



Evaluation d'un analyseur d'ozone par absorption UV

Appareil ENVITEC / API 400E

Rapport final

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Convention 115/03

C. RAVENTOS

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

DECEMBRE 2003

Evaluation d'un analyseur d'ozone par absorption UV

Appareil ENVITEC / API 400E

Rapport final

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Convention 115/03

financée par la Direction de la Prévention, des
Pollutions et des Risques (DPPR)

DECEMBRE 2003

C. RAVENTOS– R. AUJAY – A. MOQUET

Ce document comporte 80 pages (hors couverture).

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	C. RAVENTOS	J. POULLEAU	M. RAMEL
Qualité	Ingénieur de la DRC	Ingénieur de la DRC	Coordination LCSQA INERIS
Visa			

TABLE DES MATIERES

1. RÉSUMÉ	4
2. INTRODUCTION	8
3. PRINCIPE DE MESURE DE L'OZONE	9
4. ESSAIS MÉTROLOGIQUES EN LABORATOIRE.....	10
4.1 Configuration de l'analyseur 400E n° S/N 066 pendant les essais	10
4.2 Temps de réponse.....	11
4.3 Répétabilité.....	12
4.4 Ecart de linéarité.....	12
4.5 Dérive à court terme	13
4.6 Influence de la pression atmosphérique	14
4.7 Influence de la température du gaz prélevé.....	14
4.8 Influence de la température de l'air environnant.....	15
4.9 Influence de la tension électrique d'alimentation.....	16
4.10 Influence des interférents	17
4.11 Essai de moyennage	20
4.12 Différence entre le port de prélèvement et le port de calibrage	21
5. ESSAI SUR SITE.....	21
5.1 Configuration des analyseurs pendant l'essai sur site	21
5.2 Déroulement de l'essai	21
5.3 Dérive à long terme	22
5.4 Reproductibilité dans les conditions de site	23
5.5 Période de fonctionnement sans intervention.....	24
5.6 Disponibilité de l'analyseur	25
6. INCERTITUDES-TYPES ASSOCIEES AUX GRANDEURS D'INFLUENCE	25
7. LISTE DES ANNEXES.....	27
ANNEXE A DESCRIPTION DE L'ANALYSEUR API MODÈLE 400E	28
A.1 Mode de fonctionnement et équipement de l'analyseur.....	28
A.2 Caractéristiques techniques	29

ANNEXE B DESCRIPTION DES BANCS D’ESSAIS POUR LES TESTS EN LABORATOIRE ET LE TEST SUR SITE	31
B.1 Essais en laboratoire.....	31
B.2 Essais sur site	34
ANNEXE C PROCÉDURES D’ESSAIS	36
C.1 Conditions générales d’essai	36
C.2 Essais en laboratoire.....	36
C.3 Essai sur site	46
ANNEXE D RÉSULTATS DES ESSAIS	50
D.1 Temps de réponse.....	50
D.2 Répétabilité.....	52
D.3 Ecart de linéarité.....	53
D.4 Dérive à court terme	54
D.5 Influence de la température du gaz prélevé.....	55
D.6 Influence de la température environnante	55
D.7 Influence de la tension électrique d’alimentation.....	57
D.8 Influence du benzène.....	59
D.9 Essai de moyennage	60
D.10 Variation des paramètres d’environnement pendant l’essai sur site	62
D.11 Dérive à long terme	62
D.12 Reproductibilité sur site	64
D.13 Période de fonctionnement sans intervention.....	66
D.14 Période de disponibilité de l’analyseur	66
ANNEXE E CALCUL DE L’INCERTITUDE ÉLARGIE.....	67
E.1 Calcul de l’incertitude-type combinée à partir des résultats d’essais en laboratoire.....	68
E.2 Calcul de l’incertitude-type combinée à partir des résultats d’essais en laboratoire et sur site	69
E.3 Calcul des incertitudes-types.....	71
ANNEXE F RÉSULTATS DES CALCULS D’INCERTITUDE.....	78
F.1 Valeurs des paramètres d’essai utilisés dans le calcul d’incertitude	78
F.2 Calcul des incertitudes-types.....	78

1. RESUME

L'objet du présent rapport est de présenter les résultats de l'évaluation en laboratoire et sur site d'un analyseur de marque **API (Advanced Pollution Instrumentation), modèle 400E, commercialisé par la société ENVITEC (BELGIQUE – Merelbeke)**.

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 14625 « Qualité de l'Air Ambiant – Méthode de mesurage pour la détermination de l'ozone dans l'air par photométrie UV » (version de décembre 2002). Outre la description de la méthode de mesurage de l'ozone et de l'équipement nécessaire, le projet de norme fournit des critères de performances minimales que doit respecter l'analyseur pour un certain nombre de caractéristiques.

Les valeurs réelles des caractéristiques de performance d'un analyseur doivent 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 ; pour le deuxième calcul, sont ensuite pris en compte les résultats des caractéristiques de performance déterminées par l'essai sur site. Dans les deux cas, la valeur de l'incertitude élargie obtenue est comparée au critère d'incertitude maximale donnée dans la Directive 2002/3/CE relative à l'ozone dans l'air ambiant, à savoir 15 % au niveau du seuil d'alerte horaire.

Le présent rapport présente les résultats des essais en laboratoires et sur site, excepté pour l'essai relatif à l'influence de l'humidité ¹.

Les incertitudes élargies de l'analyseur au niveau du seuil d'alerte horaire ne sont pas calculées dans la présente version du rapport car il manque la part de l'incertitude associée à l'influence de l'humidité sur la réponse de l'analyseur.

¹ Le résultat de l'essai relatif à l'influence de l'humidité n'a pas été validé car le protocole appliqué lors des essais réalisés en juillet 2003 s'est révélé ne pas être représentatif des conditions de fonctionnement des analyseurs sur site et probablement défavorable pour les analyseurs ; en outre il a été constaté que le manque de précision quant à la définition du mode opératoire dans le projet de norme pouvait conduire à différentes mises en œuvre du test, et qu'indépendamment de la sensibilité de l'analyseur à l'humidité, le protocole du test en lui-même pouvait avoir une influence sur la réponse de l'analyseur. Il est par conséquent nécessaire de tester à nouveau l'analyseur pour l'influence de l'humidité, en appliquant un protocole défini précisément, qui reste en accord avec le projet de norme, mais dont les conditions de mise en œuvre correspondent à celles rencontrées sur site. Le résultat de l'essai sera donné dans une nouvelle version du rapport.

Le tableau 1 page suivante récapitule :

- les caractéristiques de performances qui doivent être testées en laboratoire et sur site,
- les critères de performances à respecter,
- les résultats des essais en laboratoire effectués sur l'analyseur n° S/N 066
- les résultats des essais sur site effectués avec les analyseurs n° S/N 066 et n° S/N 190.

Les essais se sont déroulés de mai à décembre 2003.

Tableau 1 : Caractéristiques de performances évaluées

Caractéristiques de performance	Critère de performance	Résultat de l'essai	Conformité (1)
ESSAIS EN LABORATOIRE			
Temps de réponse à la montée	≤ 180 s	24 s	O
Temps de réponse à la descente	≤ 180 s	24 s	O
Différence relative entre temps de réponse à la montée et temps de réponse à la descente	≤ 10 %	2,1 %	O
Ecart type de répétabilité au zéro ⁽²⁾	≤ 1 ppb	0,2 ppb	O
Ecart type de répétabilité en concentration ⁽²⁾	≤ 3 ppb	0,3 ppb au niveau de la VLH ⁽³⁾	O
Ecart de linéarité au zéro	≤ 2 ppb	0,05 ppb	O
Ecart de linéarité en concentration (résidu maximal calculé à partir de la fonction de régression linéaire)	≤ 5 % de la valeur mesurée	1,0 % à un niveau d'environ 50 ppb	O
Dérive à court terme au zéro	≤ 2 ppb sur 12 h	- 0,9 ppb	O
Dérive à court terme en concentration	≤ 6 ppb sur 12 h	-0,6 ppb à 80% de la PE ⁽⁴⁾	O
Coefficient de sensibilité à la pression	≤ 1 % de la valeur mesurée/kPa	- ⁽⁵⁾	-
Coefficient de sensibilité à la température de l'air environnant	≤ 0,5 ppb/K	0,1 ppb/K à 80% de la PE et à 10°C	O
Coefficient de sensibilité à la température de l'échantillon	≤ 0,5 ppb/K	- 0,1 ppb/K à 80% de la PE	O

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

(2) Il a été constaté une erreur de calcul dans la détermination de la reproductibilité dans les conditions de site : la reproductibilité est égale à l'écart-type multiplié par le « t » de Student et multiplié par $\sqrt{2}$, et non pas divisé par $\sqrt{2}$ comme indiqué dans le projet de norme. Si le critère de performance (5%) porte sur la valeur de reproductibilité, cela signifie que l'écart-type de reproductibilité ne doit pas dépasser 1,8%, soit un écart-type absolu qui doit être inférieur à 1 ppb si la concentration moyenne mesurée sur 3 mois pendant l'essai de site est inférieure à 55 ppb. Il semble plus logique et plus réaliste d'appliquer le critère de performance à l'écart-type de reproductibilité ; et de même pour la répétabilité déterminée en laboratoire, d'appliquer les critères de performance aux écarts-types et non pas aux valeurs de répétabilité.

C'est ce que nous avons considéré dans ce rapport.

(3) VLH : valeur limite horaire, qui correspond dans le cas de l'ozone au seuil d'alerte horaire fixé dans la Directive 2002/3/CE du 12 février 2002, et qui est égale à 240 µg/m³ soit 120 ppb.

(4) PE : pleine échelle de certification c'est à dire de 250 ppb.

(5) Le test de l'effet de la pression sur la mesure n'a pas été effectué en raison du manque de variations de la pression atmosphérique au cours des essais.

Caractéristiques de performance	Critère de performance	Résultat de l'essai	Conformité (1)
ESSAIS EN LABORATOIRE (suite)			
Coefficient de sensibilité à la tension électrique	≤ 0,3 ppb/V	< 0,05 ppb/V	O
Interfèrent H ₂ O, à la concentration de 80 % d'humidité relative à 293 K et 101,3 kPa	≤ 10 ppb	- ⁽⁶⁾	-
Interfèrent C ₆ H ₆ , à la concentration de 10 ppb	≤ 5 ppb	Au zéro : -0,4 ppb A la VLH : -0,1 ppb	O O
Erreur de moyennage	≤ 7 % de la valeur mesurée	-0,9 %	O
Différence entre port de prélèvement et port de calibrage	≤ 1,0 %	- ⁽⁷⁾	-
ESSAIS SUR SITE			
Reproductibilité dans les conditions sur site ⁽²⁾	≤ 5% de la moyenne sur 3 mois	2,3 %	O
Dérive à long terme au zéro	≤ 5 ppb	0,3 ppb	O
Dérive à long terme en concentration	≤ 5% de la valeur mesurée	0,3 %	O
Période de fonctionnement sans intervention	3 mois ou moins si le fabricant indique une période plus courte, mais au moins 2 semaines	3 mois	O
Disponibilité de l'analyseur	> 90%	100 %	O
INCERTITUDE ELARGIE AU NIVEAU DU SEUIL D'ALERTE HORAIRE			
Incertitude élargie calculée à partir des résultats d'essais en laboratoires	≤ 15 %	- ⁽⁸⁾	-
Incertitude élargie calculée à partir des résultats d'essais en laboratoires et sur site	≤ 15 %	- ⁽⁸⁾	-

(6) : Les résultats de l'essai d'influence de l'humidité qui a été effectué ne sont pas donnés, le protocole de test devant être revu (voir chapitre 1, page 5 et chapitre 2, page 9).

(7) : L'essai de différence entre port de prélèvement et port d'échantillonnage n'a pas été effectué car l'analyseur testé était équipé seulement d'une entrée échantillonnage (le modèle peut être équipé de ports calibrages).

(8) : L'essai d'influence de l'humidité devant être recommencé, les incertitudes élargies ne sont pas calculées car il manque la contribution de l'incertitude-type associée à cette grandeur d'influence, Elles seront données dans le rapport version 2 qui suivra les nouveaux essais relatifs à l'influence de l'humidité.

2. INTRODUCTION

L'objet de ce rapport est de rendre compte des résultats de l'évaluation de **l'analyseur d'ozone 400E**, fabriqué par **API** (Etats-Unis) et commercialisé par la société ENVITEC (BELGIQUE – Merelbeke). Il s'agit d'un analyseur de mesure de la concentration d'ozone en air ambiant par photométrie UV, décrit en annexe A.

L'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. Quatre modèles d'analyseurs d'ozone 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 contraignantes parmi les spécifications des 4 modèles.

L'analyseur 400E a été testé selon des procédures basées sur les modes opératoires décrits dans le projet de norme prEN 14625 de décembre 2002 « Qualité de l'Air Ambiant – Méthode de mesurage pour la détermination de l'ozone dans l'air par photométrie UV ».

Le projet de norme prévoit des essais en laboratoire sur un appareil, ainsi qu'une évaluation sur site pendant 3 mois, sur deux appareils identiques fonctionnant en parallèle au même point de prélèvement. L'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.

Les valeurs d'incertitudes élargies obtenues doivent être inférieures au critère d'incertitude maximale donnée dans la Directive 2002/3/CE relative à l'ozone dans l'air ambiant, à savoir 15 % au niveau de la valeur du seuil d'alerte horaire.

L'évaluation d'un analyseur conformément au projet de norme prEN 14625 (décembre 2002) 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.

Le présent rapport présente les résultats des étapes 1 et 3 de l'évaluation, excepté le résultat de l'essai d'influence de l'humidité. Les résultats des étapes 3 et 4 ne sont que partiels : pour chaque grandeur ayant une influence sur le résultat de mesure a été calculée l'incertitude-type associée, mais l'incertitude élargie n'a pas été déterminée puisque le résultat relatif à l'influence de l'humidité selon un protocole modifié², n'est pas encore quantifié.

Déroulement des essais :

Les essais en laboratoire se sont déroulés dans le laboratoire de l'unité AIRE de l'INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques), à Verneuil en Halatte (60) entre mai et juillet 2003.

Les essais sur site se sont également déroulés sur le site de l'INERIS. Les analyseurs ont été placés dans la même enceinte thermostatée que pour les essais en laboratoire ; une ligne de prélèvement d'air à grand débit (débit 200 l/min, pour une ligne en téflon de longueur 10 m et de diamètre 22 mm) a été utilisée pour échantillonner l'air extérieur jusqu'à un manifold en verre sur lequel étaient raccordés les analyseurs.

3. PRINCIPE DE MESURE DE L'OZONE

Le spectre d'absorption de la lumière par l'ozone montre que l'absorption est forte dans l'ultraviolet, avec un maximum autour de la longueur d'onde 254 nanomètres. Cette longueur d'onde correspond à la raie principale émise par les lampes à vapeur de mercure qui est de 253,7 nanomètres.

Le principe des analyseurs d'ozone consiste donc à prélever l'air en continu, et à le faire traverser une cellule de mesure où il est soumis à un rayonnement monochromatique émis par une lampe à mercure. Le rayonnement UV qui traverse la cellule d'absorption est mesuré à l'aide d'un détecteur, puis converti en un signal électrique corrélé à la concentration en ozone de l'air échantillonné.

L'absorption de la lumière par l'ozone suit la loi de Beer-Lambert, et la concentration en ozone C_{O_3} est donc obtenue par l'équation suivante :

$$C_{O_3} = \frac{1}{\alpha L} \ln \frac{I}{I_0}$$

où

α est le coefficient d'absorption ; le coefficient d'absorption a été défini expérimentalement à 253,7 nm comme égal à $308 \text{ atm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à $T_0=273\text{K}$ et $P_0=101,3 \text{ kPa}$,

L est la longueur du trajet optique,

² Le résultat de l'essai d'influence de l'humidité n'a pas été validé car le protocole appliqué lors des essais réalisés en juillet 2003 s'est révélé ne pas être représentatif des conditions de fonctionnement des analyseurs sur site et probablement défavorable pour les analyseurs ; en outre il a été constaté que le manque de précision quant à la définition du mode opératoire dans le projet de norme pouvait conduire à différentes mises en œuvre du test, et qu'indépendamment de la sensibilité de l'analyseur à l'humidité, le protocole du test en lui-même pouvait avoir une influence sur la réponse de l'analyseur. Il est par conséquent nécessaire de tester à nouveau l'analyseur pour l'influence de l'humidité, en appliquant un protocole défini précisément, qui reste en accord avec le projet de norme, mais dont les conditions de mise en œuvre correspondent à celles rencontrées sur site. Le résultat de l'essai sera donné dans une nouvelle version du rapport.

I est l'intensité de la radiation UV mesurée avec l'échantillon prélevé contenant l'ozone,

I_0 est l'intensité de la radiation UV mesurée en absence d'ozone, avec l'échantillon dit de « référence ».

Aux conditions réelles de température T et de pression P , le calcul de la concentration est donné par : $C_{O_3} = \frac{1}{\alpha L} \ln \frac{I P_0 T}{I_0 P T_0}$.

4. ESSAIS METROLOGIQUES EN LABORATOIRE

Le banc d'essais sur lequel ont été effectués les tests en laboratoire est décrit en annexe B, chapitre B.1.

Les protocoles d'essais sont décrits en annexe C (chapitres C.1 et C.2), et le détail des résultats des tests en annexe D (chapitres D.1 à D.9).

La température ambiante dans l'enceinte où étaient placés les analyseurs, 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 B.2 en annexe B.1.3.

En ce qui concerne la tension électrique d'alimentation, elle n'a pas été enregistrée en continu pour les premiers essais (pendant les tests de temps de réponse, répétabilité, écart de linéarité, influence de la température du gaz échantillonné et de la température de l'air environnant) car le dispositif de mesure n'était pas équipé de sortie analogique ; elle a été contrôlée visuellement tout au long des essais pour s'assurer qu'elle était comprise dans les limites prescrites, c'est à dire avec une variation ne dépassant pas $\pm 1\%$. Pour les essais suivants, l'enregistrement de la tension au moyen d'un second dispositif a confirmé la stabilité de ce paramètre dans la gamme demandée.

Ont également été enregistrées en continu : les températures sèche et de rosée de l'échantillon de gaz, et la pression atmosphérique.

Les résultats de ces mesures sont donnés sous forme de moyennes et d'écart types calculés sur la durée des tests considérés (voir annexe D).

Note : les résultats des caractéristiques de performance de l'analyseur déterminées lors des essais sont donnés sous forme de valeurs positives ou négatives. Mais ce sont les valeurs absolues de ces résultats qui sont comparées aux critères de performance fixés dans le projet de norme.

4.1 CONFIGURATION DE L'ANALYSEUR 400E N° S/N 066 PENDANT LES ESSAIS

L'analyseur doit être testé sur la gamme « de certification » ou la gamme la plus proche qui intègre cette gamme de certification. La norme prEN 14625 fixe comme plage de certification, la gamme 0-500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ soit 0-250 ppb.

La configuration et les réglages de l'analyseur pendant les essais ont été les suivants :

Gamme	gamme 0-250 ppb
Sortie analogique	0-10 Volts
Période de moyennage	moyenne glissante sur 32 valeurs

Autocalibrage	non actif
Ports d'entrée	sur l'analyseur testé, entrée « échantillonnage » uniquement
Compensations en température et pression	activées
Offset	pas d'offset.

4.2 TEMPS DE REPONSE

4.2.1 Procédure de l'essai

Le temps de réponse est déterminé pour un échelon de concentration croissant et pour un échelon de concentration décroissant. 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 C, paragraphe C.2.1.

4.2.2 Conditions opératoires

Tableau 2.1 : conditions opératoires pour l'essai « temps de réponse »

Paramètres d'essai	Valeurs
Concentrations du gaz d'essai	0 et 206 ppb soit $\approx 80\%$ de la gamme
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

4.2.3 Résultats

Les résultats sont résumés dans le tableau 2.2 ; le détail des résultats est présenté en annexe D, paragraphe D.1

Tableau 2.2 : résultats pour l'essai « temps de réponse »

Caractéristique	Résultat	Critère de performance	Conformité (*)
Temps de réponse à la montée	24 s	≤ 180 s	O
Temps de réponse à la descente	24 s	≤ 180 s	O
Différence relative entre temps de réponse à la montée et temps de réponse à la descente	2,1 %	$\leq 10\%$	O

(*) : O : oui ; N : non

Commentaires :

Le critère « différence relative entre temps de réponse à la montée et temps de réponse à la descente » est d'autant plus difficile à respecter que l'analyseur a un temps de réponse court.

En effet pour respecter le critère de 10 % dans le cas d'un analyseur dont le temps de réponse est de l'ordre de 30 s, cela implique que la différence absolue entre les 2 temps de réponse ne dépasse pas 3 s, alors que si le temps de réponse est de 180 s l'analyseur peut avoir un écart absolu des temps de réponse de 18 s.

