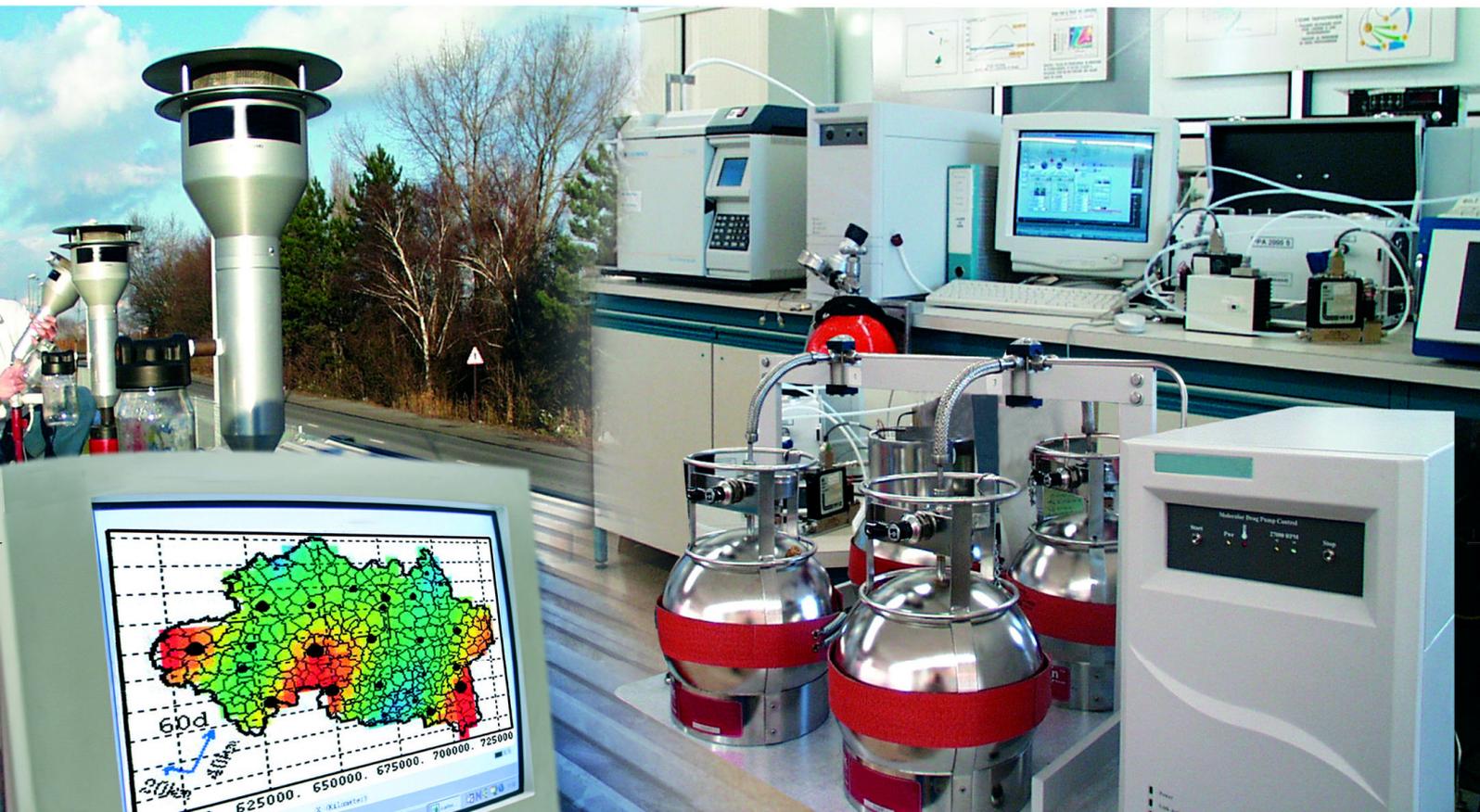




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Etudes métrologiques sur les appareils de mesure automatiques (rapport 1/2)

Correction des mesures de concentration de NO_2 et d' O_3

Décembre 2006

Version finale

Yves GODET





Ministère de l'Ecologie
et du Développement Durable

PREAMBULE

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

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

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



Ministère de l'Écologie
et du Développement Durable

Correction des mesures de concentration de NO₂ et d'O₃

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

Thème : Polluants réglementés appareils de mesure automatiques

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

Décembre 2006

Personnes ayant participé à l'étude : Yves GODET

Ce document comporte pages (hors couverture et annexes).

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Y. Godet	J. Poulleau	M. Ramel
Qualité	Ingénieur de l'unité Qualité de l'Air	Responsable de l'unité Qualité de l'Air	Responsable du LCSQA
Visa			

TABLE DES MATIERES

1. RESUMÉ.....	2
2. INTRODUCTION	3
3. PRÉSENTATION DE L'ÉTUDE.....	4
3.1 Examen de la formule de correction de l'ozone selon la norme ISO 13964 ..4	
3.1.1 Objectifs de l'étude	4
3.1.2 Présentation du montage effectué	5
3.1.3 Procédure d'essai	5
3.1.4 Présentations graphiques et résultats des essais.....	7
3.1.4.1 Comparaison des concentrations mesurées pour des temps de résidence 0.52 s. et 7.36 s.	8
3.1.4.2 Comparaison des concentrations pour des temps de résidence 0.52 s. et 4.71 s	12
3.1.5 Exploitation des résultats comparativement avec la formule de correction selon ISO 13964.....	16
3.1.5.1 Examen des résultats des essais	18
4. CONCLUSION.....	20

1. RESUME

L'objectif de cette étude était de vérifier par des essais complémentaires de ceux réalisés précédemment en 2005, le bien fondé d'une correction des mesures de concentration de NO₂ et O₃.

