en NO sans interférent	C _{NO} =0	0.33 ppb
	C _{NO} = 288 ppb	288.03 ppb
Concentration en NO avec le mélange benzène/toluène	C _{NO} =0	0.20 ppb
	C _{NO} = 288 ppb	287.88 ppb
Coefficient de sensibilité Calculé à la limite horaire 104 ppb de NO et à 5 ppb de C ₆ H ₆	Y _{int.z} à C _{NO} =0	-0.08 ppb
	Y _{int.Cj} à C _{NO} = 104 ppb	-0.03 ppb

B.13 Essai de moyennage

Les résultats sont présentés dans le tableau qui suit.

Analyseur d'oxydes d'azote ThermoEnvironnemental cyclique modèle 42C N° 73318-373
Echelles NO NO2 NOx= 0-1000ppb
Avering time= 10Sec.

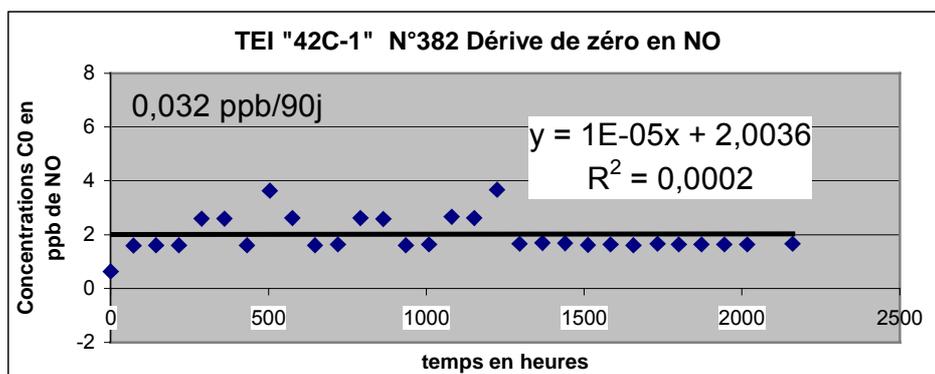
date	heure	NO _{cost} Réponse en NO en ppb concentration constante	NO2 _{cost} Réponse en NO2 en ppb concentration constante	date	heure	NO _{var} Réponse en NO en ppb concentration variable toutes les 45 sec.	NO2 _{var} Réponse en NO2 en ppb concentration variable toutes les 45 sec.
05/07/2002	08:39:26	528,15	100,23	05/07/2002	07:34:24	17,03	112,21
05/07/2002	08:40:10	529,14	100,22	05/07/2002	07:35:09	511,14	111,24
05/07/2002	08:40:56	529,14	100,22	05/07/2002	07:35:54	44,05	58,19
05/07/2002	08:41:40	528,16	102,22	05/07/2002	07:36:41	520,15	88,22
05/07/2002	08:42:27	527,15	102,22	05/07/2002	07:37:25	19,04	117,21
05/07/2002	08:43:10	530,15	100,22	05/07/2002	07:38:09	507,14	113,24
05/07/2002	08:43:57	529,14	100,22	05/07/2002	07:38:55	5,05	90,2
05/07/2002	08:44:40	529,14	102,22	05/07/2002	07:39:39	520,14	84,23
05/07/2002	08:45:26	529,14	101,22	05/07/2002	07:40:24	12,05	76,2
05/07/2002	08:46:10	529,14	102,22	05/07/2002	07:41:09	504,14	116,25
05/07/2002	08:46:56	529,15	101,22	05/07/2002	07:41:55	58,04	50,22
05/07/2002	08:47:40	529,14	102,1	05/07/2002	07:42:41	518,15	82,23
05/07/2002	08:48:25	529,15	102,22	05/07/2002	07:43:25	25,04	128,2
05/07/2002	08:49:11	529,14	102,22	05/07/2002	07:44:09	510,15	110,24
05/07/2002	08:49:55	528,16	102,22	05/07/2002	07:44:55	46,04	58,19
05/07/2002	08:50:41	529,14	101,23	05/07/2002	07:45:40	521,14	84,23
05/07/2002	08:51:26	17,03	112,21				
05/07/2002	08:52:10	2,06	84,2				
05/07/2002	08:52:56	2,06	83,2				
05/07/2002	08:53:40	2,07	83,2				
05/07/2002	08:54:26	2,08	83,2				
05/07/2002	08:55:10	2,07	83,21				
05/07/2002	08:55:56	2,07	83,21				
05/07/2002	08:56:40	2,06	83,21				
05/07/2002	08:57:26	2,07	83,21				
05/07/2002	08:58:10	2,08	83,21				
05/07/2002	08:58:56	2,08	83,21				
05/07/2002	08:59:40	2,06	84,2				
05/07/2002	09:00:26	2,06	83,19				
05/07/2002	09:01:10	2,07	84,2				
05/07/2002	09:01:56	2,08	84,21				
05/07/2002	09:02:40	2,07	84,2				
nombre=		32	32			16	16
moyenne=		265,95	93,37			271,16	92,53
écart-type=		267,17	9,59			251,20	23,95
Effet de moyennage en NO ppb=			-5,21	Effet de moyennage en NO2 ppb=			0,83
Effet de moyennage enNO en % rel.=			-1,96	Effet de moyennage enNO2 en % rel.=			0,89

Selon la norme CEN l'écart relatif doit être inférieur ou égal à 7 % de la valeur mesurée

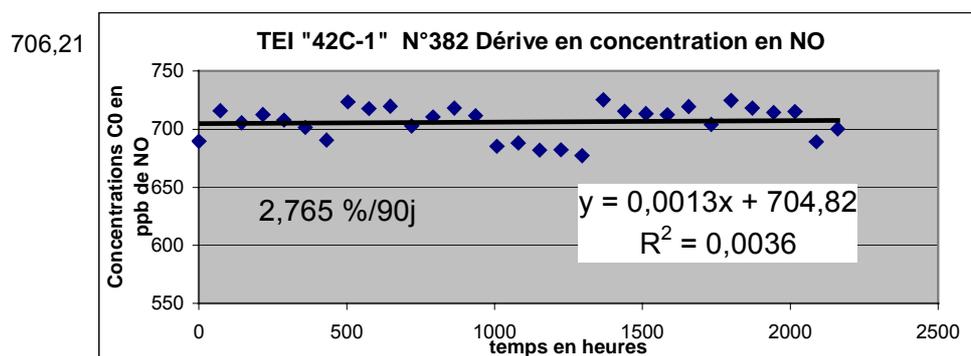
Période à concentration constante tc sur 16 mesures indépendantes au niveau de 960 ppb en NO suivie de 16 mesures indépendantes au niveau de 0 ppb en NO₂	Moyenne des concentrations de NO₂ C_{const}^{av}	93.37 ppb
Période à concentration variable tv sur 16 moyennes des mesures durant 45 sec.	Moyenne des concentrations de NO₂ C_{var}^{av}	92.53 ppb
Erreur de moyennage	X_{av}	0.89 %