Bien que le temps de réponse de l'analyseur 400E soit relativement court, le critère est respecté.

4.3 REPETABILITE

4.3.1 Procédure de l'essai

Voir annexe C, paragraphe C.2.2.

4.3.2 Conditions opératoires

Tableau 3.1 : conditions opératoires pour l'essai de répétabilité

Paramètres d'essai	Valeurs
Concentrations du gaz d'essai	0 et 124 ppb soit de l'ordre du seuil d'alerte horaire réglementaire (=120 ppb)
Nombre d'essais	1 par concentration
Nombre de mesurage par essai	1 mesurage indépendant ³ + 19 mesurages individuels ⁴
Fréquence d'acquisition	Toutes les 2 s

4.3.3 Résultats

Les résultats sont résumés dans le tableau 3.2 ; le détail des résultats est présenté en annexe D, paragraphe D.2

Tableau 3.2 : résultats pour l'essai de répétabilité

Caractéristique	Résultat	Critère de performance	Conformité
Ecart type de répétabilité au niveau zéro	0,2 ppb	≤ 1 ppb	O
Ecart type de répétabilité au niveau de la valeur limite horaire	0,3 ppb	≤ 3 ppb	O

4.4 ECART DE LINEARITE

4.4.1 Procédure de l'essai

Voir annexe C, paragraphe C.2.3.

³ 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.

⁴ Mesurage élémentaire : mesurage intégré sur une période de temps égale au temps de réponse de l'analyseur.

4.4.2 Conditions opératoires

Tableau 4.1 : conditions opératoires pour l'essai de linéarité

Paramètres d'essai	Valeurs
Concentrations du gaz d'essai	Injections successives de 206 – 103 – 0 – 155 – 51 – 248 ppb
Nombre d'essais	1
Nombre de mesurages par concentration d'essai	5 mesurages indépendants
Fréquence d'acquisition	Toutes les 2 s

4.4.3 Résultats

Les résultats sont résumés dans le tableau 4.2 ; le détail des résultats est présenté en annexe D, paragraphe D.3.

Le résidu maximum a été obtenu pour la concentration en O₃ de 50 ppb.

Tableau 4.2 : résultats pour l'essai de linéarité

Caractéristique	Résultat	Critère de performance	Conformité
Ecart de linéarité au niveau zéro	0,05 ppb	≤ 2 ppb	O
Résidu maximum en concentration (en % de la valeur mesurée)	1,0 %	≤ 5 %	O

4.5 DERIVE A COURT TERME

4.5.1 Procédure de l'essai

Voir annexe C, paragraphe C.2.4.

4.5.2 Conditions opératoires

Tableau 5.1 : conditions opératoires pour l'essai de dérive à court terme sur 12 h

Paramètres d'essai	Valeurs
Période de dérive	Durée : 12 h Mesure de la concentration en ozone dans l'air ambiant de l'enceinte
Calibrage / vérification	Calibrage à t=0 et vérification à t=12 h Concentrations : 0 et 206 ppb soit ≈ 80 % de la gamme
Nombre de mesurages au temps 0 et à 12 h pour chaque concentration	1 mesurage indépendant + 9 mesurages élémentaires
Fréquence d'acquisition	Toutes les 2 s

4.5.3 Résultats

Les résultats sont résumés dans le tableau 5.2 ; le détail des résultats est présenté en annexe D, paragraphe D.4.

Tableau 5.2 : résultats pour l'essai de dérive à court terme sur 12 h

Caractéristique	Résultat	Critère de performance	Conformité
Dérive à court terme au niveau zéro	- 0,9 ppb	≤ 2 ppb	O
Dérive à court terme à 80 % de la gamme	-0,6 ppb	≤ 6 ppb	O

4.6 INFLUENCE DE LA PRESSION ATMOSPHERIQUE

4.6.1 Procédure de l'essai

Voir annexe C, paragraphe C.2.5

4.6.2 Résultats

Le test de l'effet de la pression sur la mesure n'a pas été effectué en raison du manque de variations de la pression atmosphérique au cours des essais. (L'essai aurait dû être effectué pour une variation de pression absolue du gaz échantillonné de 80 à 110 kPa).

4.7 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DU GAZ PRELEVE

4.7.1 Procédure de l'essai

Voir annexe C, paragraphe C.2.6.

4.7.2 Conditions opératoires

Le projet de norme prEN 14625 préconise d'effectuer des mesurages à des températures du gaz prélevé de -30 °C et +40 °C.

En situation réelle de mesure, la température du gaz à l'entrée de l'analyseur dépend de la longueur de la ligne d'échantillonnage depuis le point de prélèvement à l'extérieur jusqu'à l'analyseur, du débit de prélèvement et de la température du local dans lequel se trouve l'analyseur.

Les essais ont été réalisés à des températures de gaz échantillonné au niveau de l'analyseur de 15 °C et 25 °C, la température dans l'enceinte thermostatique et donc de l'analyseur étant maintenue entre 20 et 23 °C.

L'abaissement de la température du gaz échantillonné à 15 °C a été obtenu par circulation d'eau réfrigérée dans la double enveloppe du manifold. L'élévation de température à 25 °C a été obtenue au moyen d'une ligne chauffée placée entre les électrovannes et le manifold.

Tableau 6.1 : conditions opératoires pour tester l'influence de la température d'échantillon

Paramètres d'essai	Valeurs
Température du gaz prélevé	T _{éch_min} = 15 °C ; T _{éch_max} = 25 °C
Concentration du gaz d'essai	0 et 206 ppb soit ≈ 80% de la gamme
Nombre d'essais	1 à chaque température
Nombre de mesurages pour chaque température du gaz échantillonné	1 mesurage indépendant + 2 mesurages élémentaires
Fréquence d'acquisition	Toutes les 2 s

4.7.3 Résultats

Les résultats sont résumés dans le tableau 6.2 ; le détail des résultats est présenté en annexe D, paragraphe D.5.

Dans le tableau résumé des résultats et dans le calcul d'incertitude, c'est la valeur obtenue à 80 % de la gamme qui est prise en compte. Le test réalisé au niveau zéro a été effectué en sus.

Tableau 6.2 : résultats pour l'essai d'influence de la température d'échantillon

Caractéristique	Résultat	Critère de performance	Conformité
Effet de la température d'échantillon au niveau zéro	< 0,05 ppb/K	≤ 0.5 ppb/K	O
Effet de la température d'échantillon à 80 % de la gamme	-0,1 ppb/K	≤ 0.5 ppb/K	O

4.8 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE L'AIR ENVIRONNANT

4.8.1 Procédure de l'essai

Voir annexe C, paragraphe C.2.7.

4.8.2 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 10°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 API 400E est : 5-40°C.

Tableau 7.1 : conditions opératoires pour tester l'influence de la température de l'air environnant

Paramètres d'essai	Valeurs
Température ambiante	$T_{env_min} = 10\text{ °C}$; $T_{env_max} = 35\text{ °C}$
Concentration du gaz d'essai	206 ppb soit ≈ 80% de la gamme
Séquences de mesure 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 + 2 mesurages élémentaires
Fréquence d'acquisition	Toutes les 2 s

4.8.3 Résultats

Les résultats sont résumés dans le tableau 7.2 ; le détail des résultats est présenté en annexe D, paragraphe D.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 (à T_{env_min} au niveau zéro ou à 80 % de la gamme, ou à T_{env_max} à zéro ou à 80 % de la gamme) qui est prise en compte.

Tableau 7.2 : résultats pour l'essai d'influence de la température d'air environnant

Conditions d'essai		Résultat	Critère de performance	Conformité
Effet d'une variation de température ambiante entre 10°C et 20°C	Au niveau zéro	< 0,05 ppb/K	≤ 0,5 ppb/K	O
	A 80% de la gamme	0,1 ppb/K	≤ 0,5 ppb/K	O
Effet d'une variation de température ambiante entre 20°C et 35°C	Au niveau zéro	< 0,05 ppb/K	≤ 0,5 ppb/K	O
	A 80% de la gamme	< 0,05 ppb/K	≤ 0,5 ppb/K	O

4.9 INFLUENCE DE LA TENSION ELECTRIQUE D'ALIMENTATION

4.9.1 Procédure de l'essai

Voir annexe C, paragraphe C.2.8.

4.9.2 Conditions opératoires

L'essai de sensibilité à la tension pour l'approbation de type doit être effectué dans la plage correspondant à ± 10 % de la tension nominale. La réponse de l'analyseur a donc été testée pour des tensions de 200 et de 240 V.

Tableau 8.1 : conditions opératoires pour tester l'influence de la tension électrique d'alimentation

Paramètres d'essai	Valeurs
Tensions de test	$V_{min} = 200 \text{ °V}$; $V_{max} = 240 \text{ V}$
Concentrations du gaz d'essai	0 et 202 ppb soit ≈ 80% de la gamme
Nombre d'essais	1 à V_{min} et 1 à V_{max}
Nombre de mesurages à chaque tension de test	1 mesurage indépendant + 2 mesurages élémentaires
Fréquence d'acquisition	Toutes les 2 s

4.9.3 Résultats

Les résultats sont résumés dans le tableau 8.2 ; le détail des résultats est présenté en annexe D, paragraphe D.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 8.2 : 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	< 0,05 ppb/V	≤ 0,3 ppb/V	O
Effet de la tension électrique d’alimentation à 80 % de la gamme	< 0,05 ppb/V	≤ 0,3 ppb/V	O

4.10 INFLUENCE DES INTERFERENTS

Le projet de norme prévoit le test de l’influence de 2 interférents : la vapeur d’eau et le benzène.

4.10.1 Procédure de l’essai

Voir annexe C, paragraphe C.2.9.

4.10.2 Conditions opératoires

Influence de la vapeur d’eau

En ce qui concerne l’influence de la vapeur d’eau, le projet de norme prEN 14625 prévoit d’effectuer l’essai pour une humidité relative du gaz échantillonné de 80%. Puis ce résultat est extrapolé à 90% d’humidité relative pour le calcul d’incertitude.

L’essai doit être effectué à deux niveaux de concentration en ozone : au niveau zéro et au niveau du seuil d’alerte horaire.

***Note** : un test d'influence de la vapeur d'eau sur la réponse de l'analyseur a été effectué, selon le protocole décrit ci-après. Mais l'analyse des résultats et des conditions d'essai a postérieurement conduit au constat que les conditions d'essai n'étaient pas représentatives des conditions réelles d'utilisation des analyseurs et conduisaient probablement à maximaliser l'influence. En effet, le mode opératoire appliqué a été le suivant : injection d'un échantillon sans interférent, donc de gaz sec, puis application d'un échelon de 80% d'humidité. Or si l'air échantillonné sur site peut avoir des teneurs en humidité relative de 80% ou plus, les variations en revanche ne sont en général pas aussi brutales pour une telle amplitude. L'influence de l'humidité est donc très probablement surestimée.*

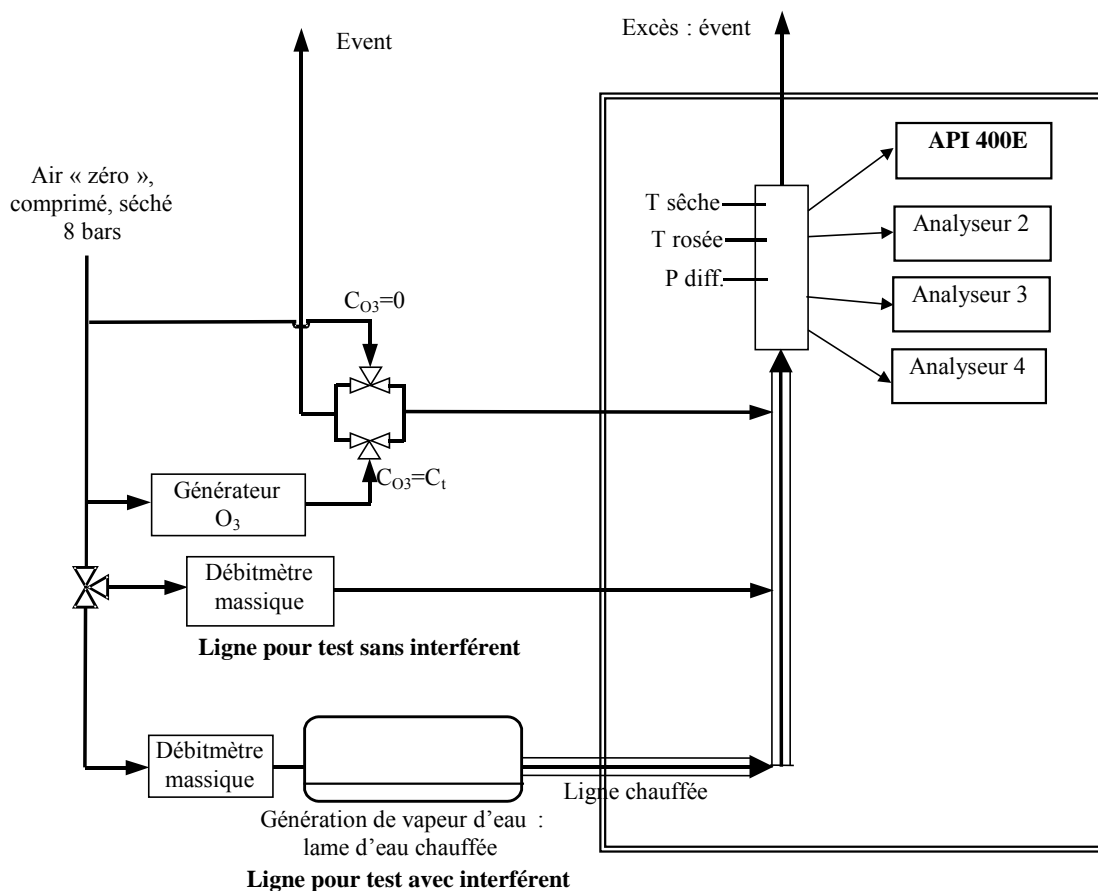
En outre il a été constaté que le manque de précision dans le descriptif du mode opératoire dans le projet de norme pouvait conduire à différentes mises en œuvre du test, et qu’indépendamment de la sensibilité de l’analyseur à l’humidité, le protocole du test en lui-même pouvait avoir une influence sur la réponse de l’analyseur (par exemple selon que l’analyseur est conditionné avant le test en air sec ou en air humide).

C'est pourquoi le résultat de l'essai n'est pas donné dans le présent rapport. L'analyseur fera l'objet d'un nouvel essai après mise au point d'un protocole d'essai représentatif des conditions de fonctionnement des analyseurs sur site.

La configuration du banc d'essai qui a été utilisé est schématisée sur la figure 1 :

- Pour humidifier l'échantillon d'air analysé par l'appareil, un flux d'air zéro de débit constant traverse une ampoule chauffée contenant une lame d'eau ; l'air ainsi humidifié est amené jusqu'à l'entrée du manifold au moyen d'une ligne chauffée, où il est mélangé à l'air sec contenant l'ozone. Le mélange obtenu a une humidité relative de 80% (ou 50% pour le deuxième test) et une concentration en ozone nulle pour l'essai au niveau zéro et une concentration d'environ 120 ppb pour l'essai au niveau de la valeur limite horaire. Pour ce dernier cela implique de générer une concentration en ozone supérieure à 120 ppb pour tenir compte de la dilution par l'air humide.
- 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 l'ozone.

Figure 1 : schéma du banc d'essai pour tester l'influence de la vapeur d'eau



Influence du benzène

Note : le projet de norme prEN 14625 prévoit de réaliser le test à 1 ppm de benzène. Cette concentration est très élevée par rapport à la valeur limite annuelle qui est de 5 µg/m³ soit 1,5 ppb. Deux essais ont donc été réalisés, avec des concentrations en benzène de 1 et 10 ppb.

Le benzène a été généré au moyen d'une bouteille de gaz étalon de concentration 19 ppb ± 3,8 ppb, dont le débit a été fixé de façon à atteindre les concentrations requises. La concentration en ozone générée a été ajustée en tenant compte de la dilution par le flux d'air chargé en benzène pour avoir une concentration en ozone d'environ 120 ppb pour l'essai au niveau de la valeur limite horaire.

Pour l'essai sans interférent, la bouteille de benzène est remplacée par de l'air zéro, afin d'avoir la même dilution de l'air contenant le mesurande.

La configuration du banc d'essai est schématisée sur la figure 2.

Figure 2 : schéma du banc d'essai pour tester l'influence du benzène

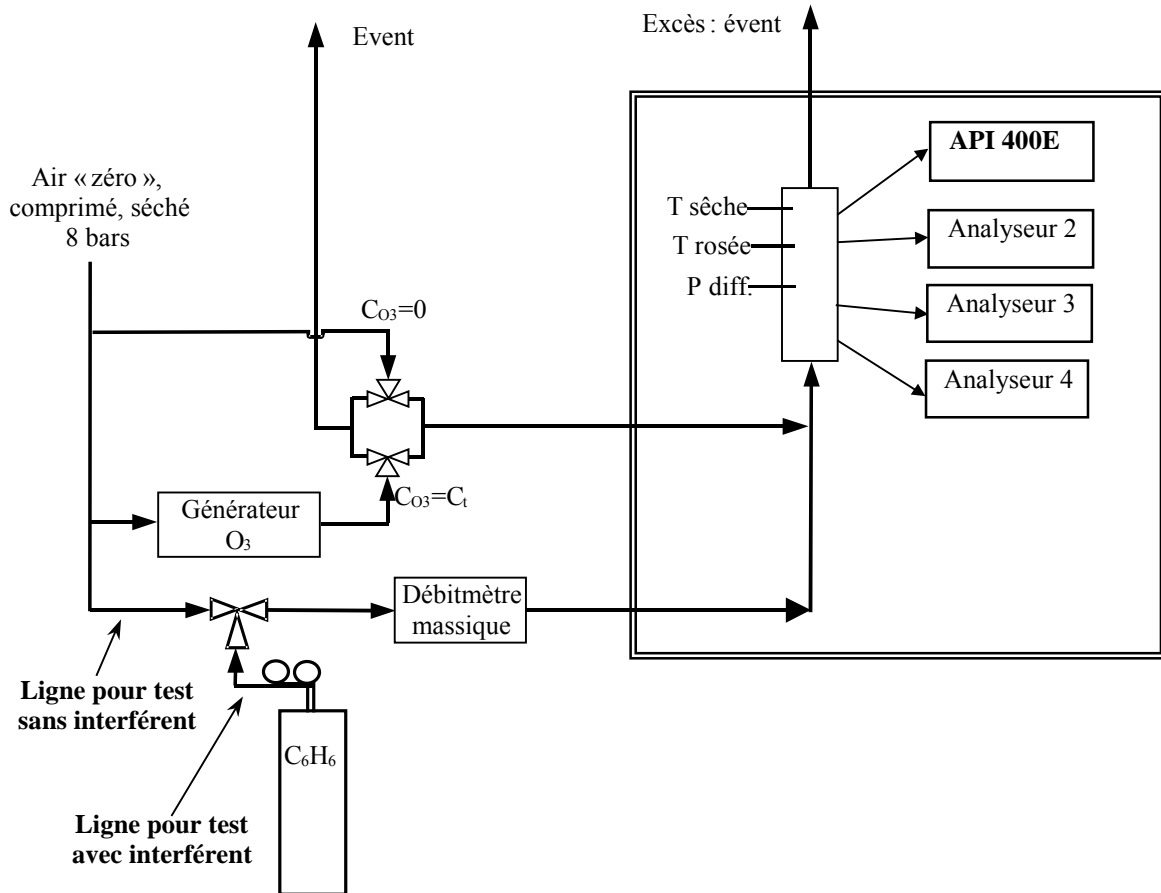


Tableau 9.1 : conditions opératoires pour tester l'influence du benzène

Paramètres d'essai	Valeurs
Offset de l'analyseur	10 ppb
Concentrations en ozone	0 et de l'ordre du seuil horaire d'alerte réglementaire soit environ 120 ppb
Concentrations en benzène	1 ppb et 10 ppb
Nombre d'essais	1 pour chaque concentration en benzène
Nombre de mesurages	1 mesurage indépendant + 2 mesurages élémentaires à 0 ppb et 120 ppb d'ozone
Fréquence d'acquisition	Toutes les 2 s

4.10.3 Résultats

Les résultats du test relatif à l'influence du benzène sont résumés dans le tableau 9.2 ; le détail des résultats est présenté en annexe D, paragraphe D.8.

Dans le tableau résumé des résultats et dans le calcul d'incertitude, ce sont les valeurs obtenues à 10 ppb de benzène qui sont prises en compte.

Concentration en O₃ pour le test au niveau de la VLH : 120 ppb pour l'essai avec 1 ppb de benzène et 115 ppb avec 10 ppb de benzène.