En effet, les normes européennes NF EN 14211 et 14625 de juillet 2005 qui décrivent respectivement la méthode de référence pour la mesure des concentrations en NO/NO_x et O₃, prévoient une correction des mesures pour tenir compte de la réaction entre le NO et l'O₃ dans la ligne d'échantillonnage. Cette correction s'appuie sur l'application d'une formule de calcul donnée en annexe des normes. Il semble que cette formule de calcul n'ait pas fait pas l'objet de travaux de validation. Il convient de remarquer que les AASQA n'appliquent pas cette correction. L'objectif de cette étude est de mettre en évidence les biais éventuels produits par les réactions entre l'O₃ et le NO.

Il est proposé de valider par de nouveaux essais la formule de calcul qui permettrait de corriger les pertes d'O₃ et NO d'une part et l'augmentation de la teneur en NO₂, d'autre part. Ces travaux doivent permettre d'établir des recommandations sur la conception et l'utilisation des dispositifs d'échantillonnage et les corrections éventuelles à apporter sur les mesures.

La deuxième étape de l'étude (proposée en 2008) consistera à appliquer les résultats obtenus ici à des cas réels. Sur la base de concentrations en ozone et NO_x réellement mesurées par les AASQA sur différents sites, l'objectif final est d'étudier l'amplitude du biais afin de définir dans quel cas la correction est nécessaire.

2. INTRODUCTION

Les normes européennes EN 14211 et 14625 traitant de la mesure des concentrations en NO/NO_x et O₃ dans l'air ambiant par la méthode de référence demandent de limiter le temps de résidence dans la ligne d'échantillonnage. Les biais produits au niveau des concentrations en NO, Ozone et en NO₂ peuvent être déterminés à l'aide de la formule de calcul décrite dans l'annexe de la norme ISO 13964. Cette dernière montre que pour une augmentation du temps de résidence de 10 secondes de l'air prélevé dans les lignes en amont de la cellule de mesure, les concentrations en O₃ peuvent être divisées par 3, la teneur en NO₂ étant en parallèle surestimée.

Les normes demandent de corriger ces biais lorsque le temps de résidence est supérieur à 5 secondes.

A ce jour, à notre connaissance, cette formule de calcul n'a pas fait l'objet de travaux de validation connus. D'autre part, les AASQA n'effectuent pas cette correction alors que des temps de résidence importants des lignes peuvent introduisent des biais de mesure conséquents sur la mesure de NO/NO₂ et O₃. Ces biais ont d'ailleurs été observés lors des dernières intercomparaisons deux à deux. Réf. : INERIS-DRC-06-74726-AIRE-n° 812/FMr YGo.

3. PRESENTATION DE L'ETUDE

3.1 EXAMEN DE LA FORMULE DE CORRECTION DE L'OZONE SELON LA NORME ISO 13964

La formule de correction est la suivante

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

où :

$[O_3]_0$ est la concentration en ozone à l'entrée de la ligne d'échantillonnage

$[O_3]_t$ est la concentration en ozone après t secondes de temps de séjour dans la ligne d'échantillonnage

$[NO]_t$ est la concentration de NO après t secondes de temps de séjour dans la ligne d'échantillonnage

b est la différence entre $[O_3]_t$ et $[NO]_t$

k est la constante de réaction : $4,43 \times 10^{-4} \text{ nmol/mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ à 298 K

t est le temps de séjour en secondes

L'augmentation de la teneur en NO_2 est obtenue de la façon suivante :

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

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

3.1.1 OBJECTIFS DE L'ETUDE

Nous nous limiterons dans cette étude aux objectifs suivants :

- Vérification expérimentale de la formule de calcul en fonction des paramètres suivants :
 - Temps de séjour,
 - Concentration d'ozone à l'entrée et à la sortie de la ligne,
 - Concentration de monoxyde d'azote à l'entrée et à la sortie de la ligne,
 - Application aux lignes d'échantillonnage de la formule de calcul donnée par la norme.
- Comparaison des résultats théoriques et expérimentaux obtenus.
- Etablissement de recommandations pour les lignes d'échantillonnage usuellement utilisées.

Pour cette étude, nous mettrons en oeuvre une méthode de mesure différentielle, automatique, à l'aide d'un appareil d'oxydes d'azote équipé d'un sécheur.

3.1.2 PRESENTATION DU MONTAGE EFFECTUE

Afin de mettre en évidence l'influence du temps de résidence sur les mesures de concentrations en O_3 et NO , nous avons pratiqué les tests à l'aide du montage suivant :

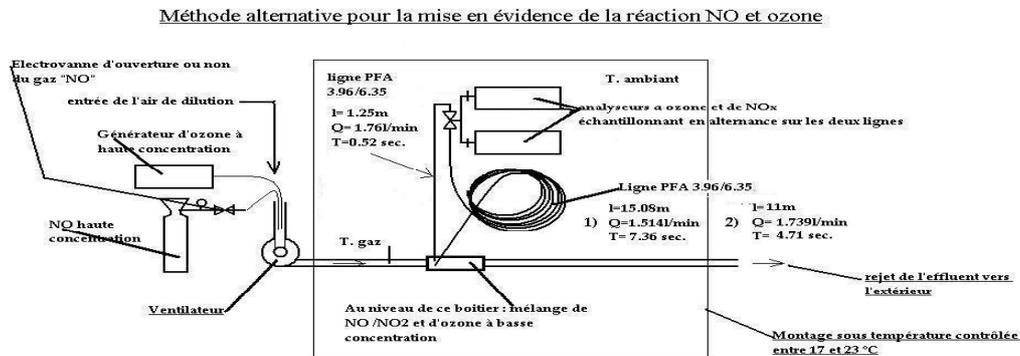


Schéma du montage mis en place pour l'étude

3.1.3 PROCEDURE D'ESSAI

Pour mettre en évidence l'effet de la réaction entre l' O_3 et NO , nous avons mis en œuvre une mesure différentielle à l'aide du même appareil de NO et d'ozone en amont de trois lignes d'échantillonnage de temps de résidence différents.