B.14 Dérive à long terme

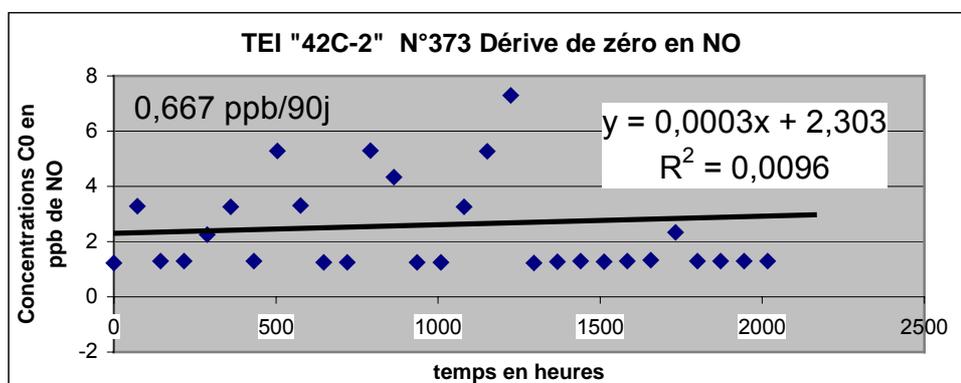
B.14.1 Courbe d'évolution de la dérive de zéro : analyseur 42C –1 N° 382



B.14.2 Courbe d'évolution de la dérive de concentration : analyseur 42C –1 N° 382

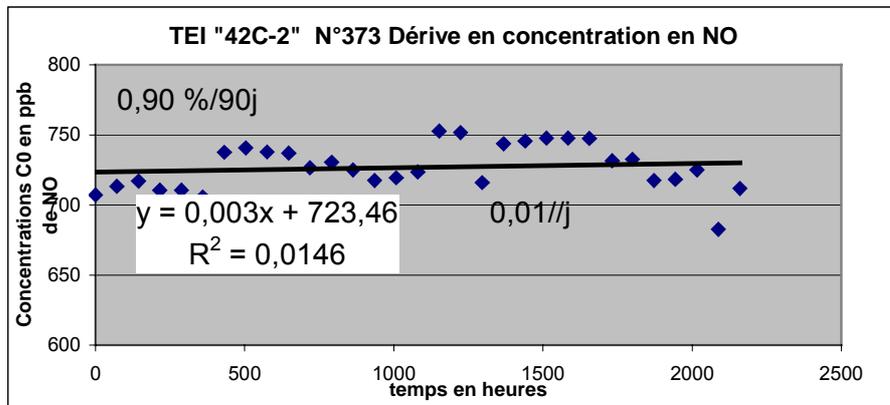


B.14.3 Courbe d'évolution de la dérive de zéro : analyseur 42C –2 N° 373



B.14.4 Courbe d'évolution de la dérive de concentration : analyseur 42C –2 N° 373

726,73



Les dérives observées : : **0.7 ppb/90j** et **2.7 %/90j** sont conformes aux spécifications du projet de norme.

B.15 Reproductibilité dans les conditions de site

B.15.1 Photographie de l'équipement sur site



B.15.2 Présentation des résultats de la reproductibilité dans les conditions de site

Le tableau ci-dessous à gauche donne le calcul de la reproductibilité sur site durant trois mois effectué sur l'ensemble des 1709 moyennes horaires. La reproductibilité absolue est de 4.55 ppb et la reproductibilité relative est de 25.1 %, ce qui est supérieur à la spécification : 5%. Nous constatons que la moyenne durant trois mois est bien inférieure à la limite annuelle en NO₂ soit 6.5 ppb au lieu de 20.9 ppb, ce qui explique la reproductibilité relative observée supérieure à 5 %.

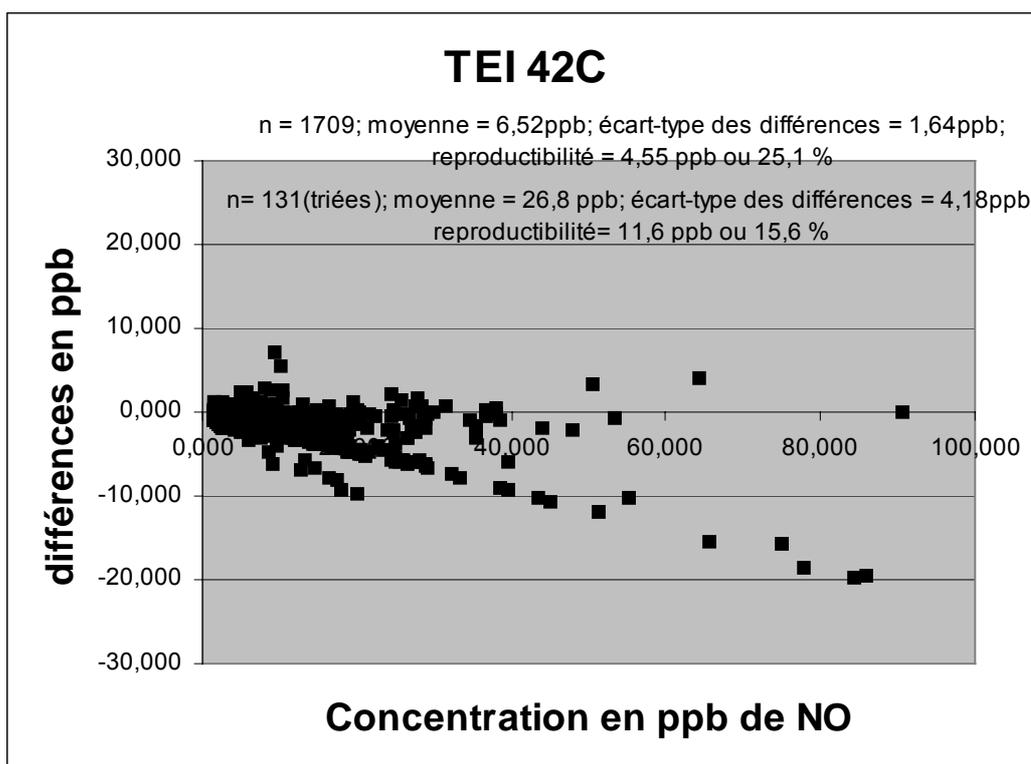
Sur le tableau ci-dessous à droite nous avons donné la reproductibilité sur site effectuée sur 131 moyennes horaires triées supérieures à 10 ppb environ. La reproductibilité absolue est de 11.6 ppb et la reproductibilité relative est de 15.6 %, ce qui est encore supérieur à la spécification : 5%. Nous constatons que la moyenne durant trois mois est très proche de la limite annuelle en NO₂ soit 26.7 ppb, ce qui donne reproductibilité relative observée beaucoup plus réaliste.

détermination de la reproductibilité	1	2	TEI-42C
nombre	1709	1709	1709
moyenne ppb	6,525	5,833	-1,214
écart-type des différences ppb			1,64083
reproductibilité à la valeur du site			
t*s*racine (2) enppb			4,54815
min ppb	1,578	1,259	
max ppb	90,722	91,170	
écart-type relative %			25,1

détermination de la reproductibilité	1	2	TEI-42C
nombre	131	131	131
moyenne ppb	26,780	24,260	-3,042
écart-type des différences ppb			4,181981
reproductibilité à la valeur du site			
t*s*racine (2) enppb			11,59186
min ppb	7,975	9,691	
max ppb	90,722	91,170	
écart-type relative %			15,6

Note : le coefficient $\sqrt{2}$ dans le calcul de la reproductibilité provient de la comparaison de 2 populations.

Ci-dessous : présentation de l'ensemble des 1709 différences entre les deux appareils durant trois mois d'essai avec corrections des dérives de niveau et de zéro.