Tableau 9.3 : résultats pour l'essai d'influence du benzène

Conditions d'essai		Résultat	Critère de performance	Conformité
Effet de 1 ppb de benzène	Au niveau zéro	- 0,4 ppb	≤ 5 ppb	O
	Au niveau de la VLH	- 0,9 ppb	≤ 5 ppb	O
Effet de 10 ppb de benzène	Au niveau zéro	- 0,4 ppb	≤ 5 ppb	O
	Au niveau de la VLH	-0,1 ppb	≤ 5 ppb	O

4.11 ESSAI DE MOYENNAGE

4.11.1 Procédure de l'essai

Voir annexe C, paragraphe C.2.10.

4.11.2 Conditions opératoires

Tableau 10.1 : conditions opératoires de l'essai de moyennage

Paramètres d'essai	Valeurs
Concentrations du gaz d'essai	0 et 240 ppb soit le double de la valeur limite horaire
Séquence de mesurage	Période à concentration constante tc : injection de 240 ppb d'ozone sur une durée d'au moins 20 temps de réponse pour avoir 4 mesures indépendantes Période à concentration variable tv : injection en alternance d'échelons de 0 ppb et 240 ppb d'O ₃ de durée 45 s, sur une durée totale tv d'au moins 20 temps de réponse
Nombre de mesurages	Pendant tc : 4 mesurages indépendants Pendant tv : 10 valeurs moyennes sur des échelons à zéro et 10 valeurs moyennes sur des échelons à 240 ppb
Fréquence d'acquisition	Toutes les 2 s

4.11.3 Résultats

Les résultats sont résumés dans le tableau 10.2 ; le détail des résultats est présenté en annexe D, paragraphe D.9.

Tableau 10.2 : résultats pour l'essai relatif à l'écart de moyennage

Caractéristique	Résultat	Critère de performance	Conformité
Ecart de moyennage	-0,9 %	≤ 7 %	O

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

4.12.1 Procédure de l'essai

Voir annexe C, paragraphe C.2.11.

4.12.2 Résultats

Le test relatif à la différence entre port de prélèvement et port de calibrage n'a pas été effectué, car l'appareil mis à disposition pour l'évaluation ne disposait pas de port de calibrage.

5. ESSAI SUR SITE

Les deux analyseurs, de références S/N 066 et S/N 190, ont été disposés en rack dans la même enceinte thermostatique que celle utilisée pour les essais en laboratoire.

Les appareils étaient soit en configuration "mesure air ambient" (air prélevé à l'extérieur du bâtiment), soit en configuration "calibrage ou contrôle de calibrage". Deux bancs d'essai ont donc été mis en place en parallèle dans l'enceinte thermostatique :

- l'un pour la mesure de l'air ambient ;
- l'un pour le calibrage et le contrôle périodique des analyseurs au cours des 3 mois de test.

Les bancs d'essais utilisés pour l'essai sur site sont décrits en annexe B, chapitre B.2.

Les protocoles d'essais sont décrits en annexe C (chapitre C.3), et le détail des résultats des tests en annexe D (chapitres D.10 à D.14).

Au cours de l'essai, les conditions environnementales suivantes ont été enregistrées en continu : la température ambiante dans l'enceinte où étaient placés les analyseurs, la pression différentielle dans le manifold, la tension électrique d'alimentation des analyseurs, la pression atmosphérique, et les températures sèche et de rosée du gaz échantillonné.

L'essai s'est déroulé du 1^{er} septembre 2003 au 28 novembre 2003.

Note : les résultats des caractéristiques de performance de l'analyseur déterminées lors des essais sont donnés sous forme de valeurs positives ou négatives. Mais ce sont les valeurs absolues de ces résultats qui sont comparées aux critères de performance fixés dans le projet de norme.

5.1 CONFIGURATION DES ANALYSEURS PENDANT L'ESSAI SUR SITE

La configuration des analyseurs était identique à celle de l'analyseur testé en laboratoire (voir chapitre 4.1)

5.2 DEROULEMENT DE L'ESSAI

L'essai a été stoppé le 28 novembre en raison d'une coupure électrique et d'air comprimé pour des travaux.

Le dernier contrôle de calibrage a été effectué le 2 décembre 2003 après remise en route des analyseurs et une période de mise en équilibre de 24h.

Les variations des paramètres d'environnement enregistrés sont données en annexe D.10 et sont récapitulées dans le tableau 11.

Tableau 11 : variation des paramètres d'environnement pendant l'essai

	Temp. enceinte (°C)	Pression relative (mbar)	Pression atmo (mbar)	Tension électrique (V)	Temp. de rosée (°C)	Temp. échantillon (°C)
Moyenne	22,6	-1,6	1006	229,2	-3,9	22,0
Ecart type	0,40	0,04	-	1,38	-	0,43
Maximum	26,9	-1,5	1022	233,4	29,1	25,6
Minimum	21,5	-1,7	903	207,6	-15,5	20,6

Événements particuliers pendant les essais sur site :

- pannes informatiques le 02/10/03 de 6h à 9h, le 16/10/03 de 10h à 16h ;
- panne électrique le 08/10/03 de 4h à 12 h ;
- coupure de courant le 10/10/03 de 12h à 13h, du 28/11/03 à 17h au 01/12/03 à 8h ;
- dopage en ozone de la ligne de prélèvement à des concentrations variables, à partir du 28 octobre 2003.

5.3 DERIVE A LONG TERME

5.3.1 Procédure de l'essai

Voir annexe C, paragraphe C.3.1.

Les contrôles de calibrage ayant été effectués avec des gaz secs, les analyseurs ont été balayés par du gaz sec au niveau zéro au moins 20 minutes avant de prendre en compte les valeurs mesurées.

Quand le contrôle était précédé d'un changement de filtre, le balayage préalable au contrôle a été effectué avec le mélange à 200 ppb.

5.3.2 Conditions opératoires

Tableau 12.1 : conditions opératoires de détermination de la dérive à long terme

Paramètres d'essai	Valeurs
Concentrations des gaz de calibrage	0 et 200 ppb soit 80% de la PE
Nombre de calibrages et de contrôles de calibrages	- 1 calibrage de l'analyseur au temps t=0 - 1 contrôle de calibrage 1 fois par semaine Soit au total 14 valeurs à chaque niveau de concentration pour chaque analyseur
Nombre de mesurages	1 mesurage indépendant + 4 mesurages élémentaires
Fréquence d'acquisition	Toutes les 5 s

5.3.3 Résultats

Les résultats sont résumés dans le tableau 12.2 ; le détail des résultats est présenté en annexe D, paragraphe D.11.

Tableau 12.2 : résultats des dérives à long terme

Appareil	Caractéristique	Résultat	Critère de performance	Conformité
Analyseur n° S/N 066	Dérive à long terme au niveau 0	0,32 ppb	≤ 5 ppb	O
	Dérive à long terme au niveau 200 ppb	0,26 %	≤ 5 % de la valeur mesurée	O
Analyseur n° S/N 190	Dérive à long terme au niveau 0	-0,04 ppb	≤ 5 ppb	O
	Dérive à long terme au niveau 200 ppb	0,12 %	≤ 5 % de la valeur mesurée	O

Ce sont les valeurs de dérive à zéro et en concentration les plus élevées qui sont reportées dans le tableau résumé (tableau 1) et qui sont prises en compte pour le calcul des incertitudes-types.

5.4 REPRODUCTIBILITE DANS LES CONDITIONS DE SITE

5.4.1 Procédure de l'essai

Voir annexe C, paragraphe C.3.2.

5.4.2 Conditions opératoires

Tableau 13.1 : conditions opératoires de détermination de la reproductibilité

Paramètres d'essai	Valeurs
Fréquence d'acquisition	Toutes les 5 s
Nombre de moyennes horaires entre le 01/09/2003 à 18h et le 28/11/2003 à 17 h	2111
Nombre de paires de moyennes horaires exploitées pour la détermination de la reproductibilité	2068

5.4.3 Résultats

Les résultats sont résumés dans les tableaux 13.2 et 13.3 ; le détail des résultats est présenté en annexe D, paragraphe D.12.

Un test du « caractère significatif » des pentes des droites de régression linéaires calculées pour l'essai de dérive à long terme, a été effectué afin de déterminer si les moyennes horaires devaient être ou pas corrigées de la dérive avant le calcul de la reproductibilité.

Dans le cas des 2 analyseurs 400E, le test a conclu que les dérives n'étaient pas significatives et les moyennes horaires n'ont donc pas été recalculées (voir en annexe au chapitre D.12.1).

Tableau 13.2 : moyennes des concentrations mesurées par les analyseurs et de la différence entre les mesurages en parallèle

	Concentration mesurée par l'analyseur n° S/N 066	Concentration mesurée par l'analyseur n° S/N 190	Différences entre les deux analyseurs
Valeur moyenne (ppb)	23,3	23,2	-0.15
Valeur maximale (ppb)	91,6	93,1	3,08 (*)
Valeur minimale (ppb)	0 (-0.7)	0 (-0,1)	0,00 (*)

(*) : en valeur absolue.

Il a été constaté une erreur de calcul dans la détermination de la reproductibilité R_{abs} dans les conditions de site :

$$R_{abs} = t_{n-1; 0,05} \times s_R \times \sqrt{2} \quad \text{et non pas} \quad R_{abs} = t_{n-1; 0,05} \times s_R / \sqrt{2}$$

où

$t_{n-1, 0,975}$ est le facteur bilatéral de Student t à un niveau de confiance de 95%, avec $n-1$ degrés de liberté.

Si le critère de performance (5%) porte sur la valeur de reproductibilité, cela signifie que l'écart-type de reproductibilité ne doit pas dépasser 1,8% ($5/(1,96 \times \sqrt{2}) = 1.8\%$), soit un écart-type absolu qui doit être inférieur à 1 ppb si la concentration moyenne mesurée sur 3 mois pendant l'essai de site est inférieure à 55 ppb. Il semble plus logique et plus réaliste d'appliquer le critère de performance à l'écart-type de reproductibilité.

Tableau 13.3 : valeur de la reproductibilité sur site

Caractéristique	Résultat	Critère de performance	Conformité
Ecart-type de reproductibilité absolu	0,4 ppb	-	-
Ecart-type de reproductibilité relatif	1,7 %	≤ 5 % de la concentration moyenne pendant les 3 mois d'essai	O

En annexe D, paragraphe D.12, un histogramme montre la répartition des différences (entre les mesurages en parallèle) par intervalles de valeur de cette différence. On constate que 81% des différences sont inférieures à 0,5 ppb, 99 % inférieures à 1,5 ppb et 100% inférieures à 3,5 ppb.

5.5 PERIODE DE FONCTIONNEMENT SANS INTERVENTION

5.5.1 Procédure de l'essai

Voir annexe C, paragraphe C.3.3.

La période de fonctionnement sans intervention est la période pendant laquelle la dérive remplit le critère de performance de la dérive à long terme.

5.5.2 Résultat

Les résultats sont résumés dans le tableau 14 ; le détail des résultats est présenté en annexe D, paragraphe D.13.

Après 90 jours de fonctionnement, les dérives à zéro et en concentration remplissent les critères de performance pour les deux analyseurs. La période de fonctionnement sans intervention est donc au moins de 3 mois.

Tableau 14 : résultat de l'essai relatif à la période de fonctionnement sans intervention

Appareil	Caractéristique	Résultat	Critère de performance	Conformité
Analyseur n° S/N 066	Période de fonctionnement sans intervention	3 mois	≥ 2 semaines	O
Analyseur n° S/N 190	Période de fonctionnement sans intervention	3 mois	≥ 2 semaines	O

5.6 DISPONIBILITE DE L'ANALYSEUR

5.6.1 Procédure de l'essai

Voir annexe C, paragraphe C.3.4.

5.6.2 Résultat

Les résultats sont résumés dans le tableau 15 ; le détail des résultats est présenté en annexe D, paragraphe D.14.

Tableau 15 : résultat du test de disponibilité de l'analyseur

Appareil	Caractéristique	Résultat	Critère de performance	Conformité
Analyseur n° S/N 066	Disponibilité de l'analyseur	100 %	≥ 90%	O
Analyseur n° S/N 190	Disponibilité de l'analyseur	100 %	≥ 90%	O

6. INCERTITUDES-TYPES ASSOCIEES AUX GRANDEURS D'INFLUENCE

Les calculs des incertitudes-types associées à chaque paramètre ayant une influence sur la réponse de l'analyseur sont effectués en appliquant les équations données en annexe E.

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

Les valeurs des incertitudes au niveau du seuil d'alerte horaire sont récapitulées dans le tableau 16.

Note : les incertitudes-élargies seront calculées lorsque les essais relatifs à l'influence de l'humidité auront été refaits.

Les incertitudes-types sont calculées avec les conditions suivantes de variation des paramètres d'influence :

- température d'échantillonnage : 15 à 25°C
- température de l'air environnant : 10 à 35°C
- tension électrique d'alimentation : 200 à 240 V
- concentration en benzène : 0 à 10 ppb

Tableau 16 : incertitudes-types associées aux caractéristiques de performance

Grandeur d'influence	Incertitude-type
Répétabilité au niveau du seuil d'alerte horaire	0,03 ppb
Ecart de linéarité au niveau du seuil d'alerte horaire	0,7 ppb
Température du gaz prélevé	-0,3 ppb
Température de l'air environnant	0,5 ppb
Tension électrique d'alimentation	-0,02 ppb
Influence de la vapeur d'eau au niveau du seuil d'alerte horaire	-
Influence du benzène au niveau du seuil d'alerte horaire	0,06 ppb
Différence relative entre port de calibrage et port d'échantillonnage	-
Erreur de moyennage	-0.6 ppb
Gaz de calibrage	1.5 ppb
Dérive à long terme au niveau zéro	0,2 ppb
Dérive à long terme au niveau du seuil d'alerte horaire	0,2 ppb
Reproductibilité dans les conditions de site	1,0 ppb

Commentaire :

A titre indicatif, il est donné en annexe les valeurs des incertitudes-types combinées et des incertitudes élargies « partielles », c'est à dire sans prise en compte de la contribution de l'influence de l'humidité.

Annexe A

Description de l'analyseur API

Modèle 400E

L'analyseur est fourni avec un manuel utilisateur qui décrit le fonctionnement et les opérations de maintenance à effectuer.

A.1 Mode de fonctionnement et équipement de l'analyseur

(Informations extraites du manuel utilisateur et de la documentation commerciale)

Le prélèvement de l'échantillon est assuré par une pompe interne placée en fin de circuit fluidique, dont le débit est régulé par un orifice calibré.

L'échantillon est introduit par l'entrée « sample inlet » puis est filtré par une membrane en Téflon. Il est ensuite dirigé vers la cuve de mesure, soit de manière directe (cycle mesure), soit après passage préalable dans un piège à ozone ou scrubber contenant du dioxyde de manganèse (cycle référence), ceci de manière cyclique par l'intermédiaire d'une électrovanne. Un capteur de température et un capteur de pression au niveau de la cellule de mesure permettent de corriger les concentrations aux conditions standard de température et de pression.

Le cycle de mesure est le suivant :

- commutation de l'électrovanne principale sur la voie "mesure" ;
- balayage de la chambre de mesure pendant 2s,
- mesure de l'intensité moyenne de la lampe I pendant 1s,
- commutation de l'électrovanne principale sur la voie "référence",
- balayage de la chambre de mesure pendant 2s
- mesure de l'intensité moyenne de la lampe I_0 pendant 1s.

Un cycle de mesure dure environ 10s. Le paramétrage du filtre électronique en usine prévoit le calcul de la moyenne glissante sur une trentaine de valeurs tant que les écarts de concentration mesurés sont inférieurs à un seuil donné ; au delà de ce seuil le filtre électronique se désactive et en affichage sur la face avant de l'appareil, "SAMPLE" clignote.

L'appareil dispose de deux sorties analogiques et peut être programmé sur deux gammes. Trois modes d'utilisation sont possibles :

- "single" : l'analyseur passe d'une gamme à l'autre et donc d'une sortie à l'autre successivement
- "dual" : l'acquisition se fait simultanément sur les deux voies
- "auto" : l'appareil commute sur l'une ou l'autre gamme en fonction de la concentration mesurée.

En option l'analyseur peut être équipé :

- de ports pour les gaz de calibration : « span gas inlet » et « zéro air inlet » voir figure A.1
- ou d'un générateur interne d'ozone, voir figure A.2.

Un système d'acquisition interne des données permet d'enregistrer les concentrations mesurées ainsi que des paramètres de diagnostic de l'analyseur. Il peut également être utilisé pour enregistrer les données d'un autre appareil. La capacité mémoire est de 1 million de données.

Figure A.1 : schéma de fonctionnement de l'analyseur API 400E avec option ports pour gaz de calibrage (extrait du manuel utilisateur)

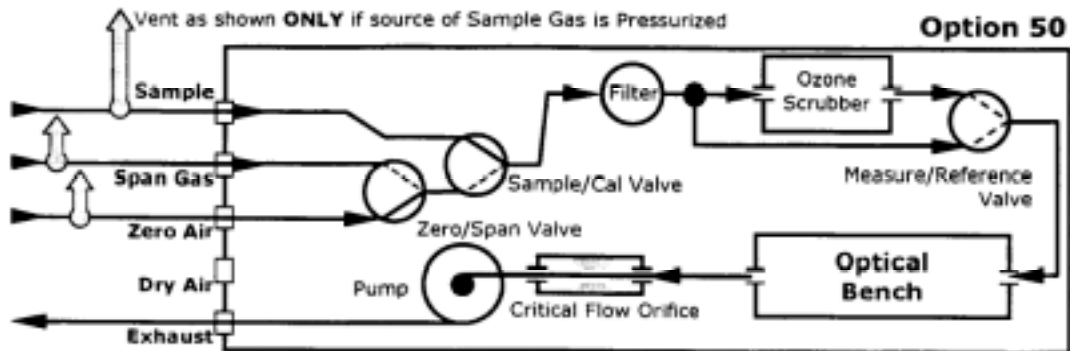
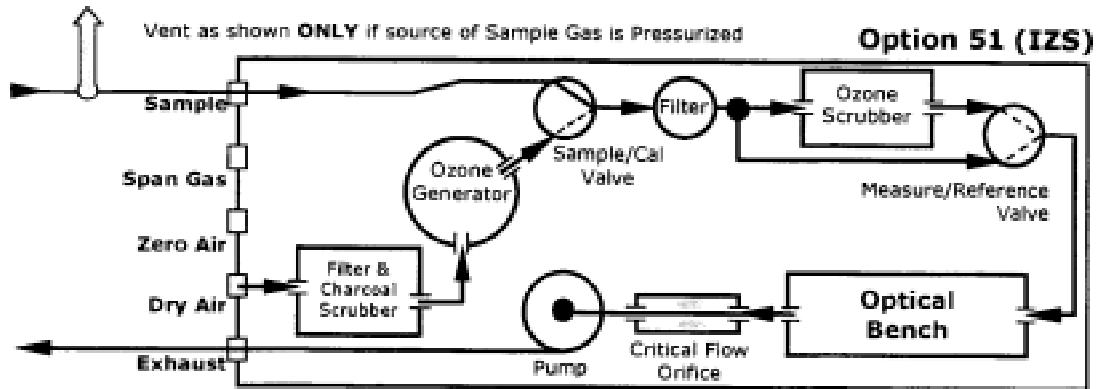


Figure A.2 : schéma de fonctionnement de l'analyseur API 400E avec option générateur ozone interne (extrait du manuel utilisateur)



A.2 Caractéristiques techniques

A.2.1 Spécifications données par le constructeur

(Extrait du manuel d'utilisation) :

Echelles	0-100 ppb à 0-10 ppm
Unités	ppb, ppm, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ou mg/m^3
Linéarité	< 1 % de la pleine échelle
Bruit du zéro	<0,3 ppb RMS
Bruit du gain	<0,5% de la valeur mesurée RMS
Minimum détectable	<0,6 ppb
Précision	<0,5% de la valeur
Dérive du zéro	< 0,5 ppb/jour ; < 1 ppb/semaine (à température et tension d'alimentation constantes)
Dérive du gain	< 1 % de la valeur mesurée/semaine (à température et tension d'alimentation constantes)

Température de fonctionnement	5-40 °C
Temps de montée et de descente	<30 s jusqu'à 95%
Débit	0,8 l/min ±10%
Sorties analogiques	0-100 mV, 0-1V, 0-5V, 0-10 V, 0-20 mA ou 4-20 mA
Sorties sérielles	port 1 : RS-232, DB-9M port 2 : standard RS-232 ou optionnel RS-485 ou Ethernet, DB-9F
Alimentation secteur	230 VAC / 50Hz
Dimensions et poids	43,2x17,8x59,7 cm (LxHxP), 20,5 kg
Spécifications du générateur d'ozone interne	
	Débit 0,8 l/min
	Concentration 0,05 à 1,0 ppm

A.2.2 Contrôle / calibrage du zéro et du gain

L'injection de gaz étalon par voie externe pour le contrôle, l'étalonnage ou le calibrage de l'analyseur peut se faire par le port échantillon ou par les ports "span gas" et "zero air". Elle peut être commandée manuellement ou de façon automatique si l'analyseur est alimenté par les voies "span gas" et "zero air".