Une bouteille de gaz NO ainsi qu'un générateur d'ozone à haute concentration ont été utilisés afin de doper l'air ambiant avec le système d'enrichissement mis au point à l'INERIS. Le ventilateur à vitesse variable nous permet d'adapter les niveaux de concentration. Les polluants ainsi dilués alimentent un boîtier de distribution, point de départ du test des lignes.

Au niveau de la bouteille haute concentration, juste après le détendeur, une électrovanne permet d'alterner l'alimentation du NO afin de mettre en évidence son effet sur la concentration sur l'ozone.

Au niveau du boîtier de distribution, trois lignes d'échantillonnage de longueurs très différentes sont sélectionnées automatiquement par une électrovanne afin de mettre en évidence l'influence de la longueur des lignes, et donc des temps de résidence. On notera que l'une d'entre elle (ligne courte) a servi de référence comparative lors des essais. Il convient de rappeler l'existence d'un temps de résidence minimum lié au circuit fluide interne de l'analyseur. Celui-ci n'a pas été pris en compte puisque nous opérons des mesures différentielles, si petit soit-il, mais constant pour tous les essais.

Ces trois lignes étaient constituées de téflon PFA de section 3.18/6.35 mm et de longueurs correspondant à trois temps de résidence égal à 7.36, 4.71 et 0.52 secondes :

- 0.52 : un temps très faible dans le cas de l'utilisation de « manifold »
- 4.71 : un temps respectant la norme X43 061 ou NF EN 14625 § 6.3 juste inférieur à 5 sec.
- 7.36 : un temps supérieur à la norme

. Le débit réel était mesuré par un débit-mètre à piston (BIOS).

L'essai a été effectué dans un local abrité de la lumière solaire à afin d'éviter les phénomènes de dissociation du NO₂ et production simultanée d'ozone. Ce phénomène avait d'ailleurs été mis en évidence en 2005 réf. : INERIS-DRC-05-64988-AIRE-n° 651 YGo/FMr.

Les essais comparatifs ont été effectués à l'aide d'un analyseur de NO équipé d'un sécheur (TEI 42i) et d'un analyseur d'ozone (TEI 49C) afin d'effectuer une mesure différentielle du NO, NO₂, O₃ avec les mêmes appareils et d'éliminer les éventuels biais d'ajustages et de dérives.

Les appareils étaient disposés dans le moyen mobile du LCSQA/INERIS et maintenus en température constante à l'aide du climatiseur réglé à 22 °C.

Ainsi les résultats obtenus n'ont pas été affectés par des variations des paramètres de l'air ambiant (T d'environnement, H.R. de l'air ambiant, luminosité).

La procédure d'essai mise en œuvre a consisté à :

- Générer des paliers de concentration d'une durée d'une heure, alternativement avec de l'ozone seul puis un mélange d'ozone et de NO, etc...
- Effectuer automatiquement toutes les 30 minutes un changement de ligne correspondant à des temps de résidence de 0.52 seconde, 7.36 secondes (ou 4.71 secondes).

Les valeurs des concentrations des différents polluants ont été obtenues en moyennant les paliers de 30 minutes sur chaque cycle de mesure.

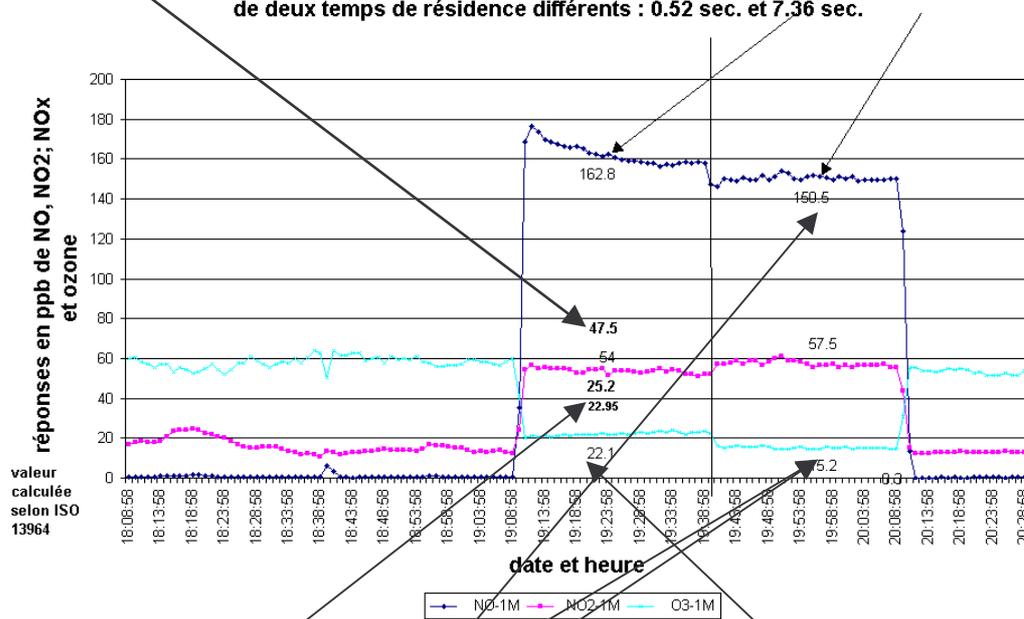
3.1.4 PRESENTATIONS GRAPHIQUES ET RESULTATS DES ESSAIS.