B.16 Période de fonctionnement sans intervention

B.16.1 Présentation des résultats avec l'analyseur 42C -1 N° 373

Dérive NO TE 42CI-1 N° 373

n	Y _{z,j}	Y _{s,j}	t	D _{l,z<5ppb}	D _{l,s<>5%}	t en jours	période d'intervention
1	0,63	689,57	0				
2	1,59	715,76	72	0,96	3,66	3	
3	1,6	705,39	144	0,97	2,15	6	
4	1,6	712,59	216	0,97	3,20	9	
5	2,6	707,89	288	1,97	2,37	12	
6	2,6	701,42	360	1,97	1,43	15	
7	1,6	690,46	432	0,97	-0,01	18	
8	3,63	723,36	504	3	4,46	21	
9	2,62	717,76	575,5	1,99	3,80	24	
10	1,6	719,64	647,5	0,97	4,22	27	
11	1,64	702,77	719,5	1,01	1,77	30	
12	2,62	710,53	791,5	1,99	2,75	33	
13	2,58	718,04	863,5	1,95	3,85	36	
14	1,6	711,47	935,5	0,97	3,03	39	
15	1,64	685,31	1008,5	1,01	-0,76	42	
16	2,66	688,01	1080,5	2,03	-0,52	45	
17	2,62	682,06	1152	1,99	-1,38	48	
18	3,67	682,12	1224	3,04	-1,52	51	
19	1,66	677,13	1296	1,03	-1,95	54	
20	1,7	725,28	1368	1,07	5,02	57	43
21	1,68	715,35	1440	1,05	3,59	60	
22	1,62	713,36	1512	0,99	3,31	63	
23	1,64	712,42	1584	1,01	3,17	66	
24	1,6	719,29	1656	0,97	4,17	69	
25	1,66	704,04	1732,5	1,03	1,95	72	
26	1,64	724,61	1800	1,01	4,93	75	
27	1,64	718,02	1872	1,01	3,98	78	
28	1,64	714,28	1944	1,01	3,44	81	
29	1,64	715,21	2016	1,01	3,57	84	
30	3,73	689,01	2088	3,1	-0,53	87	
31	1,66	700,29	2160	1,03	1,41	90	

Après 90 jours d'essais la dérive de zéro est inférieure à 5 ppb (3 ppb) et la dérive d'échelle est supérieure à 5 % (5.02 % au maximum).

Une intervention tous les 43 jours est nécessaire pour le réglage de l'appareil notamment à cause de la dérive de niveau.

B.16.2 Présentation des résultats avec l'analyseur TEI 42C – 2 N° 382

Dérive NO TEI-2 42C N° 382

n	Y _{0,j}	Y _{4,j}	t	D _{l,z<5ppb}	D _{l,s<5%}	t en jours	période d'intervention
1	1,23	707,04	0				
2	3,28	713,17	72	2,05	0,58	3	
3	1,29	716,96	144	0,06	1,40	6	
4	1,29	710,43	216	0,06	0,47	9	
5	2,25	710,47	288	1,02	0,34	12	
6	3,26	705,59	360	2,03	-0,49	15	
7	1,29	737,53	432	0,06	4,30	18	
8	5,28	740,62	504	4,05	4,18	21	
9	3,31	737,76	575,5	2,08	4,05	24	
10	1,25	736,83	647,5	0,02	4,21	27	
11	1,25	726,48	719,5	0,02	2,75	30	
12	5,29	730,47	791,5	4,06	2,74	33	
13	4,34	724,85	863,5	3,11	2,08	36	
14	1,25	717,36	935,5	0,02	1,46	39	
15	1,25	719,24	1008,5	0,02	1,72	42	
16	3,26	723,49	1080,5	2,03	2,04	45	
17	5,27	752,59	1152	4,04	5,87	48	34
18	7,3	751,50	1224	6,07	5,43	51	37
19	1,23	715,86	1296	0	1,25	54	
20	1,27	743,54	1368	0,04	5,16	57	43
21	1,29	745,54	1440	0,06	5,44	60	46
22	1,27	747,56	1512	0,04	5,73	63	49
23	1,29	747,52	1584	0,06	5,72	66	52
24	1,33	747,42	1656	0,1	5,70	69	55
25	2,33	731,39	1732,5	1,1	3,29	72	
26	1,29	732,52	1800	0,06	3,60	75	
27	1,29	717,41	1872	0,06	1,46	78	
28	1,29	718,33	1944	0,06	1,59	81	
29	1,29	724,92	2016	0,06	2,52	84	
30	9,32	682,65	2088	8,09	-4,59	87	
31	4,32	711,71	2160	3,09	0,22	90	

Après 90 jours d'essais la dérive de zéro est inférieure à 5 ppb (6.07 ppb) et la dérive d'échelle est supérieure à 5 % (5.87 % au maximum).

Une intervention tous les 34 jours est nécessaire pour le réglage de l'appareil notamment à cause de la dérive de niveau.

B.17 Disponibilité de l'appareil

B.17.1 Présentation des résultats avec les analyseurs –1 TEI 42C N° 373 et –2 TEI N°382

Les deux appareils TEI 42C N° 373 et 382 **ont été disponibles** 100 % du temps sans aucun dysfonctionnement durant l'essai sur site de 3 mois.

Annexe C Calcul de l'incertitude élargie

Le projet de norme prEN 14211 (décembre 2002) prévoit 2 calculs d'incertitude élargie :

- le premier à partir des incertitudes-types associées aux caractéristiques de performance déterminées lors des essais en laboratoire ;
- le deuxième en prenant en plus en compte les incertitudes-types associées aux caractéristiques de performance déterminées lors des essais sur site.

Dans les deux cas, la valeur d'incertitude élargie obtenue ne doit pas dépasser le critère d'incertitude maximale donnée dans la Directive 1999/30/CE relative au NO₂ dans l'air ambiant, à savoir 15 % au niveau de la valeur limite horaire soit 104 ppb en NO₂.

Pour les calculs qui suivent nous supposons qu'une mole de NO₂ est convertie en une mole de NO au niveau du convertisseur de l'analyseur.

Les incertitudes-types sont calculées avec les valeurs des caractéristiques métrologiques au niveau de la valeur du seuil d'alerte horaire, soit 104 ppb.

L'incertitude-type combinée est ensuite obtenue en appliquant la loi de propagation des incertitudes, en combinant les incertitudes-types associées aux paramètres d'influence.

L'incertitude élargie est calculée en appliquant un facteur d'élargissement à l'incertitude-type combinée.

L'**incertitude élargie absolue au niveau de la valeur limite horaire** U_c est calculée comme suit :

$$U_c = k \times u_c \tag{C.1}$$

avec $k = 2$

où

U_c est l'incertitude élargie absolue (ppb) ;

k est le facteur d'élargissement pour une couverture d'approximativement 95 % ;

u_c est l'incertitude-type combinée (ppb).

L'**incertitude élargie relative au niveau de la valeur limite horaire** $U_{c,rel}$ est calculée comme suit :

$$U_{c,rel} = (U_c / vlh) \times 100 \% \tag{C.2}$$

où

$U_{c,rel}$ est l'incertitude élargie relative (%) ;

vlh est la valeur limite horaire (ppb).

L'exigence par rapport au critère d'incertitude maximale donnée dans la Directive est remplie lorsque : $U_{c,rel} \leq U_{req}$

Avec $U_{req} = 15\%$

C.1 Calcul de l'incertitude élargie

C.1.1 Calcul de l'incertitude élargie à partir des résultats d'essais en laboratoire

Les valeurs des incertitudes données dans les tableaux C.1.1 et C.1.2 doivent être incluses dans le calcul de l'incertitude élargie après les essais en laboratoire.