En mode manuel, les calibrages du zéro et du gain, se font dans le menu calibration "CAL" en entrant les valeurs des gaz injectés et en "corrigeant" les valeurs lues. En mode automatique, la date, l'heure et la durée de l'injection doivent être sélectionnés, et il doit être choisi d'ajuster ou pas l'analyseur.

L'air zéro et le gaz étalon peuvent aussi être générés par voie interne, mais dans ce cas seul un contrôle de calibrage peut être effectué. L'air zéro et le gaz étalon sont générés par passage d'air ambiant sur un charbon actif puis dans un générateur d'ozone dont la lampe est éteinte ou allumée selon que l'on souhaite contrôler le zéro ou le gain.

Annexe B

Description des bancs d'essais pour les tests en laboratoire et le test sur site

B.1 Essais en laboratoire

B.1.1 Description du banc d'essais

L'évaluation en laboratoire de l'analyseur a été effectuée sur un banc d'essai installé dans un laboratoire de l'unité AIRE à l'INERIS - Verneuil en Halatte (60).

Le banc d'essai mis en œuvre pour les essais en laboratoire, est schématisé sur la figure B.1. 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, d'interférents) ; il comprend :

- Une enceinte thermostatique dans laquelle sont disposés en rack les appareils testés ; la température ambiante est contrôlée par une sonde Pt100 placée au niveau du rack des analyseurs ;
- Une génération de gaz d'essai :
 - Génération de l'ozone : les mélanges en ozone sont générés par un calibrateur multigaz MGC 101 (marque : Environnement SA), équipé d'une lampe à vapeur de mercure pour la génération d'ozone ; le générateur a été étalonné par le Laboratoire National d'Essai en avril 2003, avant le début des essais ;

Tableau B.1 : résultats de l'étalonnage du générateur d'ozone MGC101

Consigne générateur (ppb)	Concentration générée (ppb)	Incertitude élargie (ppb) (k=2)	Incertitude élargie relative (%) (k=2)
0	-0,1	1,1	-
25	25,1	1,1	4,4%
50	50,9	1,2	2,4%
100	103,0	2,0	1,9%
150	154,9	2,6	1,7%
200	206,3	3,2	1,6%
240	248,0	3,8	1,5%
400	413,1	6,3	1,5%

Note : l'incertitude donnée tient compte de la répétabilité du générateur.

- Génération d'air zéro : l'air zéro du réseau est filtré, séché, déshuilé puis épuré par un générateur d'air zéro au niveau du laboratoire. Le générateur 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 particulières jusqu'à une granulométrie de 0,01 μm .
- Un manifold en verre avec une double enveloppe au niveau duquel arrivent les gaz générés (issus du réseau d'air zéro et du MGC 101, ainsi que les composés interférents pour les tests d'influence de ces gaz) ;
La double enveloppe permet le maintien à la température souhaitée des gaz échantillonnés pour l'essai relatif à l'influence de la température du gaz prélevé notamment, par circulation d'eau dont la température est régulée par un bain thermostaté.
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 :
 - la température de rosée : la température de rosée est contrôlée en continu afin de s'assurer de la stabilité de la teneur en vapeur d'eau lors des différentes injections de gaz,
 - 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.

B.1.2 Répétabilité de la génération des gaz d'essai

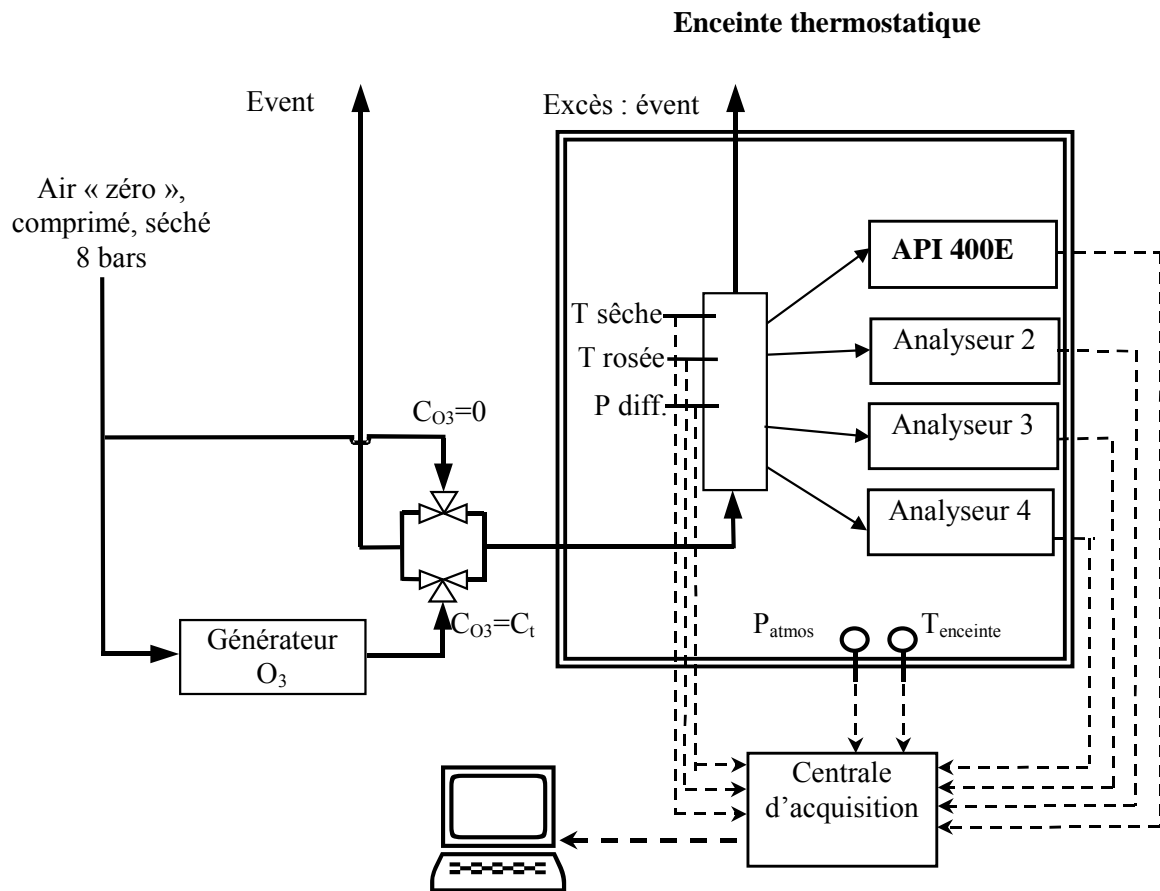
En pratique, on considère que les performances métrologiques d'un banc d'essai doivent être telles que celui-ci ne soit pas à l'origine d'une influence sur la caractéristique déterminée supérieure à 25% des critères de qualité fixés.

Dans le cas du banc d'essai utilisé pour les essais d'évaluation, la détermination de la répétabilité nécessite l'utilisation d'un analyseur, et est donc incluse dans la répétabilité de la réponse de l'analyseur. En première approche, la répétabilité de la génération des gaz d'essai au niveau zéro ou en concentration peut être prise égale à 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 ; l'écart type de répétabilité la plus faible obtenu est de 0,16 ppb soit de l'ordre de 25%, ce qui est satisfaisant.

En concentration (test à 120 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 la plus faible obtenu est de 0,34 ppb soit de l'ordre de 25%, ce qui est satisfaisant.

Figure B.1 : schéma du banc d'essai



B.1.3 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 B.2.

Tableau B.2 : Réglages et stabilité des conditions d'environnement

Paramètre	Points de réglage
Pression relative en entrée des analyseurs	Stabilité : $\pm 0,2$ kPa
Température du gaz prélevé	Entre 20 °C et 23 °C ; stabilité : ± 2 °C (sauf pour l'essai de température du gaz prélevé)
Température de l'air environnant	Entre 20 °C et 23 °C ; stabilité : ± 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

B.2 Essais sur site

B.2.1 Description des bancs d'essais de mesure et de calibrage

L'évaluation des analyseurs sur site s'est déroulée sur le site de l'INERIS.

Les analyseurs ont été disposés en rack dans la même enceinte thermostatique que celle utilisée pour les essais en laboratoire.

Les analyseurs étaient soit en configuration "mesure air ambiant" (air prélevé à l'extérieur du bâtiment), soit en configuration "calibrage ou contrôle de calibrage". Deux bancs d'essai ont donc été mis en place en parallèle dans l'enceinte thermostatique, comme schématisé sur la figure B.2 :

- l'un pour la mesure de l'air ambiant ;
- l'un pour le calibrage et le contrôle périodique des analyseurs au cours des 3 mois de test.

Le calibrage et les contrôles de calibrage de chaque paire d'analyseurs de même modèle étaient effectués simultanément. Les deux analyseurs étaient déconnectés du banc "mesure" et connectés au banc "calibrage" le temps du contrôle.

Banc d'essai de mesure

La ligne de prélèvement permettant d'amener l'air extérieur jusqu'aux analyseurs comprend :

- Une ligne en teflon de longueur 10 m et de diamètre 22 mm ;
- Un manifold en verre auquel sont connectés les analyseurs permettant ainsi aux appareils d'analyser en parallèle le même échantillon d'air. A partir du manifold chaque analyseur prélève le débit de gaz requis, par l'intermédiaire d'une ligne en téflon de longueur 1 m et de diamètre intérieur 4 mm. Au niveau du manifold sont contrôlées la température de rosée et la température sèche des gaz, ainsi que la pression différentielle.
- Une turbine grand débit (environ 200 l/min).

Les concentrations en ozone dans l'air ambiant à partir d'octobre ayant fortement diminué, un dopage de la ligne a été effectué afin d'augmenter la concentration moyenne en ozone sur la période des 3 mois d'essais sur site. Le dopage a été effectué en injectant des concentrations variables en ozone dans la ligne de prélèvement, à 5 m en amont du manifold afin de permettre une bonne homogénéisation du gaz.

Banc d'essai de calibrage

Les analyseurs ont été calibrés en début d'essai, puis contrôlés une fois par semaine au niveau zéro et à 80% de la pleine échelle (de certification) soit à 200 ppb. Le calibrage et le contrôle de calibrage des 2 analyseurs simultanément, a été effectué au moyen du banc d'essai schématisé sur la figure B.2, comprenant :

- Un manifold en verre au niveau duquel arrivent les gaz générés (issus du réseau d'air zéro et du calibrateur 49 CPS) ;
A partir du manifold les analyseurs prélèvent le débit de gaz requis ; l'excès de gaz est rejeté par un évent.
- Une génération de gaz d'essai :
 - Génération d'air zéro : dispositif identique à celui présentée au paragraphe B.1.1 ;

- Génération de l’ozone : le mélange en ozone a été généré par un calibrateur 49 CPS (marque : TEI), étalonné par le Laboratoire National d’Essai (le résultat de l’étalonnage à 200 ppb est donné dans le tableau B.3).

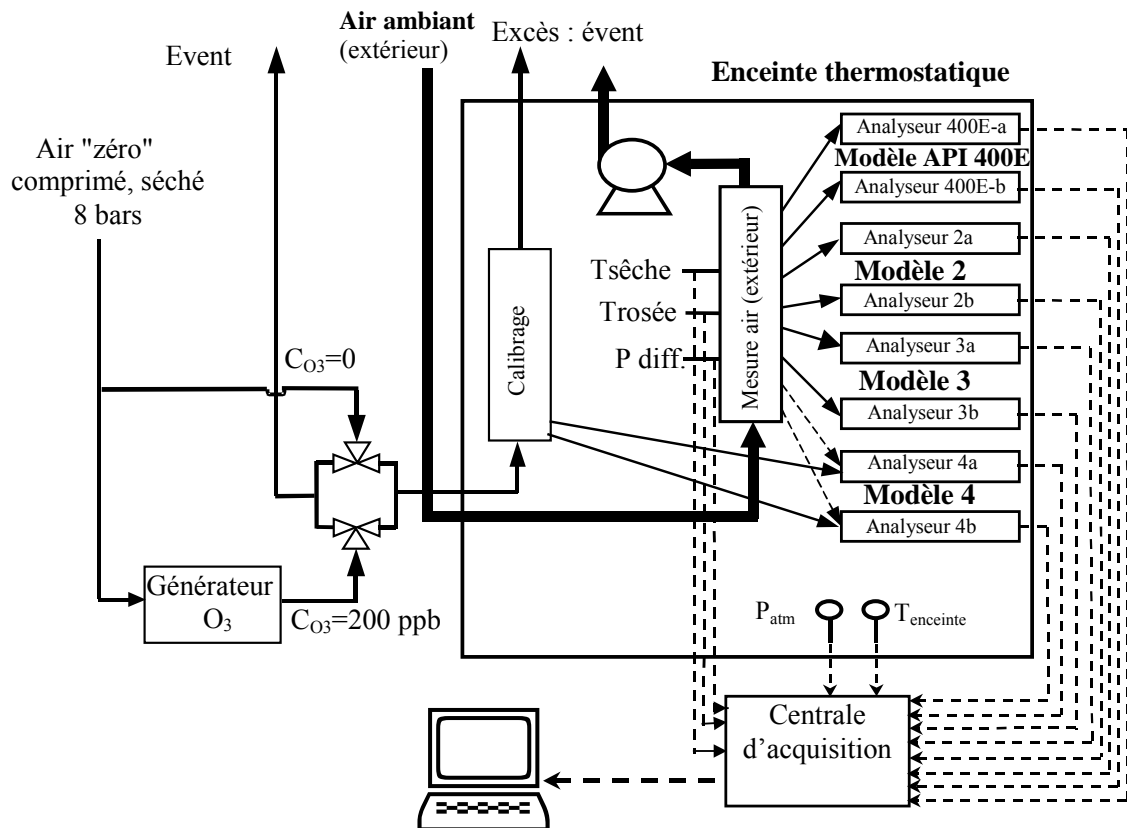
Tableau B.3 : résultats de l’étalonnage du générateur d’ozone 49 CPS

Consigne générateur (ppb)	Concentration générée (ppb)	Incertitude élargie (ppb) (k=2)	Incertitude élargie relative (%) (k=2)
200	199,6	3,1	1,6

Note : l’incertitude donnée tient compte de la répétabilité du générateur.

Les concentrations mesurées et les valeurs de contrôle du calibrage ont été enregistrées au moyen d’une centrale d’acquisition analogique programmée pour une acquisition toutes les 5 secondes, associée à un ordinateur.

Figure B.2 : schéma du banc d’essai



Analyseurs de modèle 400E, 2 et 3 : en configuration mesure
Analyseurs de modèle 4 : en configuration contrôle de calibrage

B.2.2 Conditions d’environnement pendant les essais

Les plages dans lesquelles doivent être comprises les conditions d’environnement sont celles données dans le tableau B.2. au paragraphe B.1.2.

Annexe C Procédures d'essais

Les procédures d'essai décrites ci-dessous qui ont pour but de déterminer les caractéristiques de performance des analyseurs, sont basées sur les modes opératoires donnés dans le projet de norme prEN 14625 de décembre 2002 « Qualité de l'Air Ambiant – Méthode de mesurage pour la détermination de l'ozone dans l'air par photométrie UV ».

Chaque caractéristique métrologique testée doit remplir le critère de performance du Tableau 1.

C.1 Conditions générales d'essai

Pendant les essais, les paramètres spécifiés dans le Tableau C.1 doivent être maintenus dans une plage donnée.

Tableau C.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	Entre 20 °C et 23 °C ; stabilité : ± 2 °C (sauf pour l'essai de température du gaz prélevé)
Température de l'air environnant	Entre 20 °C et 23 °C ; stabilité : ± 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

C.2 Essais en laboratoire

C.2.1 Temps de réponse

Le temps de réponse de l'analyseur est déterminé au débit nominal de prélèvement spécifié par le fabricant.

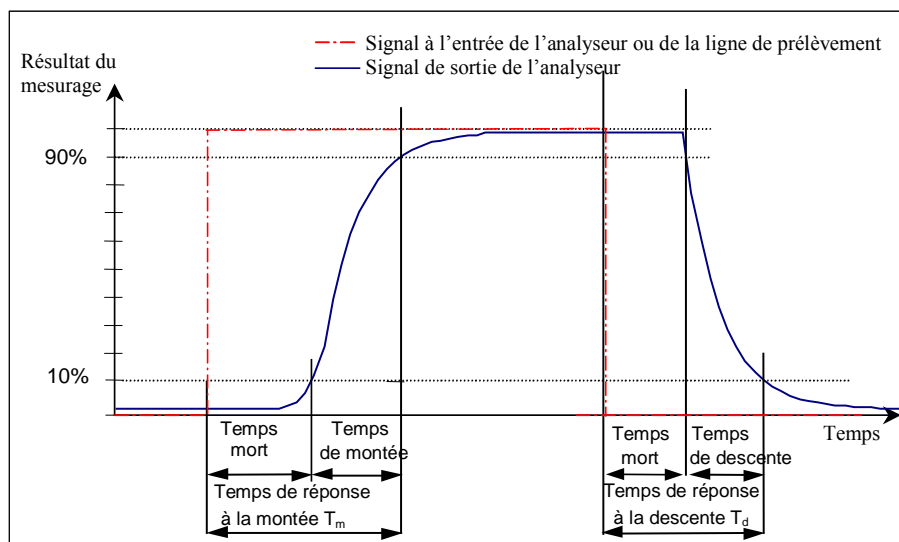
La détermination du temps de réponse doit être effectuée en appliquant à l'analyseur une fonction échelon de la concentration, entre moins de 20 % (par exemple gaz zéro) et jusqu'à environ 80 % de la valeur maximale de l'étendue de mesure certifiée et vice versa.

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 C.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 en valeur absolue (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 moyen à la montée ;

\overline{T}_d est le temps de réponse moyen 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_k au niveau de concentration c_j ; $k=1$ à m

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

C.2.2 Répétabilité

Un mesurage indépendant suivi de 19 mesurages élémentaires sont effectués à un niveau de concentration en ozone c_j ($j=0$ à p ; $p=2$). Le test est effectué au niveau zéro et à une concentration en ozone de l'ordre du seuil d'alerte 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).

C.2.3 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

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 : $\bar{c} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n c_i$

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 pour $c_j \neq 0$

Les résidus de moyenne de chaque concentration d'essai (excepté au niveau zéro) sont calculés comme suit :

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

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

où $(Y_k)_{c_j}$: k^{ième} 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) :

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

- 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.

Calcul du résidu au niveau zéro

Le résidu correspond à la différence entre la valeur moyenne mesurée \overline{Y}_0 et la concentration générée ($c_j=c_0$), soit $\overline{Y}_0 - c_0$.

C.2.4 Dérive à court terme

L'analyseur est calibré au zéro et en concentration (à environ 70 % à 80 % de la valeur maximale de l'étendue de mesure certifiée de O₃). 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.

Les dérives à court terme au zéro et en concentration sont calculées 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).

C.2.5 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 ± 0,2 kPa et à une pression absolue d'environ 110 kPa ± 0,2 kPa.

Pour chaque pression, un mesurage indépendant puis deux mesurages élémentaires sont effectués.

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 O₃ du gaz appliqué (ppb) ;

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

Note : l'essai de détermination de l'influence de la variation de la pression du gaz prélevé n'a pas été effectué au cours de la présente étude, les conditions requises de variation de la pression atmosphérique n'ayant pas été atteintes.

C.2.6 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 de la ligne d'échantillonnage depuis le point de prélèvement à l'extérieur jusqu'à l'analyseur, du débit de prélèvement et de la température du local dans lequel se trouve l'analyseur.

Les mesures ont été réalisées à des températures de gaz échantillonné au niveau de l'analyseur de 15 °C et 25 °C, compte tenu des températures moyennes en France et du fait que la plupart des analyseurs sont placés dans des locaux climatisés.

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 puis 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 $T_{ech,1}$ (ppb) ;
 \overline{Y}_2 est la concentration moyenne pour les mesurages à la température du gaz prélevé $T_{ech,2}$ (ppb) ;
 $T_{ech,1}, T_{ech,2}$ sont les températures d'essai du gaz prélevé (°C).

C.2.7 Coefficient de sensibilité à la température de l'air environnant

L'influence de la température de l'air environnant est déterminée aux températures suivantes :

- la température minimale spécifiée par le fabricant (T_{env_min}) ;
- la température du laboratoire ($T_{enceinte}$), voir tableau C.1 ;
- la température maximale spécifiée par le fabricant (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 les séquences suivantes 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 $T_{enceinte}$ 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 $T_{enceinte}$ (ppb) ;

\overline{Y}_2 est la seconde moyenne des mesurages à $T_{enceinte}$ (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} .