L'application de la formule permet de déterminer les concentrations d'ozone et de NO₂ en amont de la ligne d'échantillonnage à partir des mesures de NO, NO₂, O₃ déterminées après un temps de résidence « t », en aval.

Les flèches reliant la formule de calcul d'une part et les chiffres sur le graphe d'autre part permettent de mieux comprendre les résultats.

$$\delta NO_2 = [O_3]_0 - [O_3]_t \quad 47.5 = 57.5 - (25.2 - 15.2)$$

Essai du 24 octobre 2006 : validation de la norme ISO 13964 (d51) Comparaison de deux temps de résidence différents : 0.52 sec. et 7.36 sec.

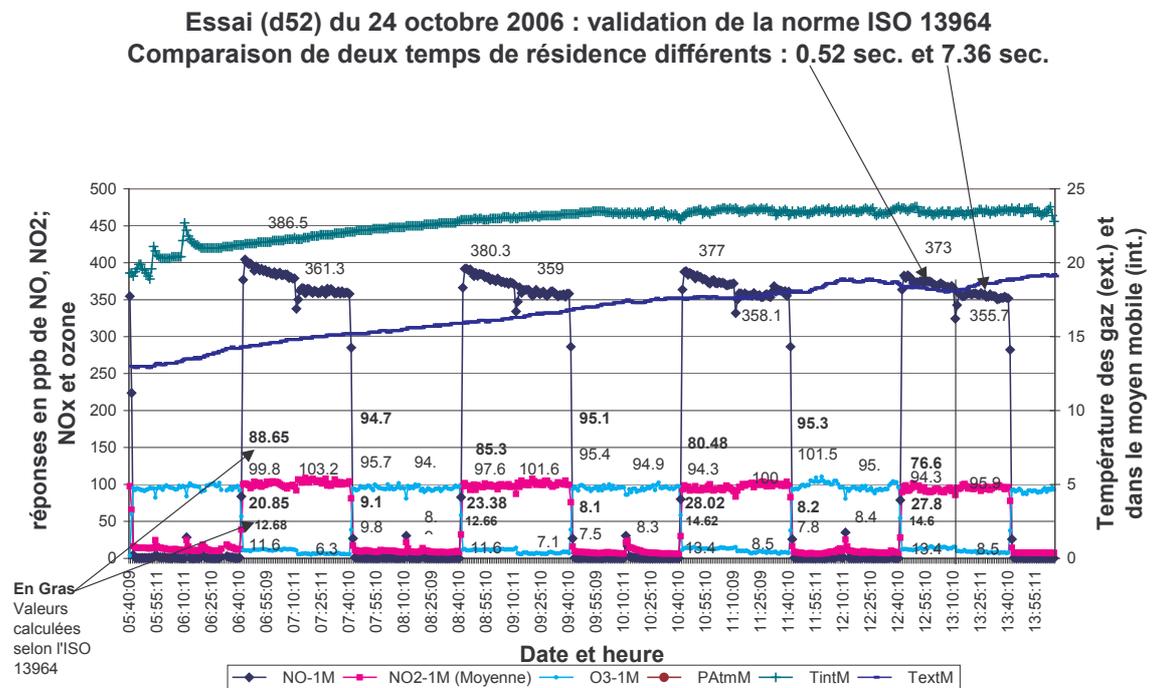
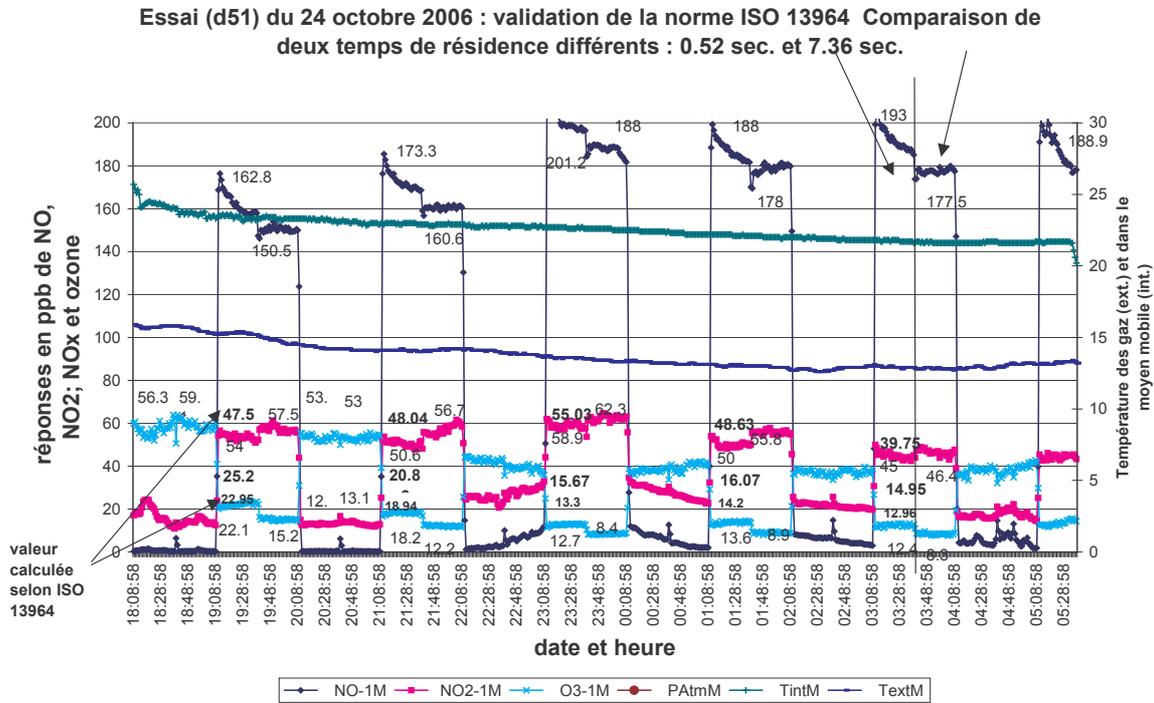