Note : cas du NO₂:

dans un analyseur simple (possédant une seule chambre de réaction et un photomultiplicateur ou une photodiode), l'air prélevé ne traverse le convertisseur que pendant une fraction de temps. Ce type d'analyseur mesure, pendant une certaine période de temps, la quantité de monoxyde d'azote et, pendant la période de temps suivante, la somme de dioxyde d'azote et de monoxyde d'azote. La différence de temps entre ces deux mesurages est telle que les incertitudes-types sont prises en compte une seule fois dans le calcul de l'incertitude, à l'exception de l'incertitude-type due à la répétabilité, qui est prise en compte deux fois.

Tableau C.1.1 : incertitudes-types prises en compte dans le budget d'incertitude

Incertitude-type due à	Symbole	Equation
Répétabilité au zéro	$u_{r,z}$	C.4
Répétabilité au niveau de la valeur limite horaire	$u_{r,vlh}$	C.5
Ecart de linéarité au niveau de la valeur limite horaire	$u_{l,vlh}$	C.6
Influence de la pression du gaz prélevé au niveau de la valeur limite horaire	u_{gp}	C.7
Influence de la température du gaz prélevé au niveau de la valeur limite horaire	u_{gt}	C.8
Influence de la température environnante au niveau de la valeur limite horaire	u_{st}	C.9
Influence de la tension électrique au niveau de la valeur limite horaire	u_v	C.10
Influence des interférents au niveau de la valeur limite horaire		
- H ₂ O. concentration 18 000 ppm	u_{H_2O}	C.11

Incertitude-type due à	Symbole	Equation
- Benzène. concentration 350 ppm	U_{benz}	C.12
- CO ₂ . concentration 350 ppm	U_{CO_2}	C.12
- NH ₃ . concentration 200 ppb	U_{NH_3}	C.12
- O ₃ . concentration 200 ppb	U_{O_3}	C.12
Erreur de moyennage	u_{av}	C.13
Différence entre port de prélèvement et port de calibrage	u_{Dsc}	C.14
Augmentation de la concentration en NO ₂ en raison du temps de séjour dans la ligne de prélèvement	u_{cTR}	C.17
Rendement de conversion	u_{EC}	C.16

Outre les incertitudes dues à ces caractéristiques de performance, est prise en compte dans le calcul d'incertitude élargie, l'incertitude associée au gaz de calibrage.

Tableau C.1.2 : prise en compte de l'incertitude associée au gaz de calibrage

Incertitude-type due à	Symbole	Equation
Gaz de calibrage	u_{cg}	C.15

Calcul de l'incertitude-type combinée

L'incertitude-type combinée u_c est calculée comme suit :

$$u_c = \sqrt{2(u_{r,z})^2 + 2(u_{r,vh})^2 + u_{l,vh}^2 + u_{gp}^2 + u_{gt}^2 + u_{st}^2 + u_v^2 + u_{H_2O}^2 + (u_{\text{int,pos}}^2 \text{ or } u_{\text{int,neg}}^2) + u_{\text{av}}^2 + u_{\text{Dsc}}^2 + u_{\text{Ec}}^2 + u_{\text{cTR}}^2 + u_{\text{cg}}^2} \quad (\text{C.3})$$

où

u_c est l'incertitude-type combinée (ppb) ;

$u_{r,z}$ est l'incertitude-type due à la répétabilité à zéro (ppb) ;

$u_{r,vh}$ est l'incertitude-type due à la répétabilité au niveau de la valeur limite horaire (ppb) ;

$u_{l,vh}$ est l'incertitude-type due à l'écart de linéarité au niveau de la valeur limite horaire (ppb) ;

u_{gp} est l'incertitude-type due à la variation de la pression du gaz prélevé (ppb) ;

u_{gt} est l'incertitude-type due à la variation de la température du gaz prélevé (ppb) ;

u_{st} est l'incertitude-type due à la variation de la température environnante (ppb) ;

u_v est l'incertitude-type due à la variation de la tension électrique (ppb) ;

u_{H_2O} est l'incertitude-type due à la présence de vapeur d'eau (ppb) ;

$u_{\text{int,pos}}$ est l'incertitude-type due au interférents (excepté la vapeur d'eau) ayant un impact positif (ppb) ;

- $u_{int,neg}$ est l'incertitude-type due au interférents (excepté la vapeur d'eau) ayant un impact négatif (ppb) ;
- u_{av} est l'incertitude-type due au moyennage (ppb) ;
- u_{Dsc} est l'incertitude-type due à la différence entre le port de calibrage et le port de prélèvement (ppb) ;
- u_{EC} est l'incertitude-type due au rendement de conversion (nmol/mol) ;
- u_{cTR} est l'incertitude-type due au temps de séjour (nmol/mol) ;
- u_{cg} est l'incertitude-type due au gaz de calibrage (ppb).

C.1.2 Calcul de l'incertitude élargie après les essais en laboratoire et sur site

Dans le calcul de l'incertitude élargie après les essais en laboratoire et sur site doivent être prises en compte les incertitudes types données dans les tableaux C1.1, C 1.2 et C.1.3

Tableau C.1.3 : incertitude-type associées aux facteurs d'influence testés sur site

Incertainces –type due à	Symbole	Equation
Dérive à long terme à zéro	$u_{dl,z}$	C.18
Dérive à long terme au niveau de la valeur limite horaire	$u_{dl,vl}$	C.19
Reproductibilité dans les conditions de site	$u_{r,f}$ si $u_{r,f} > u_{r,lv}$	C.20

L'incertitude- type combinée est calculée comme suit :

$$u_c = \sqrt{2(u_{r,z})^2 + 2(u_{r,lv}^2 \text{ or } u_{r,f}^2) + u_l^2 + u_{gp}^2 + u_{gr}^2 + u_{st}^2 + u_v^2 + u_{H_2O}^2 + (u_{int,pos}^2 \text{ or } u_{int,neg}^2) + u_{av}^2 + u_{dl,z}^2 + u_{dl,v}^2 + u_{Dsc}^2 + u_{EC}^2 + u_{cTR}^2 + u_{cg}^2}$$

C.3

C.2 Calcul des incertitudes-types

C.2.1 Répétabilité au zéro.

L'incertitude-type due à la **répétabilité au zéro**. $u_{r,z}$. est calculée comme suit :

$$u_{r,z} = s_{r,z} / \sqrt{q} \tag{C.4}$$

avec

$$q = t / ((T_m + T_d) / 2)$$

$$s_{r,z} = r_z / t_{m-1;0,975}$$

avec $t_{n-1;0,975} = 2.09$

où

$u_{r,z}$ est l'incertitude-type due à la répétabilité au zéro (ppb) ;
 t est égal à 3600 s ;
 T_m est le temps de réponse à la montée (s) ;
 T_d est le temps de réponse à la descente (s) ;
 $s_{r,z}$ est l'écart-type de répétabilité au zéro (ppb) ;
 r_z est la répétabilité au zéro (ppb) ;

$t_{m-1, 0.975}$ est le facteur bilatéral de Student à un niveau de confiance de 95%. à $m-1$ degrés de liberté ;

m est le nombre de mesurages de l'essai ($m = 20$).

dans notre cas pour le TEI 42C: $m=3600/((55+54)/2)=66$

$$u_{r,z} = s_{r,z} / \sqrt{m} = 0.005/8.12 = 0.0006 \text{ ppb}$$

où

$u_{r,z}$ est l'incertitude-type due à la répétabilité au zéro ppb

t est égal à 3 600 s ;

T_m est le temps de réponse (montée) (s) = 55 sec.