C.2.8 Coefficient de sensibilité à la tension électrique d'alimentation

Le coefficient de sensibilité à la tension électrique d'alimentation 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 (V) ;

V_{\min} est la tension minimale (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.

C.2.9 Interférents

Les interférents peuvent provoquer une influence positive ou négative sur le résultat de mesure.

L'essai est réalisé à la concentration zéro c_0 et à une concentration d'essai c_j proche du seuil d'alerte horaire.

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

Tableau C.2 : concentrations des interférents à tester

Interférents	Concentration d'essai
Humidité	16000 ppm correspondant à 80% d'humidité relative à 293 K et 101,3 kPa
C ₆ H ₆	1 et 10 ppb

L'influence de chaque interférent est déterminée séparément. Une correction de la concentration en ozone est effectuée pour tenir compte de l'effet de dilution provoqué par l'addition d'un interférent.

Après calibrage de l'analyseur au zéro et en concentration, un mélange de gaz de zéro et de l'interfèrent soumis à essai est introduit dans l'analyseur. Avec ce mélange, un mesurage indépendant puis deux mesurages élémentaires sont effectués. Ce mode opératoire est répété avec un mélange en ozone à la concentration c_j et de l'interfèrent 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'interfèrent au niveau de concentration zéro (ppb) ;
 \overline{Y}_0 est la moyenne des mesurages au zéro (ppb).

et :

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

où $X_{\text{int,cj}}$ est l'influence de l'interfèrent 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 en ozone appliquée de l'ordre du seuil d'alerte horaire (ppb).

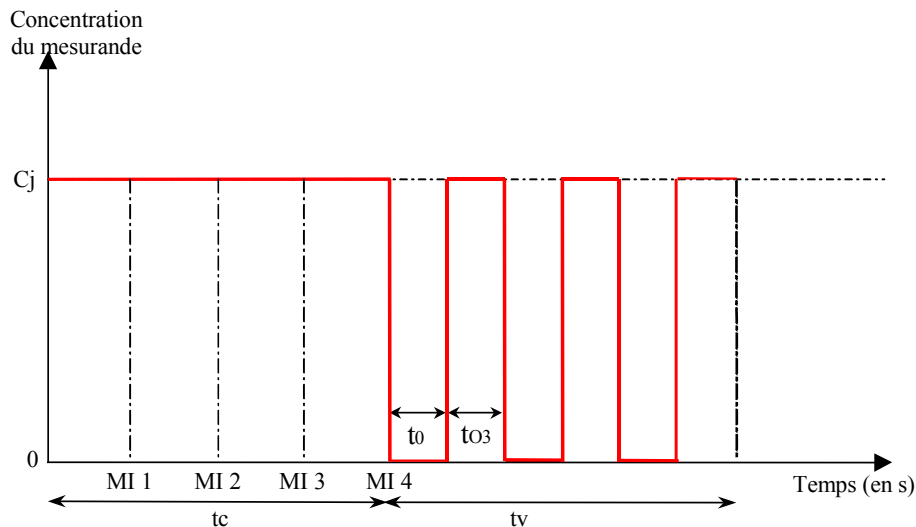
C.2.10 Essai de moyennage

L'essai de moyennage donne une mesure de l'incertitude associée aux valeurs moyennes obtenues lorsqu'on observe des variations à court terme de la concentration de l'air prélevé, plus rapides que le processus de mesure de l'analyseur. En général, la réponse d'un analyseur est le résultat de la détermination d'une concentration de référence (généralement zéro) et d'une concentration réelle (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 C.2) :

- une concentration en O_3 constante c_j , égale à environ le double du seuil d'alerte horaire, soit 240 ppb ;
- une variation en échelon de la concentration en O_3 , entre zéro et c_j .

Figure C.2 : Variations de concentration pour l'essai de moyennage



La période de temps (t_c) pendant laquelle la concentration en O_3 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 O_3 sont appliquées doit être au moins égale à la période nécessaire pour obtenir quatre lectures indépendantes.

Les créneaux de concentration en O_3 ont une durée (t_{O_3}) 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_{O_3} et t_{zero} , supérieur ou égal à trois.

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

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

où

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

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

\overline{Y}_{var} est la moyenne d'au moins 3 concentrations moyennes obtenues sur des périodes t_{O_3} correspondants à des créneaux à une concentration de 240 ppb et de 3 concentrations moyennes obtenues sur des périodes t_{zero} correspondants à des créneaux en concentration zéro (ppb).

C.2.11 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 :

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

où

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

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

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

c_j est la concentration en ozone 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 présente étude, car l'analyseur testé ne disposait que d'un port prélèvement.

C.3 Essai sur site

Lors de l'essai sur site qui dure trois mois, 2 analyseurs sont étudiés afin de déterminer :

- la disponibilité (période de fonctionnement sans intervention),
- la reproductibilité sur site,
- et la dérive à long terme.

Afin de déterminer correctement la dérive à long terme et la reproductibilité dans les conditions sur site, un certain nombre d'exigences doivent être respectées :

- Les analyseurs doivent être calibrés au niveau zéro et à environ 90% de la valeur maximale de l'étendue certifiée ;
- Pendant la période de trois mois, les exigences de maintenance spécifiées par le fabricant de l'analyseur doivent être appliquées.
- Des contrôles de calibrages doivent être effectués avec des gaz de zéro et à une concentration c_j d'environ 90 % de la valeur maximale de l'étendue de mesure certifiée, toutes les deux semaines. Un mesurage indépendant suivi de quatre mesurages élémentaires doivent être effectués au niveau zéro et au niveau c_j . Les résultats de ces mesurages doivent être enregistrés.

Note : les contrôles ont été effectués aux niveaux zéro et 200 ppb une fois par semaine.

- Pour exclure l'effet de la contamination du filtre lors de la détermination de la dérive de l'analyseur, les gaz de zéro et en concentration doivent être introduits dans l'analyseur sans traverser le filtre. Pour exclure tout effet dû à l'encrassement du filtre sur les résultats de la comparaison entre les deux analyseurs, et pour garantir que l'encrassement du filtre ne compromet pas la qualité des données collectées sur la pollution de l'air, le filtre doit être remplacé avant chaque calibrage bimensuel.

Note : les analyseurs ont été calibrés et contrôlés par introduction des gaz de calibrages par la voie échantillonnage, dans les conditions représentatives de l'utilisation des analyseurs sur site. Le filtre placé à l'entrée de l'analyseur a donc été traversé par les gaz de calibrage contrairement à ce que préconise le projet de norme. Un filtre neuf a été mis en place en début d'essai, lors du calibrage des analyseurs, puis au cours de la période de 3 mois d'essais, le filtre a été changé 1 fois tous les 3 contrôles de calibrage.

- Pendant la période de trois mois, aucun calibrage de l'analyseur ne doit être effectué, car cela influencerait sur la détermination de la dérive à long terme. Les résultats de mesurages fournis par l'analyseur doivent seulement être corrigés de façon mathématique en supposant une dérive linéaire dans le temps depuis le dernier contrôle au zéro et en concentration.
- S'il existe une fonction d'autocorrection ou de correction automatique de l'échelle, elle peut être activée pendant les essais sur site.

Note : pas d'autocorrection ou de correction automatique sur les analyseurs testés.

- Pour la détermination des diverses caractéristiques de performance, les gaz de calibrage (air contenant une concentration donnée en O_3) reliés à des étalons nationaux doivent être utilisés.

Le gaz de calibrage et le gaz de zéro doivent être conformes aux spécifications suivantes : incertitude maximale pour la concentration des gaz utilisés dans les essais sur site : $\pm 2 \%$.

C.3.1 Dérive à long terme

Dans le projet de norme, les dérives à long terme doivent être calculées comme suit :

- Dérive au niveau zéro

$$D_{L,z} = (C_{z,2} - C_{z,1})$$

où

$D_{L,z}$ est la dérive au zéro (ppb) ;

$C_{z,1}$ est la moyenne d'un mesurage indépendant suivi de quatre mesurages élémentaires avec le gaz de zéro au début de la période de dérive (juste après le calibrage initial) (ppb) ;

$C_{z,2}$ est la moyenne d'un mesurage indépendant suivi de quatre mesurages élémentaires avec le gaz de zéro à la fin de la période de dérive (après trois mois et sans correction mathématique des données) (ppb).

- Dérive en concentration

$$D_{L,s} = \frac{(C_{s,2} - C_{s,1}) - D_{L,z}}{C_{s,1}} \times 100\%$$

où

$D_{L,s}$ est la dérive en concentration c_j (ppb) ;

$C_{s,1}$ est la moyenne d'un mesurage indépendant suivi de quatre mesurages élémentaires à la concentration c_j au début de la période de dérive (juste après le calibrage initial) (ppb) ;

$C_{s,2}$ est la moyenne d'un mesurage indépendant suivi de quatre mesurages élémentaires à la concentration c_j à la fin de la période de dérive (sans correction mathématique des données) (ppb).

Note : comme des contrôles de calibrage ont été effectués toutes les semaines, 14 valeurs de concentrations sont exploitables. Le report de ces valeurs sur un graphe (Concentration = f(temps)), et la détermination de la droite de régression linéaire pour la concentration $c_0=0$ et la concentration $c_j=200$ ppb, permettent de voir si au cours des 3 mois l'analyseur a dérivé, et si les dérives égales aux pentes des droites, sont positives ou négatives.

Or il a été constaté qu'avec la méthode de calcul de la dérive selon le projet de norme, en ne prenant en compte que le point de calibrage des analyseurs en début d'essai et le dernier contrôle de calibrage en fin d'essai, on pouvait obtenir une dérive de signe opposé à celle donnée par la pente de la droite de régression linéaire. Cela s'explique notamment par le fait que des grandeurs d'influence peuvent avoir des valeurs différentes au moment du calibrage et lors des contrôles de calibrage ; d'où des concentrations mesurées qui ne sont pas parfaitement alignées lorsqu'on trace la droite de régression linéaire mais réparties de part et d'autre de la droite.

Le tracé de la droite de régression permettant de visualiser et déterminer le sens de la dérive (positive ou négative), ce sont les valeurs déduites des droites de régression linéaire à $t=0$ jours et à $t=90$ jours qui ont été utilisées pour calculer les dérives à long terme, plutôt que le point de calibrage et le dernier point de contrôle.

C.3.2 Reproductibilité dans les conditions de site

La reproductibilité dans les conditions sur site est calculée à partir des moyennes horaires obtenues pendant la période de trois mois d'essai, comme suit.

Calcul de la différence $d_{f,i}$ de chaque $i^{\text{ème}}$ moyenne horaire parallèle :

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

Calcul de la différence moyenne \bar{d}_f de ces moyennes horaires :

$$\bar{d}_f = \frac{\sum d_{f,i}}{n}$$

où

$d_{f,i}$ est la différence des $i^{\text{èmes}}$ moyennes horaires parallèles (ppb) ;

\bar{d}_f est la moyenne des différences (ppb) ;

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

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

n est le nombre de moyennes horaires des mesurages en parallèle.

L'écart-type de reproductibilité (dans les conditions sur site) (s_R) est donné par :

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

Calcul de la reproductibilité absolue sur site ($r_{f,abs}$) :

$$R_{abs} = t_{n-1; 0,05} \times s_R \times \sqrt{2}$$

où

$t_{n-1, 0,975}$ est le facteur bilatéral de Student t à un niveau de confiance de 95%, avec $n-1$ degrés de liberté.

Calcul de la reproductibilité relative sur site (r_f) :

$$R = (R_{abs} / av) \times 100$$

où

R est la reproductibilité relative sur site (% de la valeur mesurée) ;

R_{abs} est la reproductibilité absolue sur site (ppb) ;

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

Note : avant de calculer la reproductibilité, les valeurs des moyennes horaires doivent être corrigées mathématiquement des dérives à long terme.

Cette correction n'a été appliquée que dans le cas où on a pu montrer que cette dérive est "significative". Pour cela un test du « caractère significatif » de la pente de régression linéaire a été effectué.

Le test consiste à calculer la valeur : $\frac{|b|}{S_b}$

où b est la pente de la régression linéaire

$$S_b \text{ est l'écart-type de la pente ; } S_b = \frac{(1-R^2) \times \sum_{i=1}^n (Y_{c,i} - \bar{Y}_c)^2}{(n-2) \times \sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2}$$

R est le coefficient de corrélation de la droite de régression linéaire

$Y_{c,i}$, $i=1$ à n est la $i^{\text{ème}}$ valeur de contrôle de calibrage

\bar{Y}_c est la valeur moyenne des contrôles de calibrage

t_i est le temps auquel est effectué le $i^{\text{ème}}$ contrôle de calibrage

\bar{t} est la moyenne des temps auxquels ont été effectués les contrôles de calibrage.

La pente est significative et la correction de dérive à long terme a été effectuée lorsque :

$\frac{|b|}{S_b} > t_{1-\alpha/2, (n-2)}$ où $t_{1-\alpha/2, (n-2)}$ est le facteur de Student à un niveau de confiance de 95% et à $(n-2)$ degrés de liberté.

C.3.3 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.

C.3.4 Période de disponibilité de l'analyseur

Le temps, la durée et la nature de tout dysfonctionnement d'un des analyseurs pendant la période d'essai sur site doivent être enregistrés.

La période totale durant laquelle les résultats de mesure sont exploitables est la période 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 (trois mois) moins le temps de calibrage, de conditionnement et de maintenance des instruments.

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

Annexe D Résultats des essais

Les résultats des essais en laboratoire sont ceux obtenus avec l'appareil n° S/N 066.

Les résultats des essais sur site ont été obtenus avec les appareils n° S/N 066 et n° S/N 190.

D.1 Temps de réponse

D.1.1 Stabilité des paramètres d'environnement

Essai			Temp. enceinte (°C)	Pression relative (*) (mbar)	Pression atmo (mbar)	Temp. de rosée (°C)	Temp. échantillon (°C)
1	Montée	Moyenne	21,9	2,68	1011	-40	22,0
		Ecart type	0,05	0,12	0,1	0,0	0,10
	Descente	Moyenne	21,9	2,60	1011	-40	22,0
		Ecart type	0,05	0,12	0,1	0,0	0,06
2	Montée	Moyenne	21,9	2,67	1011	-40	22,0
		Ecart type	0,05	0,13	0,07	0,0	0,07
	Descente	Moyenne	21,9	2,61	1011	-40	21,99
		Ecart type	0,04	0,127	0,1	0,0	0,08
3	Montée	Moyenne	21,9	2,68	1012	-40	22,0
		Ecart type	0,06	0,122	0,05	0,0	0,098
	Descente	Moyenne	21,9	2,62	1012	-40	21,96
		Ecart type	0,04	0,136	0,1	0,0	0,07
4	Montée	Moyenne	21,9	2,68	1012	-40	22,0
		Ecart type	0,05	0,127	0,2	0,0	0,086
	Descente	Moyenne	21,8	2,90	1013	-40	22,0
		Ecart type	0,05	0,135	0,0	0,0	0,07

(*) : pression relative dans le manifold

D.1.2 Résultats d'essai

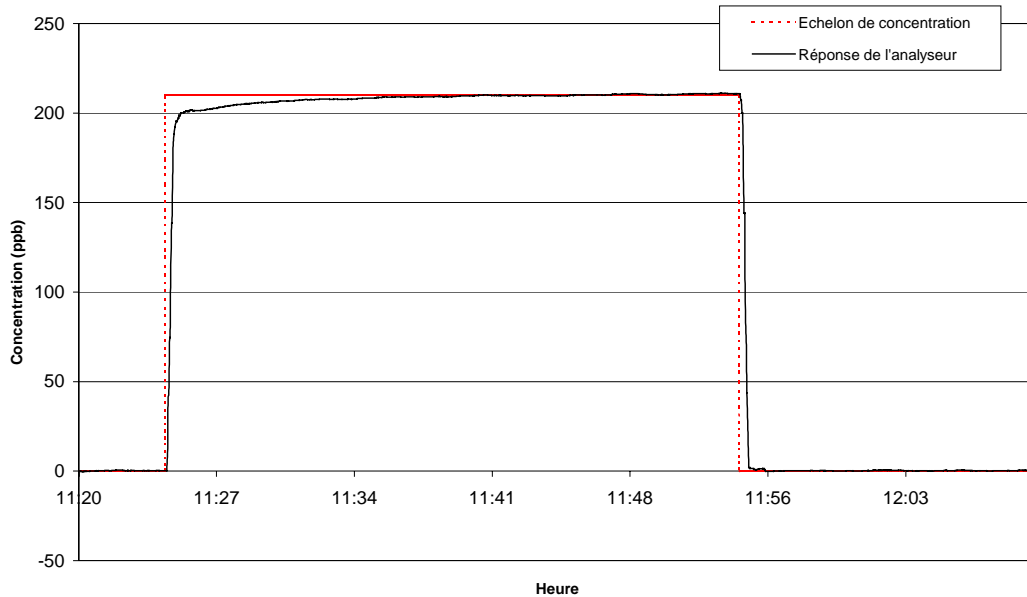
Les résultats des 4 essais à la montée et des 4 essais à la descente, ainsi que les moyennes sont donnés ci-dessous.

	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Moyenne
Temps de réponse à la montée	24 s	24 s	22 s	24 s	23,7 s
Temps mort à la montée	6 s	8 s	6 s	6 s	6,7 s
Temps de réponse à la descente	24 s	26 s	24 s	22 s	24,2 s
Temps mort à la descente	10 s	8 s	4 s	12 s	7,7 s
<u>Différence relative entre temps de réponse à la montée et temps de réponse à la descente</u>					2,1 %

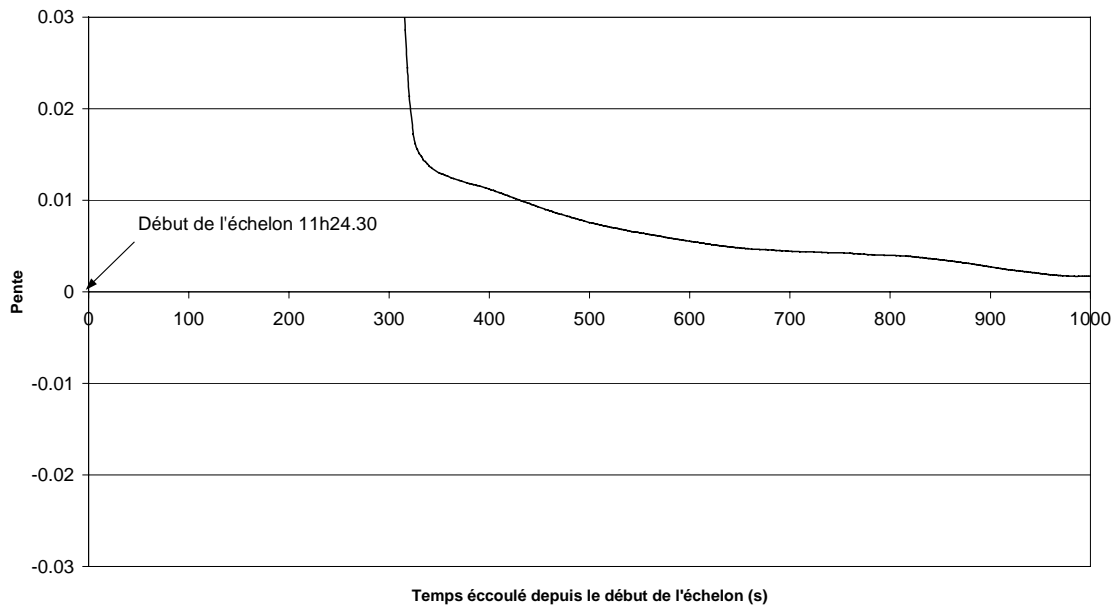
Sur les graphiques qui suivent sont illustrés :

- le temps de réponse du premier échelon croissant et du premier échelon décroissant
- 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.