$$[O_3]_0 = \frac{b \times [O_3]_t}{[O_3]_t - [NO]_t \times e^{(b \times k \times t)}}$$

Mesure d'ozone expérimentalement après un temps de résidence de 0.52 sec.

Les calculs conduisent à une concentration d'ozone de : 25.2 et 22.95 obtenus à partir de la même concentration mesurée : 15.2 ppb et respectivement pour les deux temps de résidences : 7.31 s. et 0.52 s..

3.1.4.1 COMPARAISON DES CONCENTRATIONS MESUREES POUR DES TEMPS DE RESIDENCE 0.52 S. ET 7.36 S.



Les tableaux suivants regroupent les résultats pour différentes longueurs de lignes testées et différents niveaux respectifs de NO et d'O₃:

- ⇒ La concentration mesurée en NO, NO₂, O₃ à l'extrémité de la ligne d'échantillonnage
- ⇒ La concentration mesurée en O₃ et NO₂ en tête de ligne
- ⇒ La concentration calculée selon l'ISO 13964 en O₃ et NO₂ en tête de ligne

Exemple :

Avec un temps de résidence de 7.36 secondes : concentration mesurée = 15.2 ppb d'ozone, 57.5 ppb de NO₂, 150 ppb de NO

L'application de la formule de calcul donne : 25.2 ppb d'ozone, 47.5 ppb de NO₂ en tête de ligne.

Avec un temps de résidence de 0.52 secondes : concentration mesurée = 22.1 ppb d'ozone, 54 ppb de NO₂, 150 ppb de NO

L'application de la formule de calcul donne : 22.95 ppb d'ozone,

On remarque que l'écart de concentration en O₃ en tête de la ligne et la fin de la ligne est d'autant plus faible que le temps de résidence est faible.

Application de la norme ISO 13964 (d51)

Ligne 1 =1.25 m Q= 1.760 l/min temps résid.=0.52 sec.	Ligne 2 =15.08 m Q= 1.514 l/min temps résid.=7.36 sec.
--	---

Choix de la ligne	Avec NO « oui » Sans NO « Non »	Réponse en NO En ppb	Réponse en NO ₂ en ppb	Réponse en O ₃ En ppb	O ₃ calculé selon ISO 13964 en tête de prélèvement En ppb	NO ₂ calculé selon ISO 13964 En ppb
1	OUI	162.8	54	22.1	22.95	
2	OUI	150.5	57.5	15.2	25.2	47.5

$$\text{NO}_2 \text{ ISO 13964} = 57.5 - (25.2 - 15.2) = 47.5$$

1	NON	0.3	12.9	53.3	53.1	13
2	NON	0.3	13.1	53		

$$\text{NO}_2 = 13.1 - (53.1 - 53) = 13.0$$

1	OUI	173.3	50.6	18.2	18.9	
2	OUI	160.6	56.7	12.2	20.86	48.04

$$\text{NO}_2 \text{ ISO 13964} = 56.7 - (20.9 - 12.2) = 48.9$$

1	NON	2	24.9	42.8	40.1	27.6
2	NON	7.0	28.5	39.2		

$$\text{NO}_2 = 28.5 - (40.1 - 39.2) = 27.6$$

1	OUI	201.2	58.9	12.7	13.3	
2	OUI	188.2	62.3	8.4	15.67	55.0

$$\text{NO}_2 \text{ ISO 13964} = 62.3 - (15.7 - 8.4) = 55.7$$

1	NON	8.7	30.2	37.8	40.3	24.8
2	NON	3.0	25.2	39.9		

$$\text{NO}_2 = 25.2 - (40.3 - 39.9) = 24.8$$

1	OUI	188	50	13.6	14.2	
2	OUI	178	55.8	8.9	16.07	48.6

$$\text{NO}_2 \text{ ISO 13964} = 55.8 - (16.07 - 8.9) = 48.6$$

1	NON	7.1	22.4	37.2	37.9	20.1
2	NON	4.4	20.6	37.4		

$$\text{NO}_2 = 20.6 - (37.9 - 37.4) = 20.1$$

1	OUI	193	45	12.4	12.96	
2	OUI	177.5	46.4	8.3	14.95	39.75

$$\text{NO}_2 \text{ ISO 13964} = 46.4 - (14.95 - 8.3) = 39.75$$

1	NON	4.7	16.5	37.7	39.4	17.6
2	NON	6.0	18.3	38.7		

$$\text{NO}_2 = 18.3 - (39.4 - 38.7) = 17.6$$

Application de la norme ISO 13964 (essai d52)
--

Ligne 1 =1.25 m Q= 1.760 l/min
temps résid.=0.52 sec.

Ligne 2 =15.08 m Q= 1.514
l/min temps résid.=7.36 sec.