T_d est le temps de réponse (descente) (s) = 54 sec.

$s_{r,z}$ est l'écart-type de répétabilité au zéro ppb

n est le nombre de mesurages de l'essai ($n = 20$).

C.2.2 Répétabilité au niveau de la valeur limite horaire

L'incertitude-type due à la **répétabilité au niveau de la valeur limite horaire**. $u_{r,vlh}$ est calculée comme suit :

$$u_{r,vlh} = s_{r,vlh} / \sqrt{q} \tag{C.5}$$

avec

$$q = t / ((T_r + T_f) / 2)$$

$$s_{r,vlh} = r_{vlh} / t_{m-1;0,975}$$

$$r_{vlh} = (vlh / c_j) \times r_j$$

avec $t_{m-1;0,975} = 2.09$

où

$u_{r,vlh}$ est l'incertitude-type due à la répétabilité au niveau de la valeur limite horaire (ppb) ;

$s_{r,vlh}$ est l'écart-type de répétabilité au niveau de la valeur limite horaire (ppb) ;

t est égal à 3600 s ;

T_m est le temps de réponse (montée) (s) ;

- T_d est le temps de réponse (descente) (s) ;
- r_{vlh} est la répétabilité au niveau de la valeur limite horaire (ppb) ;
- vlh est la valeur limite horaire (ppb) ;
- c_j est la concentration du gaz pendant l'essai (au niveau de la valeur limite horaire) (ppb) ;
- r_j est la répétabilité à la concentration du gaz d'essai c_j (ppb) ;
- $t_{m-1, 0.975}$ est le facteur bilatéral de Student à un niveau de confiance de 95%, et à $m-1$ degrés de liberté ;
- m est le nombre de mesurages ($m = 20$).

dans notre cas pour le TEI 42C: $m=3600/((55+54)/2)=66$

$$u_{r,z} = s_{r,vlh} / \sqrt{m} = 0.229/186 * 104/8.1 = 0.016 \text{ ppb}$$

C.2.3 Ecart de linéarité

L'incertitude-type due à l'**écart de linéarité au niveau de la valeur limite horaire**. $u_{l,vlh}$ est calculée comme suit :

$$u_{l,vlh} = ((dr)_{max} / 100) \times vlh / \sqrt{3} \quad (C.6)$$

où

$u_{l,vlh}$ est l'incertitude-type due à l'écart de linéarité au niveau de la valeur limite horaire (ppb)

$(dr)_{max}$ est le résidu maximum (%)

vlh est la valeur limite horaire (ppb).

dans notre cas pour le TEI 42C

$$u_{l,v} = 1.79/100 * 104 / \sqrt{3} = 1.075 \text{ ppb}$$

C.2.4 Variation de la pression

L'incertitude-type due à la variation de la **pression du gaz prélevé au niveau de la valeur limite horaire**. u_{gp} est calculée comme suit :

$$u_{gp} = (b_{gp}/100) \times vlh \times \Delta_{gp} / \sqrt{12} \quad (C.7)$$

avec $\Delta_{gp} = P_1 - P_2$

où

u_{gp} est l'incertitude-type due à l'influence de la pression (ppb) ;

b_{gp} est le coefficient de sensibilité à la pression du gaz prélevé (%/kPa) ;

vlh est la valeur limite horaire (ppb) ;

Δ_{gp} est la plage de pression utilisée au cours de l'essai en laboratoire (kPa) ;

P_1 est la pression du gaz prélevé (kPa) ;

P_2 est la pression du gaz prélevé (kPa).

dans le cas de l'42C

$$u_{gp}=0.5/100*104*2.379/(\sqrt{12})=0.357\text{ppb}$$

C.2.5 Variation de la température du gaz prélevé

L'incertitude-type due à la variation de la **température du gaz prélevé au niveau de la valeur limite horaire** u_{gt} . est calculée comme suit :

$$u_{gt} = ((vlh / c_j) \times b_{gt}) \times (\Delta_{gt} / \sqrt{12}) \quad (\text{C.8})$$

avec $\Delta_{gt} = T_{ech,1} - T_{ech,2}$

où

u_{gt} est l'incertitude-type due à la variation de la température du gaz prélevé (ppb) ;

vlh est la valeur limite horaire (ppb) ;

c_j est la concentration du gaz d'essai (70 % à 80 % de l'étendue de mesure certifiée) (ppb) ;

b_{gt} est le coefficient de sensibilité à la température du gaz prélevé (ppb/K) ;

Δ_{gt} est la plage de température du gaz échantillonné utilisée au cours de l'essai en laboratoire (K) ;

$T_{ech,1}$ et $T_{ech,2}$ sont les températures d'essai du gaz échantillonné (K).

Note : l'essai relatif à la détermination de l'influence de la température du gaz prélevé n'ayant pas été effectuée. cette incertitude-type n'est pas prise en compte dans le calcul de l'incertitude élargie.

C.2.6 Variation de la température environnante

L'incertitude-type due à la variation de la **température environnante au niveau de la valeur limite horaire** u_{st} . est calculée comme suit :

$$u_{st} = ((vlh / c_j) \times b_{st}) \times (\Delta_{st} / \sqrt{12}) \quad (\text{C.9})$$

avec $\Delta_{st} = T_{env_max} - T_{env_min}$

où

u_{st} est l'incertitude-type due à la variation de la température environnante (ppb) ;

vlh est la valeur limite horaire (ppb) ;

c_j est la concentration du gaz d'essai (70 % à 80 % de l'étendue de mesure certifiée) (ppb) ;

b_{st} est le coefficient de sensibilité à la température environnante (ppb/K) ;

Δ_{st} est la plage de température environnante utilisée au cours de l'essai en laboratoire (K) ;

T_{env_max} et T_{env_min} sont les températures environnantes d'essai (K).

dans notre cas pour le TEI 42C

$$u_{st} = 3.63/720 * 104 * 12.8 / (\sqrt{12}) = -1.92 \text{ppb}$$

C.2.7 Variation de la tension électrique d'alimentation

L'incertitude-type due à la variation de la **tension électrique au niveau de la valeur limite horaire** u_V . est calculée comme suit :

$$u_V = ((vlh / c_j) \times b_V) \times (\Delta_V / \sqrt{12}) \quad (\text{C.10})$$

avec $\Delta_V = V_{max} - V_{min}$

où

u_V est l'incertitude-type due à la variation de la tension électrique (ppb) ;

vlh est la valeur limite horaire (ppb) ;

c_j est la concentration du gaz d'essai (70 % à 80 % de l'étendue de mesure certifiée) (ppb) ;

b_V est le coefficient de sensibilité à la tension électrique (ppb/V) ;

Δ_V est la plage de tension électrique utilisée au cours de l'essai en laboratoire (V) ;

V_{max} et V_{min} sont les tensions électriques d'alimentation d'essai (V).