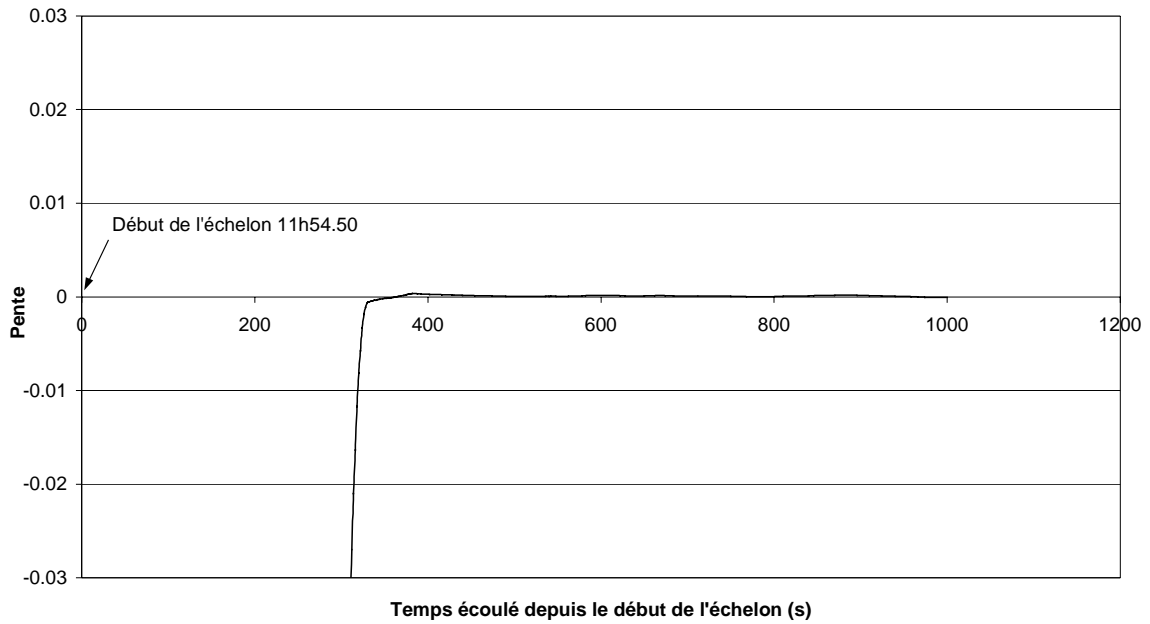
Temps de réponse de l'analyseur API 400E S/N 066



Temps de stabilisation de l'analyseur sur un échelon croissant
Analyseur API 400E n°S/N 066



**Temps de stabilisation de l'analyseur sur un échelon décroissant
Analyseur API 400E n° S/N 066**



D.2 Répétabilité

D.2.1 Stabilité des paramètres d'environnement

Conditions d'essai		Temp. enceinte (°C)	Pression relative (mbar)	Pression atmo (mbar)	Temp. de rosée (°C)	Temp. échantillon (°C)
Répétabilité à zéro	Moyenne	22,1	2,8	1011	-40	21,6
	Ecart type	0,02	0,12	0,0	0,0	0,03
Répétabilité au niveau de la VLH	Moyenne	22,0	2,6	1011	-40	21,6
	Ecart type	0,028	0,12	0,1	0,0	0,07

(*) : VLH : valeur limite correspondant à un seuil d'alerte horaire pour l'ozone

D.2.2 Résultats d'essai

Concentration en O₃ pour le test au niveau de la VLH : 132 ppb

	Essai à zéro	Essai au niveau de la VLH
Ecart type de répétabilité	0,16 ppb	0,34 ppb
Répétabilité	0,34 ppb	0,70 ppb

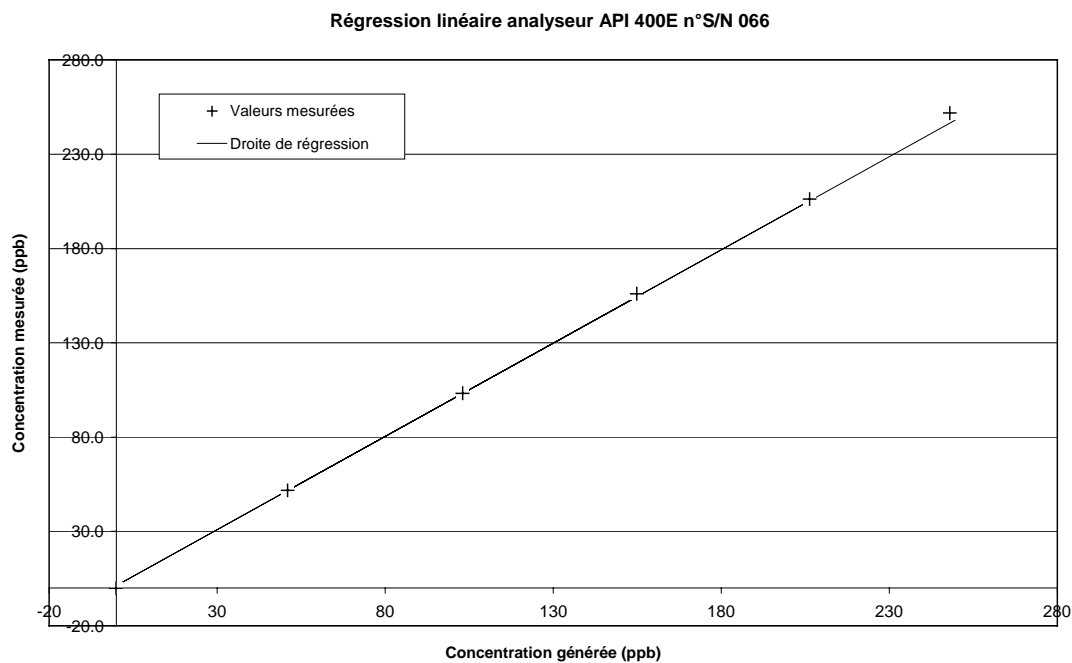
D.3 Ecart de linéarité

D.3.1 Stabilité des paramètres d'environnement

	Temp. enceinte (°C)	Pression relative (mbar)	Pression atmo (mbar)	Temp. de rosée (°C)	Temp. échantillon (°C)
Moyenne	22,8	2,6	1010	-40	22,6
Ecart type	0,03	0,13	0,3	0,0	0,04

D.3.2 Résultats d'essai

Droite de régression linéaire : $Y_j = -0,15 + 1,01 C_j$



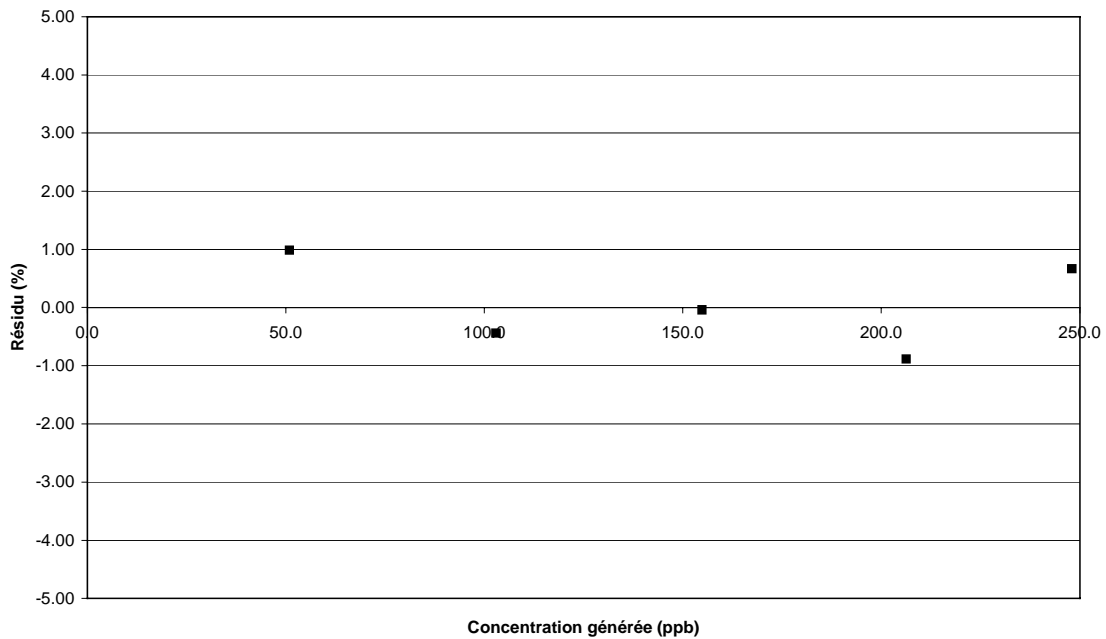
Calcul des résidus

Concentration générée en ppb	\bar{Y}_j en ppb	dc _j en ppb	dr _j en %
206,3	206,2	-1,83	-0,88
103,0	103,3	-0,45	-0,44
-0,1	-0,080	0,05	-
154,9	156,1	-0,06	-0,04
50,9	51,74	0,50	0,98
248,0	251,7	1,64	0,66

Avec :

- \bar{Y}_j : moyenne des 5 mesurages indépendants
- dc_j : résidu absolu : pour les niveaux de concentration différents de zéro, écart entre \bar{Y}_j et la valeur estimée par la régression ; au niveau zéro : $dc_0 = \bar{Y}_0 - c_0$
- dr_j : résidu relatif exprimé en % de la valeur mesurée.

Résidu - Analyseur API 400E



D.4 Dérive à court terme

D.4.1 Stabilité des paramètres d'environnement

Concentration en O₃ pour le test au niveau de 80 % de la pleine échelle : 206 ppb

Conditions d'essai			Temp. enceinte (°C)	Pression relative (mbar)	Pression atmo (mbar)	Temp. de rosée (°C)	Temp. échantillon (°C)
Temps zéro	C _{O₃} =0	Moyenne	22,8	4,0	1009	-40	22,5
		Ecart type	0,03	0,14	0,0	0,0	0,01
	C _{O₃} ≈80% PE (*)	Moyenne	22,8	3,3	1009	-40	22,5
		Ecart type	0,03	0,159	0,0	0,0	0,01
Temps 12h	C _{O₃} =0	Moyenne	22,9	3,5	1011	-40	22,4
		Ecart type	0,03	0,132	0,1	0,0	0,03
	C _{O₃} ≈80% PE	Moyenne	22,9	2,6	1011	-39	22,4
		Ecart type	0,03	0,110	0,1	0,0	0,06
Entre 0 et 12h	Air ambiant	Moyenne	22,8	-0,2	1010	-16,5	22,2
		Ecart type	0,05	0,01	0,2	0,86	0,04

(*) : 80% PE = 80% de la pleine échelle de certification soit environ 200 ppb

D.4.2 Résultats d'essai

Niveau zéro C_{O3}=0	Concentration moyenne au temps zéro	-0,01 ppb
	Concentration moyenne au temps 12h	-0,87 ppb
	Dérive à court terme au zéro	-0,86 ppb
C_{O3}≈80% PE	Concentration moyenne au temps zéro	206,81 ppb
	Concentration moyenne au temps 12h	205,37 ppb
	Dérive à court terme à 80% PE	-0,58 ppb

D.5 Influence de la température du gaz prélevé

D.5.1 Stabilité des paramètres d'environnement

		Temp. enceinte (°C)	Pression relative (mbar)	Pression atmo (mbar)	Temp. de rosée (°C)
C _{O3} = 0	Moyenne	21,6	2,1	1014	-39,7
	Ecart type	0,07	0,23	0,6	0,23
C _{O3} ≈80% PE	Moyenne	21,6	2,1	1014	-39,7
	Ecart type	0,09	0,24	0,6	0,25

D.5.2 Résultats d'essai

Concentration en O₃ pour le test au niveau de 80 % de la pleine échelle : 206 ppb

Conditions d'essai	T_{ech_min}			T_{ech_max}			b_{gt} (ppb/K)
	T_{moy} (°C)	Ecart type (°C)	Cmesurée (ppb)	T_{moy} (°C)	Ecart type (°C)	Cmesurée (ppb)	
C _{O3} =0	15,0	0,01	-0,4	25,0	0,05	-0,3	< 0,05 (0,01)
C _{O3} ≈80% PE			206,4			205,0	

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

D.6 Influence de la température environnante

D.6.1 Stabilité des paramètres d'environnement

Conditions d'essai			Pression relative (mbar)	Pression atmo (mbar)	Temp. de rosée (°C)	Temp. échantillon (°C)
Test à T _{env_min}	C _{O3} = 0	Moyenne	1,9	1013	-40,0	9,8
		Ecart type	0,10	0,0	0,00	0,07
	C _{O3} ≈80% PE	Moyenne	2,0	1013	-40,0	10,1
		Ecart type	0,10	0,0	0,01	0,09
Test à T _{env_max}	C _{O3} =0	Moyenne	1,8	1010	-35,5	34,4
		Ecart type	0,10	0,0	0,22	0,07
	C _{O3} ≈80% PE	Moyenne	1,8	1011	-34,6	34,5
		Ecart type	0,11	0,0	0,13	0,02

D.6.2 Résultats d'essai

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

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

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

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 $T_{enceinte}$ (ppb) ;

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

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

Températures d'air environnant pendant les différentes phases des tests

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

Conditions d'essai			$T_{enceinte}$ (°C)	$T_{env_max} / T_{env_min}$ (°C)	$T_{enceinte}$ (°C)
Test à T_{env_min}	$C_{O_3} = 0$	Moyenne	22,0	10,1	22,0
		Ecart type	0,03	0,04	0,05
	$C_{O_3} \approx 80\% \text{ PE}$	Moyenne	21,9	10,3	21,8
		Ecart type	0,08	0,07	0,05
Test à T_{env_max}	$C_{O_3} = 0$	Moyenne	21,8	34,9	21,8
		Ecart type	0,05	0,05	0,09
	$C_{O_3} \approx 80\% \text{ PE}$	Moyenne	21,9	35,0	22,0
		Ecart type	0,03	0,02	0,04

Concentration en O₃ pour le test au niveau de 80 % de la pleine échelle : 206 ppb

Conditions d'essai		Paramètre	Valeur
Test à T _{env_min}	C _{O₃} = 0	\overline{Y}_1	-0,6 ppb
		\overline{Y}_2	-0,6 ppb
		\overline{Y}_{Tenv_min}	-0,5 ppb
		b_{st}	< 0,05 ppb/K (0,005 ppb/K)
	C _{O₃} ≈ 80% PE	\overline{Y}_1	209,3 ppb
		\overline{Y}_2	209,3 ppb
		\overline{Y}_{Tenv_min}	208,0 ppb
		b_{st}	0,12 ppb/K

Conditions d'essai		Paramètre	Valeur
Test à T _{env_max}	C _{O₃} = 0	\overline{Y}_1	-0,3 ppb
		\overline{Y}_2	-0,7 ppb
		\overline{Y}_{Tenv_max}	-0,3 ppb
		b_{st}	<0,05 ppb/K (0,02 ppb/K)
	C _{O₃} ≈ 80% PE	\overline{Y}_1	204,8
		\overline{Y}_2	204,5
		\overline{Y}_{Tenv_max}	204,4 ppb
		b_{st}	<0,05 ppb/K (0,02 ppb/K)

D.7 Influence de la tension électrique d'alimentation

D.7.1 Stabilité des paramètres d'environnement

Conditions d'essai		Temp. enceinte (°C)	Pression relative (mbar)	Pression atmo (mbar)	Temp. de rosée (°C)	Temp. échantillon (°C)
C _{O₃} =0	Moyenne	22,5	3,6	1002	-40,0	22,0
	Ecart type	0,02	0,12	0,1	0,04	0,01
C _{O₃} ≈80% PE	Moyenne	22,5	3,6	1002	-40,0	22,0
	Ecart type	0,08	0,14	0,1	0,05	0,01

D.7.2 Résultats d'essai

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 (V);

V_{\min} est la tension minimale (V).

Tension électrique d'alimentation pendant les tests

Conditions d'essai		V_{\min} (V)	V_{\max} (V)
$C_{O_3}=0$	Moyenne	200,1	239,1
	Ecart type	0,52	0,67
$C_{O_3}\approx 80\%$ PE	Moyenne	200,2	239,6
	Ecart type	0,56	0,58

Concentration en O_3 pour le test au niveau de 80 % de la pleine échelle : 202 ppb

Conditions d'essai	Paramètre	Valeur
$C_{O_3}=0$	$\overline{Y_{V_{\min}}}$	-0,2 ppb
	$\overline{Y_{V_{\max}}}$	-0,3 ppb
	b_v	< 0,05 ppb/V (-0,003 ppb/V)
$C_{O_3}\approx 80\%$ PE	$\overline{Y_{V_{\min}}}$	201,2 ppb
	$\overline{Y_{V_{\max}}}$	201,1 ppb
	b_v	< 0,05 ppb/V (-0,001 ppb/V)

D.8 Influence du benzène

D.8.1 Stabilité des paramètres d'environnement

Influence de 1 ppb de benzène

Conditions d'essai			Temp. enceinte (°C)	Pression relative (mbar)	Pression atmo (mbar)	Tension électrique (V)	Temp. de rosée (°C)	Temp. échantillon (°C)
C _{C6H6} =0	C _{O3} =0	Moyenne	21,7	4,1	1008	219	-40,0	21,8
		Ecart type	0,03	0,12	0,0	0,6	0,02	0,01
	C _{O3} ≈ VLH	Moyenne	21,7	4,1	1008	218	-40,0	21,8
		Ecart type	0,03	0,12	0,0	0,5	0,02	0,01
C _{C6H6} =1 ppb	C _{O3} =0	Moyenne	21,6	4,1	1008	218	-40,0	21,8
		Ecart type	0,03	0,11	0,0	0,7	0,02	0,01
	C _{O3} ≈ VLH	Moyenne	21,6	4,1	1008	219	-40,0	21,8
		Ecart type	0,03	0,12	0,0	0,7	0,02	0,00

Influence de 10 ppb de benzène

Conditions d'essai			Temp. enceinte (°C)	Pression relative (mbar)	Pression atmo (mbar)	Tension électrique (V)	Temp. de rosée (°C)	Temp. échantillon (°C)
C _{C6H6} =0	C _{O3} =0	Moyenne	21,8	18,0	1008	219	-34,8	21,9
		Ecart type	0,03	0,16	0,0	0,6	0,09	0,01
	C _{O3} ≈ VLH	Moyenne	21,8	18,0	1008	220	-34,9	22,0
		Ecart type	0,02	0,16	0,0	0,7	0,00	0,01
C _{C6H6} =10 ppb	C _{O3} =0	Moyenne	21,9	17,7	1008	220	-34,9	22,0
		Ecart type	0,03	0,34	0,0	0,8	0,00	0,02
	C _{O3} ≈ VLH	Moyenne	21,9	17,6	1008	220	-34,9	22,0
		Ecart type	0,03	0,15	0,0	0,6	0,00	0,01

D.8.2 Résultats d'essai

Influence de 1 ppb de benzène

Concentration en O₃ pour le test au niveau de la VLH : 120 ppb

Concentrations en O₃ sans interférent	C _{O3} =0	-0,9 ppb
	C _{O3} ≈ VLH	119,7 ppb
Concentration en O₃ avec 1 ppb de benzène	C _{O3} =0	-0,4 ppb
	C _{O3} ≈ VLH	118,8 ppb
Coefficient de sensibilité	X _{int.z} à C _{O3} =0	-0,44 ppb
	X _{int.cj} à C _{O3} ≈ VLH	-0,91 ppb

Influence de 10 ppb de benzène

Concentration en O₃ pour le test au niveau de la VLH : 115 ppb

Concentrations en O₃ sans interférent	C _{O₃} =0	-0,9 ppb
	C _{O₃} ≈ VLH	114,8 ppb
Concentration en O₃ avec 10 ppb de benzène	C _{O₃} =0	-0,4 ppb
	C _{O₃} ≈ VLH	114,7 ppb
Coefficient de sensibilité	X _{int.z} à C _{O₃} =0	-0,36 ppb
	X _{int.cj} à C _{O₃} ≈ VLH	-0,11 ppb

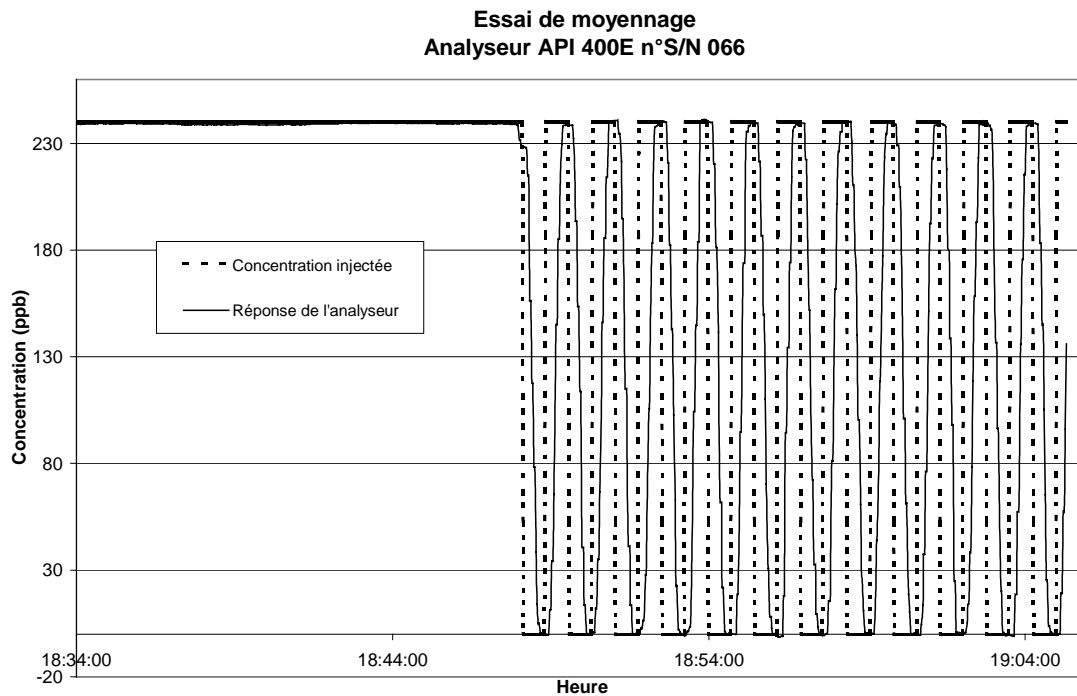
D.9 Essai de moyennage

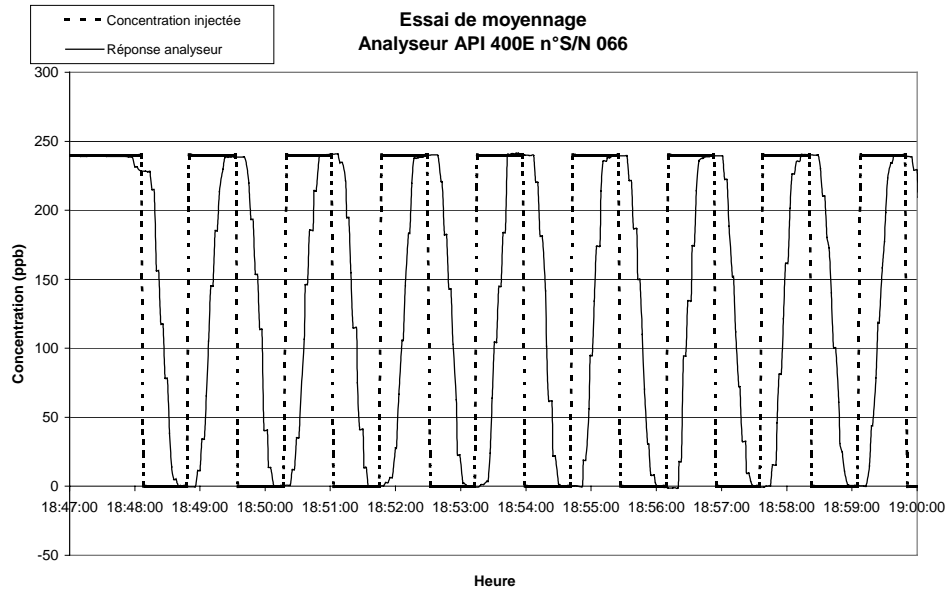
D.9.1 Stabilité des paramètres d'environnement

	Temp. enceinte (°C)	Pression relative (mbar)	Pression atmo (mbar)	Tension électrique (V)	Temp. de rosée (°C)	Temp. échantillon (°C)
Moyenne	22,5	2,9	991	220	-39,9	22,0
Ecart type	0,03	0,14	0,1	0,4	0,05	0,02

D.9.2 Résultats d'essai

Les résultats sont présentés sous forme de graphes et dans le tableau qui suivent.