Ligne	Avec NO « oui » Sans NO « Non »	Réponse en NO En ppb	Réponse en NO ₂ en ppb	Réponse en O ₃ En ppb	Calcul O3 ISO 13964 en tête de prélèvement En ppb	Calcul NO ₂ ISO 13964 En ppb
1	OUI	386.5	99.8	11.6	12.68	
2	OUI	361.3	103.2	6.3	20.85	88.65

$$\text{NO}_2 \text{ ISO 13964} = 103.2 - (20.85 - 6.3) = 88.65$$

1	NON	0.6	9.8	95.7	94.7	9.1
2	NON	0.5	8.9	94.5		

$$\text{NO}_2 = 8.9 - (94.7 - 94.5) = 9.1$$

1	OUI	380.3	97.6	11.6	12.66	
2	OUI	359	101.6	7.1	23.38	85.32

$$\text{NO}_2 \text{ ISO 13964} = 101.6 - (23.38 - 7.1) = 85.32$$

1	NON	0.6	7.5	95.4	95.1	8.1
2	NON	0.5	8.3	94.9		

$$\text{NO}_2 = 8.3 - (95.1 - 94.9) = 8.1$$

1	OUI	377	94.3	13.4	14.62	
2	OUI	358.1	100	8.5	28.02	80.48

$$\text{NO}_2 \text{ ISO 13964} = 100 - (28.02 - 8.5) = 80.48$$

1	NON	0.7	7.8	101.5	95.3	8.2
2	NON	0.5	8.4	95.1		

$$\text{NO}_2 = 8.4 - (95.3 - 95.1) = 8.2$$

1	OUI	373	93.5	13.4	14.6	
2	OUI	355.7	95.9	8.5	27.8	76.6

$$\text{NO}_2 \text{ ISO 13964} = 95.9 - (27.8 - 8.5) = 76.6$$

3.1.4.2 COMPARAISON DES CONCENTRATIONS POUR DES TEMPS DE RESIDENCE 0.52 S. ET 4.71 S

Essai (d53) du 25 octobre 2006 : validation de la norme ISO 13964 Comparaison de deux temps de résidence différents : 0.52 sec. et 4.71 sec.

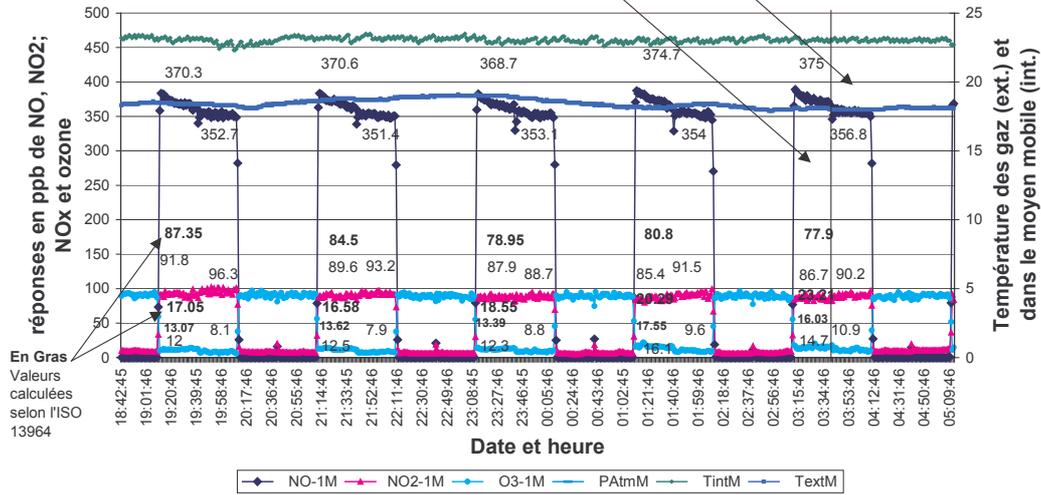


Figure 3 : NO = 370 ppb ; O₃ = 90

Essai (d54) du 25 octobre 2006 : validation de la norme ISO 13964 Comparaison de deux temps de résidence différents : 0.52 sec. et 4.71 sec.

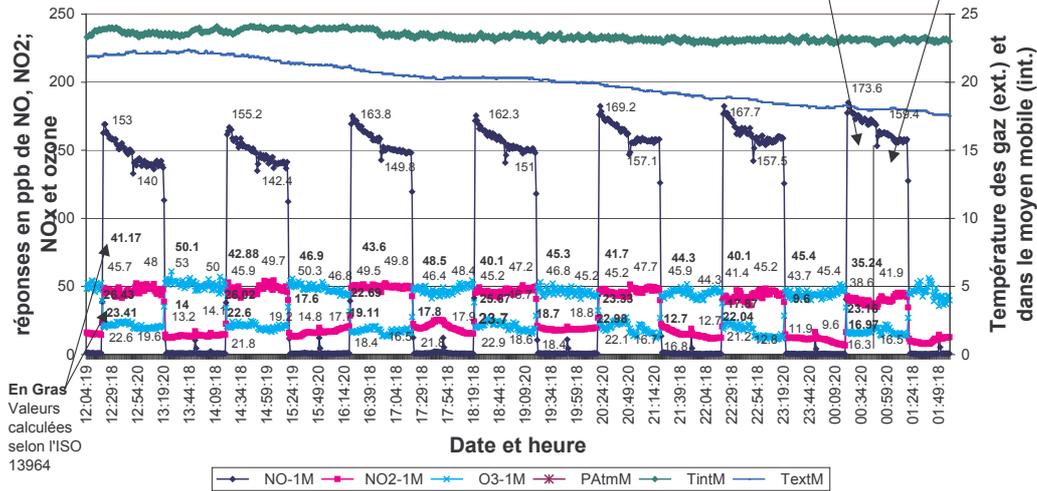


Figure 4 : NO = 160 ppb ; O₃ = 50 ppb

Application de la norme ISO 13964 (d53 v2)
--

Ligne 1 =1.25 m Q= 1.760 l/min temps résid.=0.52 sec.
--

Ligne 2 =11.08 m Q= 1.739 l/min temps résid.=4.71 sec.