dans notre cas pour le TEI 42C

$$u_V = -0.24/720 * 104 * 31.65 / (\sqrt{12}) = -0.316 \text{ppb}$$

C.2.8 Influence de la vapeur d'eau

L'influence de la vapeur d'eau est établie avec une concentration d'eau de 16 000 ppm. Toutefois, l'incertitude doit être établie avec une concentration d'eau de 18 000 ppm. L'incertitude-type due à l'**interférence provoquée par la présence de vapeur d'eau au niveau de la valeur limite horaire** u_{H_2O} . est donc calculée comme suit :

$$X_{H_2O,z,max} = (18000 / C_{H_2O}) \times X_{H_2O,z}$$

$$X_{H_2O,cj,max} = (18000 / C_{H_2O}) \times X_{H_2O,cj}$$

$$X_{H_2O} = ((X_{H_2O,cj,max} - X_{H_2O,z,max}) / c_j) \times vlh + X_{H_2O,z,max}$$

$$u_{H_2O} = \left| X_{H_2O} / c_{H_2O,max} \right| \times \sqrt{(c_{H_2O,max} - c_{H_2O,cal})^2 + (c_{H_2O,max} - c_{H_2O,cal}) \times (c_{H_2O,min} - c_{H_2O,cal}) + (c_{H_2O,min} - c_{H_2O,cal})^2} / 3 \quad (\text{C.11})$$

où

$X_{H_2O,z,max}$ est l'influence d'une concentration en H₂O de 7.3 g d'eau par kg d'air sec à la concentration maxi du mesurande en ppb

$X_{H_2O,z}$ est l'influence d'une concentration en H₂O de 7.3 g d'eau par kg d'air sec à la concentration zéro du mesurande en ppb

$X_{H_2O,c_t,max}$ est l'influence d'une concentration en H₂O de 7.3 g d'eau par kg d'air sec à la concentration d'essai c_t du mesurande ppb

X_{H_2O,c_t} est l'influence d'une concentration en H₂O de 7.3 g d'eau par kg d'air sec à la concentration d'essai c_t du mesurande ppb

X_{H_2O} est l'influence d'une concentration en H₂O de 7.3 g d'eau par kg d'air sec au niveau de la valeur limite horaire ppb

c_t est la concentration du mesurande du gaz d'essai en ppb

C_{H_2O} est la teneur en humidité pendant l'essai en ppm

$C_{H_2O,cal}$ est la teneur en humidité du gaz de calibrage en ppm

hlv est la valeur limite horaire ppb

u_{H_2O} est l'incertitude-type due à l'interférence provoquée par la présence de vapeur d'eau ppb

$c_{H_2O,max}$ est la concentration maximale en vapeur d'eau de (7g/kg d'air sec)

$c_{H_2O,min}$ est la concentration minimale en vapeur d'eau de (1.3g/kg d'air sec)

$$u_{H_2O} = |-7.0|/7 \times \sqrt{(7^2 + 7 \times 1.3 + 1.3^2)/3}$$

$$u_{H_2O} = 4.46 \text{ ppb}$$

Note : Ce calcul est voisin de $u_{H_2O} = |7.0|/\sqrt{3} = 4.04 \text{ ppb}$

C.2.9 Influence des interférents hors vapeur d'eau

L'incertitude-type due à chaque **interférént au niveau de la valeur limite horaire** (autre que la vapeur d'eau) u_{int} . est calculée comme suit :

$$X_{int} = ((X_{int,c_j} - X_{int,z})/c_j) \times v/h + X_{int,z}$$

$$u_{int} = |X_{int}/c_{int}| \times \sqrt{((c_{int,max} - c_{int,cal})^2 + (c_{int,max} - c_{int,cal}) \times (c_{int,min} - c_{int,cal}) + (c_{int,min} - c_{int,cal})^2)/3} \quad (C.12)$$

où

- X_{int,c_j} est l'influence de la concentration maximale (ppb ou ppm) de l'interfèrent concerné à la concentration d'essai en NO c_j (ppb) ;
- $X_{int,z}$ est l'influence de la concentration maximale (ppb ou ppm) de l'interfèrent concerné à la concentration zéro en NO (ppb) ;
- X_{int} est l'influence de l'interfèrent concerné au niveau de la valeur limite horaire (ppb) ;
- C_j est la concentration d'essai en NO au niveau de la valeur limite horaire (ppb) ;
- vlh est la valeur limite horaire (ppb) ;
- u_{int} est l'incertitude-type due à l'interférence provoquée par la présence d'un composé chimique (ppb) ;
- c_{int} est la concentration de l'interfèrent au cours de l'essai (ppb ou ppm) ;
- $c_{int,cal}$ est la concentration de l'interfèrent dans le gaz de calibrage (ppb ou ppm) ;
- $c_{int,max}$ est la concentration maximale de l'interfèrent (ppb ou ppm) ;
- $c_{int,min}$ est la concentration minimale de l'interfèrent (ppb ou ppm).

D'après l'ISO 14956:2002, la somme des incertitudes dues aux interférents ayant un impact positif et la somme des incertitudes dues aux interférents ayant un impact négatif doivent être calculées.

$$S_{u_{int,pos}} = u_{int,1,pos} + u_{int,2,pos} + \dots + u_{int,n,pos}$$

$$S_{u_{int,neg}} = u_{int,1,neg} + u_{int,2,neg} + \dots + u_{int,n,neg}$$

La somme la plus élevée est prise comme valeur représentative de tous les interférents. L'incertitude-type introduite dans le calcul de l'incertitude-type combinée est alors déterminée selon l'équation suivante :

$$u_{int,pos} = \sqrt{(u_{int,1,pos} + u_{int,2,pos} + \dots + u_{int,n,pos})^2}$$

$$\text{ou } u_{int,neg} = \sqrt{(u_{int,1,neg} + u_{int,2,neg} + \dots + u_{int,n,neg})^2}$$

où

- $u_{int,pos}$ est la somme des incertitudes dues aux interférents ayant un impact positif (ppb) ;
- $u_{int,1,pos}$ est l'incertitude due au 1^{er} interfèrent ayant un impact positif (ppb) ;
- $u_{int,n,pos}$ est l'incertitude due au $n^{\text{ième}}$ interfèrent ayant un impact positif (ppb) ;
- $u_{int,neg}$ est la somme des incertitudes dues aux interférents ayant un impact négatif (ppb) ;
- $u_{int,1,neg}$ est l'incertitude due au 1^{er} interfèrent ayant un impact négatif (ppb) ;
- $u_{int,n,neg}$ est l'incertitude due au $n^{\text{ième}}$ interfèrent ayant un impact négatif (ppb).
- $c_{int,max}$ est la concentration maximale de l'interfèrent (en ppb ou ppm) :

- 9 ppb pour le benzène
- 200ppb pour l'ozone
- 350 ppm pour le CO₂

- 200 ppb pour le NH3

$c_{int,min}$ est la concentration minimale de l'interfèrent (en ppb ou ppm) :

- 0 ppb pour le benzène
- 0 ppb pour l'ozone
- 0 ppm pour le CO₂
- 0 ppb pour le NH3

D'après l'ISO 14956:2002, les sommes des incertitudes dues aux interférents ayant un impact positif et la somme des incertitudes dues aux interférents ayant un impact négatif doivent être calculées.

$$S_{u_{int,pos}} = u_{int,1,pos} + u_{int,2,pos} + \dots + u_{int,n,pos}$$

$$S_{u_{int,neg}} = u_{int,1,neg} + u_{int,2,neg} + \dots + u_{int,n,neg}$$

La somme la plus élevée est prise comme valeur représentative de tous les interférents.

$$u_{int,pos} = \sqrt{(u_{int,1,pos} + u_{int,2,pos} + \dots + u_{int,n,pos})^2} \quad u_{int,neg} = \sqrt{(u_{int,1,neg} + u_{int,2,neg} + \dots + u_{int,n,neg})^2}$$

où

$u_{int,pos}$ est la somme des incertitudes dues aux interférents ayant un impact positif (en ppb) ;

$u_{int,1,pos}$ est l'incertitude due au 1^{er} interférent ayant un impact positif (en ppb) ;

$u_{int,n,pos}$ est l'incertitude due au $n^{i\grave{e}me}$ interférent ayant un impact positif (en ppb) ;

$u_{int,neg}$ est la somme des incertitudes dues aux interférents ayant un impact négatif (en ppb) ;

$u_{int,1,neg}$ est l'incertitude due au 1^{er} interférent ayant un impact négatif (en ppb) ;

$u_{int,n,neg}$ est l'incertitude due au $n^{i\grave{e}me}$ interférent ayant un impact négatif (en ppb).