Période à concentration constante t_c	1 ^{ier} mesurage indépendant	239,9
	2 ^{ième} mesurage indépendant	239,2
	3 ^{ième} mesurage indépendant	238,6
	4 ^{ième} mesurage indépendant	237,8
	Moyenne des concentrations \overline{Y}_{const}	239,1 ppb
Période à concentration variable t_v	Moyenne sur l'échelon C=0	229,5
	Moyenne sur l'échelon C=240 ppb	113,7
	Moyenne sur l'échelon C=0	96,2
	Moyenne sur l'échelon C=240 ppb	172,6
	Moyenne sur l'échelon C=0	87,2
	Moyenne sur l'échelon C=240 ppb	108,7
	Moyenne sur l'échelon C=0	118,1
	Moyenne sur l'échelon C=240 ppb	161,5
	Moyenne sur l'échelon C=0	72,4
	Moyenne sur l'échelon C=240 ppb	129,0
	Moyenne sur l'échelon C=0	126,1
	Moyenne sur l'échelon C=240 ppb	137,1
	Moyenne sur l'échelon C=0	69,0
	Moyenne sur l'échelon C=240 ppb	123,5
	Moyenne sur l'échelon C=0	128,1
	Moyenne sur l'échelon C=240 ppb	128,0
	Moyenne sur l'échelon C=0	83,3
	Moyenne sur l'échelon C=240 ppb	180,8
	Moyenne sur l'échelon C=0	142,8
Moyenne sur l'échelon C=240 ppb	114,6	
Moyenne des concentrations \overline{Y}_{var}	120,6 ppb	
Erreur de moyennage X_{av}	-0,86 %	

D.10 Variation des paramètres d'environnement pendant l'essai sur site

Pour les analyseurs API 400E, l'essai sur site s'est déroulé du 1^{er} septembre 2003 à 18h au 28 novembre 2003 à 17h.

L'essai a été stoppé le 28 novembre en raison d'une coupure électrique et d'air comprimé pour des travaux.

Le dernier contrôle de calibrage a été effectué le 2 décembre 2003 après remise en route des analyseurs et une période de "chauffe" de 24h.

	Temp. enceinte (°C)	Pression relative (mbar)	Pression atmo (mbar)	Tension électrique (V)	Temp. de rosée (°C)	Temp. échantillon (°C)
Moyenne	22,6	-1,6	1006	229,2	-3,9	22,0
Ecart type	0,40	0,04	-	1,38	-	0,43
Maximum	26,9	-1,5	1022	233,4	29,1	25,6
Minimum	21,5	-1,7	903	207,6	-15,5	20,6

Événements particuliers pendant les essais sur site :

- pannes informatiques le 02/10/03 de 6h à 9h, le 16/10/03 de 10h à 16h ;
- panne électrique le 08/10/03 de 4h à 12 h ;
- coupure de courant le 10/10/03 de 12h à 13h, du 28/11/03 à 17h au 01/12/03 à 8h ;
- dopage en ozone de la ligne de prélèvement à des concentrations variables, à partir du 28 octobre 2003.

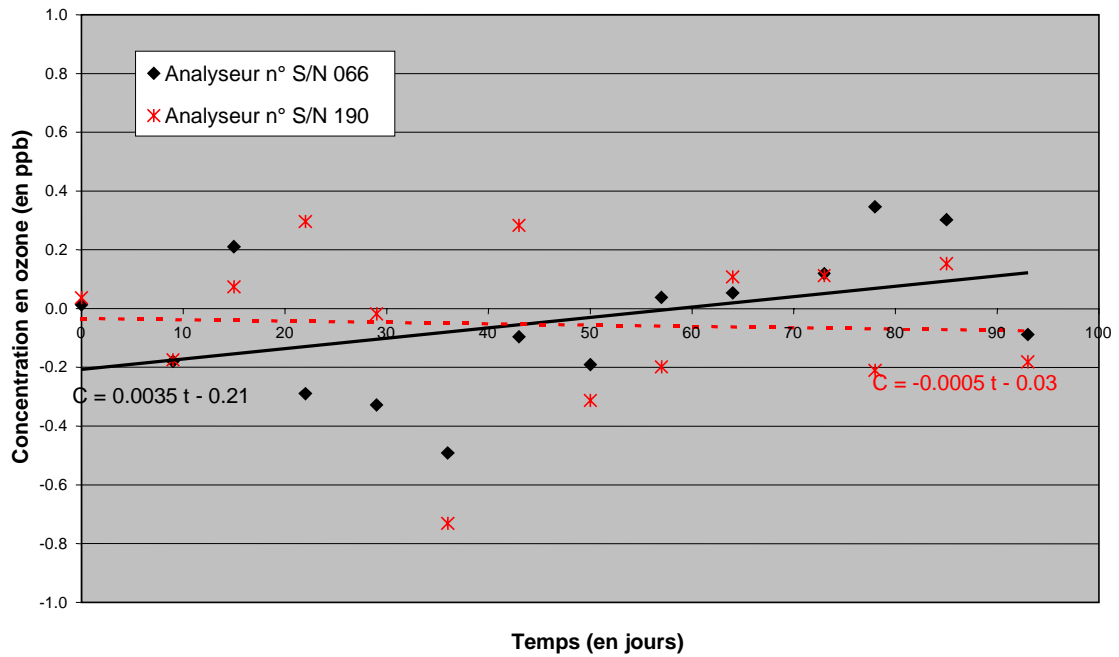
D.11 Dérive à long terme

D.11.1 Dérive à long terme au niveau zéro

Les résultats des contrôles de dérive à zéro sont donnés dans le tableau et sur la figure suivants :

Date du contrôle	Analyseur n° S/N 066 (ppb)	Analyseur n° S/N 190 (ppb)
01/09/03	0,01	0,04
09/09/03	-0,18	-0,17
15/09/03	0,21	0,07
22/09/03	-0,29	0,30
29/09/03	-0,33	-0,02
06/10/03	-0,49	-0,73
13/10/03	-0,10	0,28
20/10/03	-0,19	-0,31
27/10/03	0,04	-0,20
03/11/03	0,05	0,11
12/11/03	0,12	0,11
17/11/03	0,35	-0,21
24/11/03	0,30	0,15
02/12/03	-0,09	-0,18

Résultat des contrôles de calibrage pendant l'essai sur site
Niveau 0



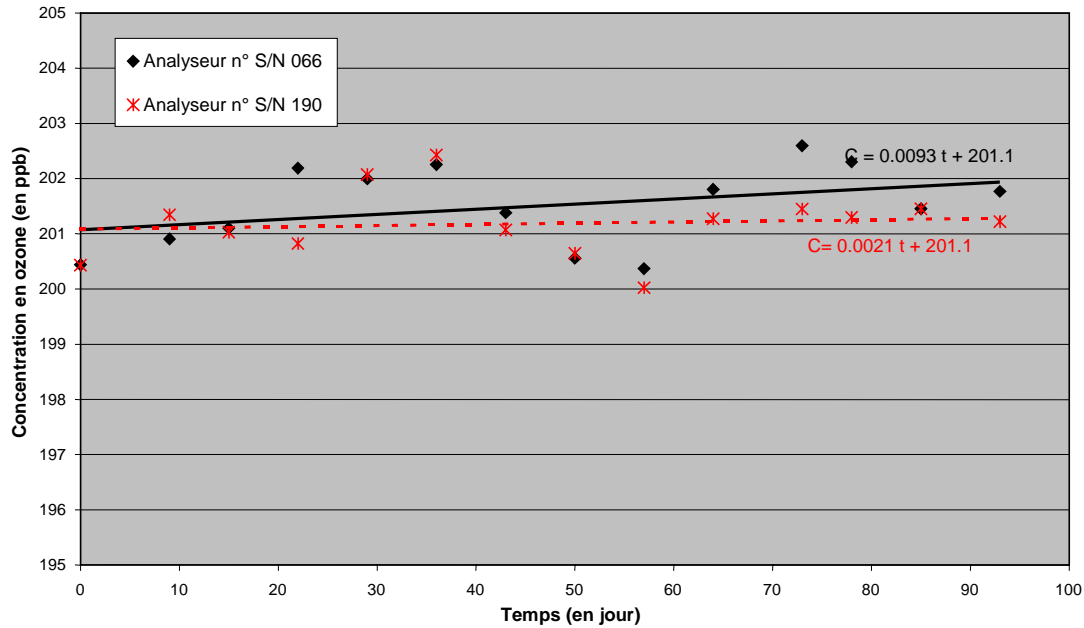
	$C_{z,1}$ (ppb)	$C_{z,2}$ (ppb)	Dérive $D_{1,z}$ à 90 jours au niveau 0
Analyseur n° S/N 066	-0,21	0,11	0,32 ppb
Analyseur n° S/N 190	-0,03	-0,07	-0,04 ppb

D.11.2 Dérive à long terme en concentration

Les résultats des contrôles de dérive à 200 ppb sont donnés dans le tableau et sur la figure suivants :

Date du contrôle	Analyseur n° S/N 066 (ppb)	Analyseur n° S/N 190 (ppb)
01/09/03	200,4	200,4
09/09/03	200,9	201,3
15/09/03	201,1	201,0
22/09/03	202,2	200,8
29/09/03	202,0	202,1
06/10/03	202,3	202,4
13/10/03	201,4	201,1
20/10/03	200,6	200,6
27/10/03	200,4	200,0
03/11/03	201,8	201,3
12/11/03	202,6	201,4
17/11/03	202,3	201,3
24/11/03	201,5	201,5
02/12/03	201,8	201,2

Résultat des contrôles de calibrage pendant l'essai sur site
Niveau 200 ppb



	C _{s,1} (ppb)	C _{s,2} (ppb)	D _{l,z} (ppb)	Dérive D _{l,s} à 90 jours au niveau 200 ppb	
				(ppb)	% de la valeur mesurée
Analyseur n° S/N 066	201,1	201,9	0,32	0,52	0,26
Analyseur n° S/N 190	201,1	201,3	-0,04	0,23	0,12

D.12 Reproductibilité sur site

D.12.1 Correction mathématique des moyennes horaires, de la dérive à long terme

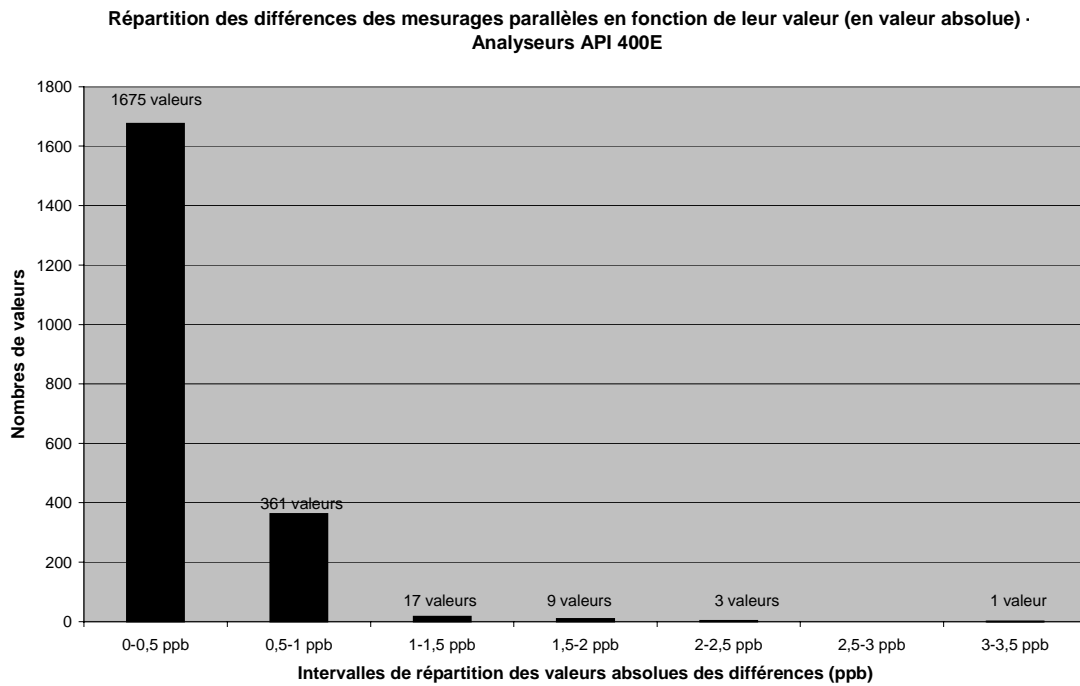
Un test du « caractère significatif » la pente de régression linéaire a été effectué.

	Analyseur n° S/N 066		Analyseur n° S/N 190	
	Niveau 0	Niveau 200 ppb	Niveau 0	Niveau 200 ppb
b (pente)	0,0035	0,0093	-0,0005	0,0021
R ²	0,185	0,139	0,002	0,011
S _b	0,0021	0,0067	0,0027	0,0060
$\frac{ b }{S_b}$	1,65	1,39	0,17	0,36
t _{1-α/2,(n-2)}	2,179	2,179	2,179	2,179
Pente significative ?	Non	Non	Non	Non

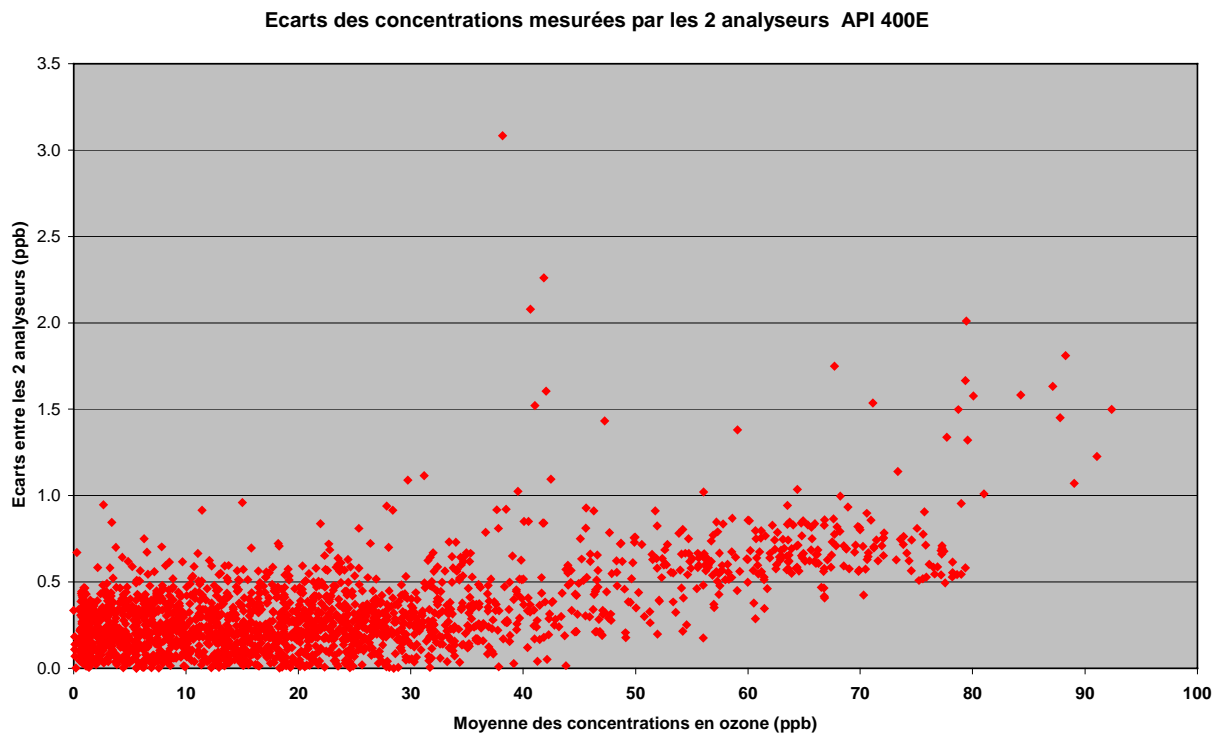
Aucune correction de dérive à long terme n'est donc appliquée aux concentrations mesurées par les deux analyseurs.

D.12.2 Calcul de la reproductibilité

L'histogramme ci-dessous montre la répartition en nombre, des valeurs absolues des différences entre les moyennes horaires des mesurages en parallèle des deux analyseurs.



Sur la figure ci-dessous sont représentés les écarts (en valeur absolue) entre les mesurages parallèles en fonction du niveau de concentration.



Les résultats sont résumés dans le tableau qui suit.

	Concentration mesurée par l'analyseur n° S/N 066	Concentration mesurée par l'analyseur n° S/N 190	Différences entre les deux analyseurs
Valeur moyenne (ppb)	23,32	23,16	-0.15
Valeur maximale (ppb)	91,63	93,13	3,08 (*)
Valeur minimale (ppb)	0 (-0,71)	0 (-0,08)	0,00 (*)
Ecart type de reproductibilité absolu $s_{R,abs}$ (ppb)			0,38
Ecart type de reproductibilité relatif s_R (%)			1,65
Reproductibilité absolue sur site R_{abs} (ppb)			1,06
Reproductibilité relative sur site R (%)			4,57

(*) : en valeur absolue.

D.13 Période de fonctionnement sans intervention

Après 90 jours de fonctionnement, les dérives à zéro et en concentration remplissent les critères de performance (≤ 5 pp au niveau zéro et $\leq 5\%$ de la valeur mesurée au niveau 200 ppb) pour les deux analyseurs.

La période de fonctionnement sans intervention est donc au moins de 3 mois.

D.14 Période de disponibilité de l'analyseur

La disponibilité A_a de l'analyseur est calculée comme suit :

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

où

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

t_t est la durée de l'essai sur site (trois mois) moins le temps de calibrage, de conditionnement et de maintenance des instruments.