Ligne	Avec NO « oui » Sans NO « Non »	Réponse en NO En ppb	Réponse en NO ₂ en ppb	Réponse en O ₃ En ppb	Calcul O3 ISO 13964 en tête de prélèvement En ppb	Calcul NO ₂ ISO 13964 En ppb
1	OUI	370.3	91.8	12		
2	OUI	352.7	96.3	8.1	15.05	87.35

$$\text{NO}_2 \text{ ISO 13964} = 96.3 - (15.05 - 8.1) = 87.35$$

1	NON	0.3	8.2	91	90.4	7.6
2	NON	0.2	7.6	90.4		

$$\text{NO}_2 = 7.6 - (90.4 - 90.4) = 7.6$$

1	OUI	370.6	89.6	12.5		
2	OUI	351.4	93.2	7.9	16.58	84.52

$$\text{NO}_2 \text{ ISO 13964} = 93.2 - (16.58 - 7.9) = 84.52$$

1	NON	0.4	6.5	89.5	89	6.3
2	NON	0.2	6.4	88.9		

$$\text{NO}_2 = 6.4 - (89 - 88.9) = 6.3$$

1	OUI	368.7	87.9	12.3		
2	OUI	353.1	88.7	8.8	18.55	78.95

$$\text{NO}_2 \text{ ISO 13964} = 88.7 - (18.55 - 8.8) = 78.95$$

1	NON	0.3	6	88.9	89.8	6.7
2	NON	0.2	6.7	89.8		

$$\text{NO}_2 = 6.7 - (89.8 - 89.8) = 6.7$$

1	OUI	374.7	85.4	16.1		
2	OUI	354	91.5	9.6	20.29	80.81

$$\text{NO}_2 \text{ ISO 13964} = 91.5 - (20.29 - 9.6) = 80.81$$

1	NON	0.2	6.1	89.9	90	6.3
2	NON	0.2	7.3	89		

$$\text{NO}_2 = 7.3 - (90 - 89) = 6.3$$

1	OUI	375	86.7	14.7		
2	OUI	358.6	90.2	10.9	23.21	77.89

$$\text{NO}_2 \text{ ISO 13964} = 90.2 - (23.21 - 10.9) = 77.89$$

1	NON	0.5	9.4	88.4	90	10.8
2	NON	0.3	10.8	90		

$$\text{NO}_2 = 10.8 - (90 - 90) = 10.8$$

Application de la norme ISO 13964 (d54)

Ligne 1 =1.25 m 3.18/6.35 Q= 1.760 l/min temps résid.=0.52 sec.	Ligne 2 =11.08 m 3.18/6.35 Q= 1.739 l/min temps résid.=4.71 sec.
--	--

Ligne	Avec NO « oui » Sans NO « Non »	Réponse en NO En ppb	Réponse en NO ₂ en ppb	Réponse en O ₃ En ppb	Calcul O3 ISO 13964 en tête de prélèvement En ppb	Calcul NO ₂ ISO 13964 En ppb
1	OUI	153	45.7	22.6	23.41	
2	OUI	140	48	19.6	26.43	41.17

$$\text{NO}_2 \text{ ISO 13964} = 48 - (26.43 - 19.6) = 41.17$$

1	NON	0.9	13.2	53	50.1	14
2	NON	0.9	14.1	50		

$$\text{NO}_2 = 14.1 - (50.1 - 50) = 14$$

1	OUI	155.2	45.9	21.8	22.6	
2	OUI	142.4	49.7	19.2	26.02	42.88

$$\text{NO}_2 \text{ ISO 13964} = 49.7 - (26.02 - 19.2) = 42.88$$

1	NON	0.8	14.8	50.3	46.9	17.6
2	NON	0.8	17.7	46.8		

$$\text{NO}_2 = 17.7 - (46.9 - 46.8) = 17.6$$

1	OUI	163.8	49.5	18.4	19.11	
2	OUI	149.8	49.8	16.5	22.69	43.6

$$\text{NO}_2 \text{ ISO 13964} = 49.8 - (22.69 - 16.5) = 43.6$$

1	NON	1.2	21.8	46.4	48.5	17.8
2	NON	0.7	17.9	48.4		

$$\text{NO}_2 = 17.9 - (48.5 - 48.4) = 17.8$$

1	OUI	162.3	45.2	22.9	23.77	
2	OUI	151	47.2	18.6	25.67	40.13

$$\text{NO}_2 \text{ ISO 13964} = 47.2 - (25.67 - 18.6) = 40.13$$

1	NON	0.8	18.4	46.8	45.3	18.7
2	NON	0.7	18.8	45.2		

$$\text{NO}_2 = 18.8 - (45.3 - 45.2) = 18.7$$

1	OUI	169.2	45.2	22.1	22.98	
2	OUI	157.1	47.7	16.7	23.33	41.07

$$\text{NO}_2 \text{ ISO 13964} = 47.7 - (23.33 - 16.7) = 41.07$$

1	NON	0.8	16.8	45.9	44.3	12.7
2	NON	0.5	12.7	44.3		

$$\text{NO}_2 = 12.7 - (44.3 - 44.3) = 12.7$$

Version finale

1	OUI	167.7	41.4	21.2	22.04	
2	OUI	157.5	45.2	12.8	17.87	40.13

$$\text{NO2 ISO 13964} = 45.2 - (17.87 - 12.8) = 40.13$$

1	NON	0.4	11.9	43.7	45.4	9.6
2	NON	0.4	9.6	45.4		

$$\text{NO2} = 9.6 - (45.4 - 45.4) = 9.6$$

1	OUI	173.6	38.6	16.3	16.97	
2	OUI	159.4	41.9	16.5	23.16	35.24

$$\text{NO2 ISO 13964} = 41.9 - (23.16 - 16.5) = 35.24$$

3.1.5 EXPLOITATION DES RESULTATS COMPARATIVEMENT AVEC LA FORMULE DE CORRECTION SELON ISO 13964

Explication et détail des résultats des essais :