Cas de l'ozone seul = $-12.85 \text{ ppb} / (\sqrt{3}) = -7.42 \text{ ppb}$

Cas du NH₃ seul = $-0.09 / (\sqrt{3}) = -0.05 \text{ ppb}$

Cas du benzène seul = $-0.03 / (\sqrt{3}) = -0.017 \text{ ppb}$

Cas du CO₂ seul = $+0.027 \text{ ppb} / (\sqrt{3}) = +0.015 \text{ ppb}$

Dans ce cas l'incertitude négative = $-(14.8+0.05+0.017) = -14.867 \text{ ppb}$

C.2.10 Erreur de moyennage

L'incertitude-type due à l'erreur de moyennage u_{av} est calculée comme suit :

$$u_{av} = ((X_{av} / 100) \times vlh) / \sqrt{3} \tag{C.13}$$

où

u_V est l'incertitude-type due à l'erreur de moyennage (ppb) ;

X_{av} est l'erreur de moyennage (% de la valeur mesurée) ;

vlh est la valeur limite horaire (ppb).

dans notre cas pour le TEI 42C

$$u_{av} = 0.89/100 * 104 / \sqrt{3} = 0.53 \text{ ppb}$$

C.2.11 Différence entre port de prélèvement et port de calibrage

L'incertitude-type due à la **différence entre le port de prélèvement et le port de calibrage** u_{Dsc} . est calculée comme suit :

$$u_{Dsc} = ((D_{sc} / 100) \times vlh) / \sqrt{3} \quad (C.14)$$

où

u_{Dsc} est l'incertitude-type due à la différence entre le port de prélèvement et le port de calibrage (ppb) ;

D_{sc} est la différence entre le port de prélèvement et le port de calibrage (%) ;

vlh est la valeur limite horaire (ppb).

Note : l'essai relatif à la détermination de la différence entre port de prélèvement et port de calibrage n'ayant pas été effectué pour cet analyseur, cette incertitude-type n'est pas prise en compte dans le calcul de l'incertitude élargie.

C.2.12 Gaz de calibrage

L'incertitude-type due au **gaz de calibrage** u_{cg} . est calculée comme suit :

$$u_{cg} = ((X_{cg} / 100) \times hlv) / 2 \quad (C.15)$$

où

u_{cg} est l'incertitude-type due au gaz de calibrage (ppb) ;

X_{cg} est l'incertitude-élargie du gaz de calibrage (%) ;

hlv est la valeur limite horaire (ppb).

dans notre cas de l'42C nous avons utilisé des gaz de calibrage raccordés au LNE dont l'incertitude type COFRAC est de 0.74 % élargie K=2

$$U_{cg} = (0.74/100 * 104) / 2 = \mathbf{0.385ppb}$$

C.2.13 Incertitude-type due au rendement de conversion, u_{EC} ,

est calculée comme suit :

$$u_{EC} = (((100 - E_C) / 100) \times hlv) / \sqrt{3} \quad (C.16)$$

où

u_{EC} est l'incertitude-type due au rendement de conversion (ppb) ;

E_C est le rendement de conversion (%) ;

hlv est la valeur limite horaire (ppb).

$$u_{EC} = (((100-99.5)/100) \times 104 / (\sqrt{3})) = 0.3 \text{ ppb}$$

C.2.14 Incertitude-type due à l'augmentation de la concentration en NO₂ en raison du temps de séjour dans l'analyseur, u_{CTR} ,

est calculée comme suit :

$$u_{CTR} = ((\Delta_{TR}/100) \times hlv) / \sqrt{3} \tag{C.17}$$

où

u_{CTR} est l'incertitude due à l'augmentation de la concentration en NO₂ en raison du temps de séjour dans l'analyseur (ppb) ;

Δ_{TR} est l'incertitude-type due au temps de séjour (ppb) ;

hlv est la valeur limite horaire (ppb).

Cas de l'analyseur 42C

L'incertitude-type est déjà comprise avec celle de l'ozone

C.2.15 L'incertitude-type due à la dérive à long terme au zéro,

$u_{d,l,z}$, est calculée comme suit :

$$u_{d,l,z} = D_{l,z} / \sqrt{12} \tag{C.18}$$

où

$u_{d,l,z}$ est l'incertitude due à la dérive à long terme au zéro (ppb) ;

$D_{l,z}$ est la dérive à long terme au zéro (ppb).

Dans notre cas l'incertitude type la plus forte des deux appareils=

$$0.7 \text{ ppb} / \sqrt{12} = 0.2 \text{ ppb}$$

$$0.7 / \sqrt{12} / \sqrt{4} = 0.1 \text{ ppb à la limite annuelle en supposant un ajustage trimestriel}$$

C.2.16 L'incertitude-type due à la dérive à long terme au niveau de la valeur limite horaire,

$u_{d,l,lv}$, est calculée comme suit :

$$u_{d,l,lv} = ((D_{l,lv} / 100) \cdot hlv) / \sqrt{12} \tag{C.19}$$

où :

$u_{d,l,lv}$ est l'incertitude due à la dérive à long terme au niveau de la valeur limite horaire (ppb) ;

$D_{l,lv}$ est la dérive à long terme au niveau de la valeur limite horaire (%) ;

hlv est la valeur limite horaire (ppb) 104 ppb pour le NO₂.

alv est la valeur limite annuelle (ppb) 20.9 ppb pour le NO₂.