	Analyseur n° S/N 066	Analyseur n° S/N 190
Nombre de moyennes horaires du 01/09/03 à 18h au 28/11/03 à 17h	2111	2111
Nombre d'heures exploitables : t_u	2068 h	2068 h
Nombre d'heures non exploitables pour cause de contrôle de calibrage et conditionnement de filtres	25 h	25 h
Nombre d'heures non exploitables pour cause de coupure électrique ou panne informatique	18 h	18 h
Nombre d'heures non exploitables pour cause de non fonctionnement de l'appareil	0	0
t_t	2111-25-18= 2068 h	2111-25-18= 2068 h
A_a	100 %	100 %

Annexe E Calcul de l'incertitude élargie

Le projet de norme prEN 14625 (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 2002/3/CE relative à l'ozone dans l'air ambiant, à savoir 15 % au niveau de la valeur du seuil d'alerte horaire.

Les incertitudes-types sont calculées avec les valeurs des caractéristiques *de performance* au niveau de la valeur du seuil d'alerte horaire, soit 120 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 du seuil d'alerte horaire U_c est calculée comme suit :

$$U_c = k \times u_c \quad (\text{E.1})$$

avec $k = 2$

où

- U_c est l'incertitude élargie absolue (ppb) ;
- k est le facteur d'élargissement correspondant à un niveau de confiance de 95 % ;
- u_c est l'incertitude-type combinée (ppb).

L'incertitude élargie relative au niveau du seuil d'alerte horaire $U_{c,rel}$ est calculée selon l'équation (E.2) :

$$U_{c,rel} = (U_c / vlh) \times 100 \% \quad (\text{E.2})$$

où

- $U_{c,rel}$ est l'incertitude élargie relative (%) ;
- vlh est la valeur du seuil d'alerte horaire (ppb).

L'exigence par rapport au critère d'incertitude maximale donnée dans la Directive 2002/3/CE est remplie lorsque : $U_{c,rel} \leq U_{req}$

Avec $U_{req} = 15\%$

E.1 Calcul de l'incertitude-type combinée à partir des résultats d'essais en laboratoire

E.1.1 Grandeurs d'influence prises en compte dans le calcul de l'incertitude-type combinée

Les valeurs des incertitudes suivantes doivent être incluses dans le calcul de l'incertitude-type combinée après les essais en laboratoire.

Tableau E.1. : incertitudes-types prises en compte dans le budget d'incertitude après les essais en laboratoire

Incertitude-type due à	Symbole	Equation
Répétabilité au niveau du seuil d'alerte horaire (*)	$u_{r,vlh}$	E.6
Ecart de linéarité au niveau du seuil d'alerte horaire	$u_{l,vlh}$	E.7
Influence de la pression du gaz prélevé au niveau du seuil d'alerte horaire	u_{gp}	E.8
Influence de la température du gaz prélevé au niveau du seuil d'alerte horaire	u_{gt}	E.9
Influence de la température environnante au niveau du seuil d'alerte horaire	u_{st}	E.10
Influence de la tension électrique au niveau du seuil d'alerte horaire	u_v	E.11
Influence des interférents au niveau du seuil d'alerte horaire		
- H ₂ O. concentration 16 000 ppm	u_{H2O}	E.12
- Benzène. concentration 10 ppb	u_{benz}	E.13
Erreur de moyennage	u_{av}	E.14
Différence entre port de prélèvement et port de calibrage	u_{Dsc}	E.15

(*) : le projet de norme prévoit de prendre en compte dans le calcul d'incertitude, les incertitudes associées à la répétabilité au niveau zéro et à la répétabilité au niveau du seuil d'alerte horaire. Or la réponse de l'analyseur ne peut pas être influencée simultanément par la répétabilité à 2 niveaux de concentration différents. Dans le cadre de l'approbation de type, c'est l'incertitude élargie au niveau du seuil d'alerte horaire qui est recherchée et donc seule la répétabilité au niveau de ce niveau a été prise en compte. Dans le cas d'une utilisation sur site, la valeur de répétabilité à utiliser dans le calcul d'incertitude peut être : soit celle au niveau du seuil de concentration mesurée si elle est connue, soit celle déterminée au niveau le plus proche de celui mesuré, soit par principe la plus élevée des niveaux de concentration testés quelle que soit la concentration mesurée.

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 E.2 : prise en compte de l'incertitude associée au gaz de calibrage

Incertitude-type due à	Symbole	Equation
Gaz de calibrage	u_{cg}	E.16

E.1.2 Calcul de l'incertitude-type combinée

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

$$u_c = \sqrt{u_{r,vlh}^2 + u_{l,vlh}^2 + u_{gp}^2 + u_{gt}^2 + u_{st}^2 + u_v^2 + u_{H_2O}^2 + (u_{int,pos}^2 \text{ ou } u_{int,neg}^2) + u_{av}^2 + u_{Dsc}^2 + u_{cg}^2} \quad (E.3)$$

où

- u_c est l'incertitude-type combinée (ppb) ;
- $u_{r,vlh}$ est l'incertitude-type due à la répétabilité au niveau du seuil d'alerte horaire (ppb) ;
- $u_{l,vlh}$ est l'incertitude-type due à l'écart de linéarité au niveau du seuil d'alerte 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) ;
- $u_{int,pos}$ 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_{cg} est l'incertitude-type due au gaz de calibrage (ppb).

E.2 Calcul de l'incertitude-type combinée à partir des résultats d'essais en laboratoire et sur site

E.2.1 Grandeurs d'influence prises en compte dans le calcul de l'incertitude-type combinée

Les valeurs des incertitudes du tableau E.3 doivent être incluses en plus de celles données dans les tableaux E.1 et E.2 dans le calcul de l'incertitude élargie après les essais en laboratoire et les essais sur site.

Tableau E.3 : incertitudes-types associées aux facteurs d'influence testés sur site prises en compte dans le budget d'incertitude

Incertitude-type due à	Symbole	Equation
Dérive à long terme au zéro	$u_{dl,z}$	E.17
Dérive à long terme au niveau du seuil d'alerte horaire	$u_{dl,s}$	E.18
Reproductibilité sur site <u>si elle est supérieure à la répétabilité au niveau du seuil d'alerte horaire</u>	u_R	E.19

E.2.2 Calcul de l'incertitude-type combinée

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

$$u_c = \sqrt{(u_{r,vlh} \text{ ou } u_{R,vlh})^2 + u_{l,vlh}^2 + u_{gp}^2 + u_{gt}^2 + u_{st}^2 + u_v^2 + u_{H_2O}^2 + (u_{int,pos}^2 \text{ or } u_{int,neg}^2) + u_{av}^2 + u_{Dsc}^2 + u_{cg}^2 + u_{dl,z}^2 + u_{dl,s}^2} \quad (E.4)$$

où

- u_c est l'incertitude-type combinée (ppb) ;
- $u_{r,vlh}$ est l'incertitude-type due à la répétabilité au niveau du seuil d'alerte horaire (ppb) ;
- $u_{R,vlh}$ est l'incertitude-type due à la reproductibilité au niveau du seuil d'alerte horaire (ppb) ;
- $u_{l,vlh}$ est l'incertitude-type due à l'écart de linéarité au niveau du seuil d'alerte 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) ;
- $u_{int,pos}$ 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_{cg} est l'incertitude-type due au gaz de calibrage (ppb) ;
- $u_{dl,z}$ est l'incertitude-type due à la dérive à long terme au niveau zéro (ppb) ;
- $u_{dl,vlh}$ est l'incertitude-type due à la dérive à long terme au niveau du seuil d'alerte horaire (ppb).

E.3 Calcul des incertitudes-types

E.3.1 Répétabilité au zéro.

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

$$u_{r,z} = s_{r,z} / \sqrt{q} \quad (\text{E.5})$$

avec

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

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

avec $t_{m-1;0,975} = 2,09$

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 ($m = 20$).

E.3.2 Répétabilité au niveau du seuil d'alerte horaire

L'incertitude-type due à la **répétabilité au niveau du seuil d'alerte horaire**. $u_{r,vlh}$. est calculée comme suit :

$$u_{r,vlh} = s_{r,vlh} / \sqrt{q} \quad (\text{E.6})$$

avec

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

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

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

avec $t_{m-1;0,975} = 2,09$

où

$u_{r,vlh}$ est l'incertitude-type due à la répétabilité au niveau du seuil d'alerte horaire (ppb) ;

$s_{r,vlh}$ est l'écart-type de répétabilité au niveau du seuil d'alerte 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 du seuil d'alerte horaire (ppb) ;

- vlh est le seuil d’alerte horaire (ppb) ;
- c_j est la concentration du gaz pendant l’essai (au niveau du seuil d’alerte 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 ($m = 20$).

E.3.3 Ecart de linéarité

L’incertitude-type due à l’**écart de linéarité au niveau du seuil d’alerte horaire**. $u_{l, vlh}$. est calculée comme suit :

$$u_{l, vlh} = ((dr)_{max} / 100) \times vlh / \sqrt{3} \quad (E.7)$$

où

- $u_{l, vlh}$ est l’incertitude-type due à l’**écart de linéarité au niveau du seuil d’alerte horaire** (ppb)
- $(dr)_{max}$ est le résidu maximum (%)
- vlh est le seuil d’alerte horaire (ppb).

E.3.4 Variation de la pression

L’incertitude-type due à la variation de la **pression du gaz prélevé au niveau du seuil d’alerte horaire**. u_{gp} . est calculée comme suit :

$$u_{gp} = (b_{gp} / 100) \times vlh \times \Delta_{gp} / \sqrt{12} \quad (E.8)$$

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 le seuil d’alerte 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).

Note : l’essai relatif à la détermination de l’influence d’une variation de la pression du gaz prélevé n’ayant pas été effectué, cette incertitude-type n’est pas prise en compte dans le calcul de l’incertitude élargie.

E.3.5 Variation de la température du gaz prélevé

L’incertitude-type due à la variation de la **température du gaz prélevé au niveau du seuil d’alerte horaire** u_{gt} . est calculée comme suit :

$$u_{gt} = ((vlh / c_j) \times b_{gt}) \times (\Delta_{gt} / \sqrt{12}) \quad (E.9)$$

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 le seuil d'alerte 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).

E.3.6 Variation de la température environnante

L'incertitude-type due à la variation de la **température environnante au niveau du seuil d'alerte horaire** u_{st} est calculée comme suit :

$$u_{st} = ((vlh / c_j) \times b_{st}) \times (\Delta_{st} / \sqrt{12}) \quad (E.10)$$

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 le seuil d'alerte 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).

E.3.7 Variation de la tension électrique d'alimentation

L'incertitude-type due à la variation de la **tension électrique au niveau du seuil d'alerte horaire** u_v est calculée comme suit :

$$u_v = ((vlh / c_j) \times b_v) \times (\Delta_v / \sqrt{12}) \quad (E.11)$$

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 le seuil d'alerte 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 pendant l'essai (V).

E.3.8 Influence de la vapeur d'eau

L'influence de la vapeur d'eau est testée avec une concentration d'eau de 16000 ppm. Toutefois, l'incertitude doit être établie avec une concentration d'eau de 18000 ppm. L'incertitude-type due à l'**interférence provoquée par la présence de vapeur d'eau au niveau du seuil d'alerte horaire** u_{H_2O} . est donc calculée comme suit :

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

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

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

$$u_{H_2O} = \left| X_{H_2O} / c_{H_2O,max} \right| \times \sqrt{\frac{(c_{H_2O,max} - c_{H_2O,cal})^2 + (c_{H_2O,max} - c_{H_2O,cal}) \times (c_{H_2O,min} - c_{H_2O,cal})}{+ (c_{H_2O,min} - c_{H_2O,cal})^2}} / 3} \quad (E.12)$$

où

$X_{H_2O,z,max}$ est l'influence d'une concentration en vapeur d'eau de 18000 ppm à la concentration zéro en ozone (ppb) ;

c_{H_2O} est la concentration en vapeur d'eau pendant le test en laboratoire (environ 16000 ppm) (ppm)

$X_{H_2O,z}$ est l'influence de la concentration en vapeur d'eau d'essai c_{H_2O} à la concentration zéro en ozone (ppb) ;

$X_{H_2O,cj,max}$ est l'influence d'une concentration en vapeur d'eau de 18000 ppm à la concentration en ozone d'essai c_j (ppb) ;

$X_{H_2O,cj}$ est l'influence de la concentration en vapeur d'eau d'essai c_{H_2O} à la concentration en ozone d'essai c_j (ppb) ;

X_{H_2O} est l'influence d'une concentration en vapeur d'eau de 18000 ppm au niveau du seuil d'alerte horaire (ppb) ;

c_j est la concentration du gaz d'essai en ozone (ppb) ;

vlh est le seuil d'alerte 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 (ppb) (= 18000 ppm) ;

$c_{H_2O,min}$ est la concentration minimale en vapeur d'eau (ppb) (= 6000 ppm).

$c_{H_2O,cal}$ est la concentration en vapeur d'eau du gaz de calibrage (0 ppm) (ppm)

Note : l'essai relatif à la détermination de l'influence de la vapeur d'eau devant être refait, cette incertitude-type n'est pas calculée dans le présent rapport.

E.3.9 Influence de la présence de benzène

L'incertitude-type due à chaque **interfèrent au niveau du seuil d'alerte horaire** (autre que la vapeur d'eau) u_{int} . est calculée comme suit :

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

$$u_{int} = |X_{int} / c_{int}| \times \sqrt{\frac{((c_{int,max} - c_{int,cal})^2 + (c_{int,max} - c_{int,cal}) \times (c_{int,min} - c_{int,cal}) + (c_{int,min} - c_{int,cal})^2) / 3}{}} \quad (E.13)$$

où

$X_{int,cj}$ est l'influence de la concentration maximale (ppb ou ppm) de l'interfèrent concerné à la concentration d'essai en ozone 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 ozone (ppb) ;

X_{int} est l'influence de l'interfèrent concerné au niveau du seuil d'alerte horaire (ppb) ;

C_j est la concentration d'essai en ozone (ppb) ;

vlh est le seuil d'alerte 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) ;

$c_{int,max}$ est la concentration maximale de l'interfèrent (ppb ou ppm) ;

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

$c_{int,cal}$ est la concentration de l'interfèrent dans le gaz de calibrage (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 :

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

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 ^{ième} interfèrent ayant un impact positif (ppb) ;

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

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

$u_{\text{int.n.neg}}$ est l'incertitude due au $n^{\text{ième}}$ interférent ayant un impact négatif (ppb).

Note : dans le cas de l'évaluation d'un analyseur d'ozone l'influence d'un seul composé (hors vapeur d'eau) est étudiée, le benzène. C'est donc directement l'incertitude-type calculée pour le benzène qui est introduit dans l'équation de calcul de l'incertitude-type combinée.

E.3.10 Erreur de moyennage

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

$$u_{\text{av}} = ((X_{\text{av}} / 100) \times vlh) / \sqrt{3} \quad (\text{E.14})$$

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 le seuil d'alerte horaire (ppb).

E.3.11 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 :

$$u_{\text{Dsc}} = ((D_{\text{sc}} / 100) \times vlh) / \sqrt{3} \quad (\text{E.15})$$

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 le seuil d'alerte 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.

E.3.12 Gaz de calibrage

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

$$u_{\text{cg}} = ((X_{\text{cg}} / 100) \times vlh) / 2 \quad (\text{E.16})$$

où

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

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

vlh est le seuil d'alerte horaire (ppb).

E.3.13 Dérive à long terme au zéro

L'incertitude-type due à la **dérive à long terme au zéro**, $u_{dl,z}$, est calculée comme suit :

$$u_{dl,z} = D_{1,z} / \sqrt{3} \quad (E.17)$$

où

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

$D_{1,z}$ est la dérive à long terme au zéro (ppb).

E.3.14 Dérive à long terme au niveau du seuil d'alerte horaire

L'incertitude-type due à la **dérive à long terme au niveau du seuil d'alerte horaire**, $u_{dl,vlh}$, est calculée comme suit :

$$u_{dl,s} = (D_{1,s} / 100 \times vlh) / \sqrt{3} \quad (E.18)$$

où

$u_{dl,s}$ est l'incertitude due à la dérive à long terme au niveau du seuil d'alerte horaire (ppb) ;

$D_{1,s}$ est la dérive à long terme au niveau du seuil d'alerte horaire (ppb) ;

vlh est le seuil d'alerte horaire (ppb).

E.3.15 Reproductibilité dans les conditions de site

L'incertitude-type due à la **reproductibilité dans les conditions sur site**, u_R , est calculée comme suit :

$$u_R = s_R \quad (E.19)$$

avec

$$s_R = R_{vlh} / (t_{n-1;0,975} \times \sqrt{2})$$

$$R_{vlh} = (R/100) \times vlh$$

$$t_{n-1;0,975} = 1,96$$

où

u_R est l'incertitude-type due à la reproductibilité dans les conditions de site (ppb) ;

s_R est l'écart-type de reproductibilité dans les conditions sur site (ppb) ;

R_{vlh} est la reproductibilité dans les conditions sur site au niveau du seuil d'alerte horaire (ppb) ;

vlh est le seuil d'alerte horaire (ppb) ;

av est la concentration moyenne pendant l'essai sur site (ppb) ;

R est la reproductibilité dans les conditions sur site à la concentration moyenne av (%) ;

n est le nombre de moyennes horaires pendant la période de trois mois ;

$t_{n-1, 0,975}$ est le facteur bilatéral de Student t à un niveau de confiance de 95%, à $n-1$ degrés de liberté (= 1,96 pour $n = 2\ 000$).

Annexe F Résultats des calculs d'incertitude

F.1 Valeurs des paramètres d'essai utilisés dans le calcul d'incertitude

F.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

F.1.2 Interférents

Influence de la vapeur d'eau :

L'incertitude associée à l'influence de la vapeur d'eau n'est pas calculée puisque les 1^{iers} résultats d'essais ne sont pas pris en compte.

Influence du benzène

- L'influence du benzène a été établie avec une concentration en benzène de 10 ppb.
- Le calcul de l'incertitude type est établi en supposant une variation de la concentration en benzène sur une plage 0 à 10 ppb.

F.1.3 Gaz de calibrage

Pour les essais en laboratoire, l'incertitude élargie du générateur d'ozone utilisé entre 50 et 250 ppb est inférieure ou égale à $\pm 2,4 \%$. Pour le calcul de l'incertitude de la mesure, la valeur d'incertitude est prise égale à $\pm 2,5\%$

Les teneurs en benzène et en vapeur d'eau dans le gaz de calibrage sont nulles.

F.2 Calcul des incertitudes-types

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

Grandeur d'influence	Caractéristique de performance de l'analyseur	Equation appliquée (1)	Incertitude-type
Répétabilité au niveau du seuil d'alerte horaire	0,7 ppb	E.6	0,025 ppb
Ecart de linéarité au niveau du seuil d'alerte horaire	0,98 %	E.7	0,68 ppb
Pression du gaz prélevé	-	E-8	-
Température du gaz prélevé	-0,14 ppb/K	E.9	-0,24 ppb pour une plage de température [15°C;25°C]
Température de l'air environnant	0,12 ppb/K	E.10	0,51 ppb pour une plage de température [10°C;35°C]
Tension électrique d'alimentation	-0,003 ppb/V	E.11	-0,021 ppb pour une plage de tension [200V;240V]
Influence de la vapeur d'eau au niveau de la VLH	-	E.12	-
Influence du benzène au niveau de la VLH	Au zéro : -0,36 ppb A la VLH : -0,11 ppb	E.13	-0,06 ppb pour une plage de concentration en benzène de [0 ;10 ppb]
Erreur de moyennage	-0,86 %	E.14	-0,60 ppb
Différence entre ports « échantillon » et « étalon »	-	E.15	-
Gaz de calibration	2,5 %	E.16	1,50 ppb
Dérive à long terme au niveau zéro	0,32 ppb	E.17	0,18 ppb
Dérive à long terme au niveau du seuil d'alerte horaire	0,42 %	E.18	0,18 ppb
Reproductibilité	4,57 %	E.19	1,98 ppb

Calcul de l'incertitude élargie

A titre indicatif sont données les valeurs des incertitudes-types combinées et des incertitudes élargies après les essais en laboratoire puis après les essais sur site, sans prise en compte de l'incertitude associée à l'influence de l'humidité.

Les incertitudes élargies données ne sont donc que partielles.

Calcul de l'incertitude élargie après les essais en laboratoire, sans prise en compte de l'influence de l'influence de l'humidité

	Equation	Résultat
Incertitude-type combinée	E.3	1,9 ppb
Incertitude élargie absolue	E.1	3,7 ppb
Incertitude élargie relative $U_{c,rel}$	E.2	3,1 %

Calcul de l'incertitude élargie après les essais en laboratoire et sur site, sans prise en compte de l'influence de l'influence de l'humidité

	Equation	Résultat
Incertitude-type combinée	E.4	2,8 ppb
Incertitude élargie absolue	E.1	5,5 ppb
Incertitude élargie relative $U_{c,rel}$	E.2	4,6 %