Dans notre cas l'incertitude type la plus forte des deux appareils=

$$2.7/100*104/\sqrt{12} = 0.81 \text{ ppb à la limite horaire}$$

$2.7/100*20.9/\sqrt{12}/\sqrt{4} = 0.08 \text{ ppb à la limite annuelle en supposant un ajustage trimestriel.}$

C.2.17 Reproductibilité dans les conditions de site

$u_{r,f}$ est calculé comme suit :

$$u_{r,f} = S_{r,f} * alv / av \quad (C.20)$$

où

$u_{r,f}$ est l'incertitude-type due à la reproductibilité dans les conditions de site dans les conditions de site (ppb)

$S_{r,f}$ est l'écart-type de reproductibilité dans les conditions de site dans les conditions de site (ppb)

$r_{f,lv}$ est la reproductibilité dans les conditions de site dans les conditions de site au niveau de la valeur limite horaire (ppb)

alv est la valeur limite annuelle en (ppb)

av est la valeur moyenne pendant l'essai sur site (ppb) soit 6.5 ppb pour l'ensemble des mesures et 26.8 ppb pour les 131 valeurs triées.

r_f est la reproductibilité dans les conditions sur site (%)

Dans le cas de l'analyseur NOx 42C

Premier calcul sur l'ensemble des 1709 moyennes horaires durant trois mois avec la valeur moyenne en NO de 6.4 ppb:

$$u_{r,f} = S_{r,f} = 1.64 \text{ ppb dans les conditions de site}$$

$$u_{r,f,hlv} = 1.64 / 6.5 * 104 = 26.2 \text{ ppb dans les conditions de site pondérée à la valeur limite horaire.}$$

Deuxième calcul sur 131 moyennes horaires triées supérieures à 10 ppb durant trois mois avec la valeur moyenne en NO de 24.3 ppb, au moins égale à la limite annuelle en NO₂ :

$$u_{r,f} = S_{r,f} = 4.18198 \text{ ppb dans les conditions de site}$$

$$u_{r,f} = 4.18198 / 24.3 * 104 = \mathbf{17.9 \text{ ppb}} \text{ dans les conditions de site pondérée à la valeur limite horaire}$$

Nous prendrons le deuxième calcul qui est plus proche des conditions de site demandées.

Annexe D Résultats des calculs d'incertitude

D.1 Valeurs des paramètres d'essai utilisés dans les calculs d'incertitudes

D.1.1 Paramètres d'environnement

	Plage d'essai	Valeur inférieure	Valeur supérieure
Température du gaz échantillonné	10 °C	15 °C	25 °C
Température de l'air environnant	25 °C	10 °C	35 °C
Tension électrique d'alimentation	40 V	200 V	240 V
Teneur en vapeur d'eau	82 %HR	18 % HR	99% HR

D.1.2 Interférents

Influence de la vapeur d'eau :

- l'influence de la vapeur d'eau est établie avec une concentration d'eau de 7.3 g d'eau par kg d'air sec soit une humidité relative de 54 % à 293 K et 101.3 kPa., puis pondéré à 50 %. L'extrapolation linéaire de 50 % à 90 % risque de pénaliser l'analyseur. Des essais devront être effectués à différentes concentrations d'humidité.

Influence du benzène

- l'influence du benzène a été établie avec une concentration en benzène de 8.4 ppb et 8.3 ppb de toluène.

Influence du CO₂

- l'influence du CO₂ a été établie avec une concentration en CO₂ de 510 ppm et pondérée à 200 ppb

Influence du NH₃

- l'influence du NH₃ a été établie avec une concentration en NH₃ de 226 ppb et pondérée à 200 ppb

Influence de l'ozone

l'influence du O₃ a été réalisée avec une concentration en O₃ de 200 ppb puis pondérée à 100 ppb. Cette concentration de 100 ppb est celle demandée dans les remarques de l'enquête du projet de norme.

D.1.3 Gaz de calibrage

Pour les essais en laboratoire, l'incertitude élargie du gaz étalon en NO raccordé au LNE à 831 ppb est à $\pm 0.72\%$ ($k=2$)

Pour le calcul de l'incertitude de la mesure, la valeur de l'incertitude type à la valeur limite horaire est :

$$(0.74/100*104)/2 = 0.385 \text{ ppb}$$

D.2 Calcul des incertitudes-types

Les incertitudes types sont calculées en appliquant les équations données en annexe C et à partir des résultats des tests.

Grandeur d'influence	Caractéristique de performance de l'analyseur 42C	Equation appliquée (1)	Incertitude-type
Répétabilité au niveau zéro	0.01 ppb	C.4	0.00 ppb
Répétabilité au niveau de la VLH	0.48 ppb	C.5	0.016 ppb
Ecart de linéarité au niveau de la VLH	-1.79 %	C.6	-1.075 ppb
Influence de la pression atmosphérique	0.50 %	C.7	0.357 ppb
Température du gaz prélevé	Non effectué	C.8	Non effectué
Température de l'air environnant	-3.63 ppb/K	C.9	-1.92 ppb pour une plage de température [15°C;35 °C]
Tension électrique d'alimentation	-0.24 ppb/V	C.10	-0.316 ppb pour une plage de tension [200V;240V]
Influence de la vapeur d'eau au niveau de la VLH	A la VLH : -7.0 ppb	C.11	-4.46 ppb pour une plage d'humidité relative à 293 K et 101.3 kPa de [8 %;50%]
Influence du benzène au	Au zéro : -0.03 ppb	C.12	-0.02 ppb

niveau de la VLH	A la VLH : -0.03 ppb		pour une plage de concentration en benzène de [0 ;10 ppb]
Influence du NH ₃ au niveau de la VLH	Au zéro : 00 ppb A la VLH : -0.09ppb	C.12	-0.05 ppb pour une plage de concentration en NH ₃ de [0 ;200 ppb]
Influence du CO ₂ au niveau de la VLH	Au zéro : -0.115ppb A la VLH : 0.027ppb	C.12	0.016 ppb pour une plage de concentration en CO ₂ de [0 ;350 ppm]
Influence de l'ozone au niveau de la VLH	-12.85 ppb	C.12	-7.42 ppb pour une plage de concentration en ozone de [0 ;100 ppb]
Erreur de moyennage	0.89 %	C.13	0.53 ppb
Rendement de conversion	99.2 %	C.16	0.48 ppb
Augmentation de la concentration en NO ₂ en raison du temps de séjour dans l'appareil	Calcul ambigu avec le temps de résidence dans la ligne d'échantillonnage	C.17	L'incertitude est déjà comprise de celle avec l'interférence de l'ozone dans l'analyseur
Gaz de calibrage	0.74 % k=2	C.15	0.385 ppb
Dérive de zéro à long terme pondérée à la valeur de la limite horaire	0.67 ppb	C.18	+0.20 ppb à la limite horaire 0
Dérive au niveau de la valeur limite à long terme pondérée à la valeur de la limite horaire	+ 2.76 %/90j	C.19	+ 0.81 ppb à la limite horaire
Reproductibilité dans les conditions sur site pondérée à la valeur de la limite horaire	11.6 ppb ou 15.6 % sur une période de 3 mois (moyenne NO = 26.8 ppb) sur 131 moyennes horaires triées supérieures à 10 ppb	C.20	17.9 à la limite horaire
Somme des incertitudes des interférents ayant un impact négatif hors vapeur d'eau			-7.49 ppb

D.3 Calcul de l'incertitude élargie dans les conditions de laboratoire

	Equation	Résultat
Incertitude-type combinée	C.3	9.04 ppb
Incertitude élargie absolue	C.1	18.10 ppb
Incertitude élargie relative $U_{c,rel}$	C.2	17.4 %

La valeur maximale de l'incertitude élargie relative fixée dans la Directive est $U_{req} = 15\%$

Donc $U_{c,rel} > U_{req}$

D.4 Calcul de l'incertitude élargie dans les conditions de laboratoire et de site à la limite horaire

	Equation	Résultat
Incertitude-type combinée	C.3	20.0 ppb
Incertitude élargie absolue	C.1	40.0 ppb
Incertitude élargie relative $U_{c,rel}$	C.2	38.5 %

La valeur maximale de l'incertitude élargie relative fixée dans la Directive est $U_{req} = 15\%$

Donc $U_{c,rel} > U_{req}$

Fin du Complément non destiné au client