le tableau suivant donne :

- ⇒ les valeurs mesurées
- ⇒ les valeurs calculées
- ⇒ les écarts entre les résultats de calculs et les mesures.

Hypothèse n° 1 Nous avons fait les hypothèses de traitement des données suivantes :

Nous faisons l'approximation de considérer la valeur de concentration mesurée après la ligne courte (0.52 sec.) comme étant celle équivalent à la mesure en tête de ligne.

Hypothèse n° 2

Nous faisons abstraction du temps de résidence interne à l'appareil du fait que ce dernier est constant pour tous les essais comparatifs et nous réalisons des mesures différentielles.

Nous pouvons faire les constats suivants :

Constat n° 1

On constate que l'application de la formule ISO 13964 permet de réduire considérablement les écarts relatifs entre les valeurs mesurées « corrigées » et la valeur attendue en tête de ligne

Constat n° 2

La formule de correction n'est qu'une modélisation de la réaction NO et O₃ qui fait abstraction des facteurs d'influence ambiant (T, HR, P) sur la constante de réaction.

Les écarts relatifs entre les valeurs mesurées et la valeur attendue en tête de ligne sont plus ou moins importants selon la valeur des facteurs d'influence. Les essais ont été effectués à environ 23 °C, température interne du moyen mobile où étaient disposées les lignes testées.

Le coefficient donné dans la formule de calcul est donné à 25 °C

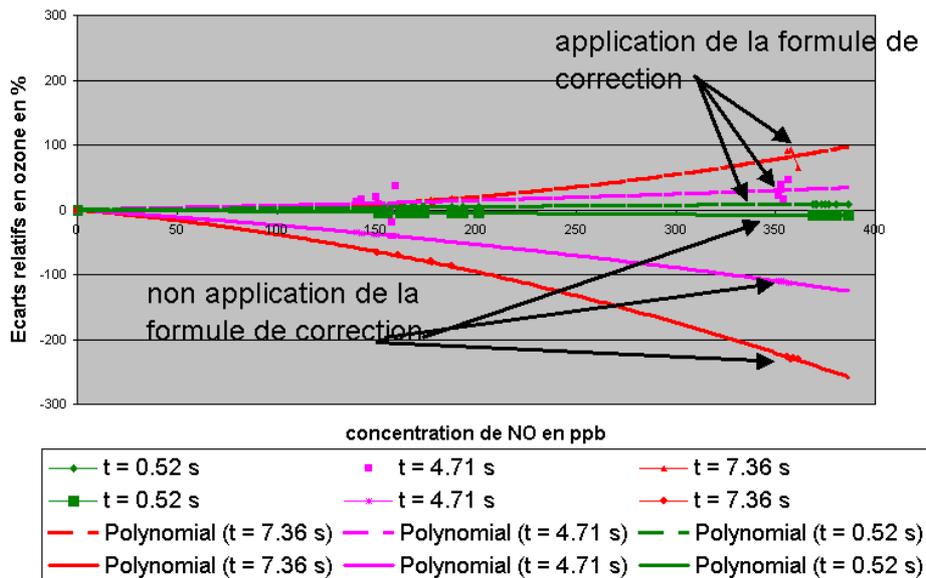
Examen des résultats en ozone et en NO ₂ --- Application ou non de l'ISO 13964												
* les concentrations d'O ₃ et de NO ₂ de référence ont été prises à partir des valeurs calculées pour les lignes courtes (0.52 s)												
temps de résidence dans la ligne (s)	concentration mesurée en NO (ppb)	Concentration mesurée en O ₃ dans la ligne courte (ppb)	Concentration d'O ₃ mesurée dans l'échantillon (ppb)	Ecart entre concentration d'O ₃ calculée et mesurée (ppb)	Ecart entre concentrations d'O ₃ calculées (ppb) *	Différence "O ₃ -NO" (ppb)	Concentration mesurée en la ligne courte (ppb)	Concentration mesurée dans la ligne d'échantillonnage (ppb)	Ecart entre NO ₂ mesuré et calculé (ppb) *	Concentration calculée en NO ₂ en tête de ligne (ppb)	Ecart O ₃ calculé O ₃ ligne en %	Ecart après correction en %
0.52	162.8	22.1	22.1	-0.85	0.00	-140.7	54	54	0.85	53.15	-4%	0%
7.36	150.5	22.1	15.2	-7.75	0.09	-135.3	54	57.5	4.35	47.50	-66%	10%
0.52	173.3	18.2	18.2	-0.74	0.00	-155.1	50.6	50.6	0.74	49.86	-4%	0%
7.36	160.6	18.2	12.2	-6.74	1.92	-148.4	50.6	56.7	6.84	48.04	-71%	10%
0.52	201.2	12.7	12.7	-0.60	0.00	-188.5	58.9	58.9	0.60	58.30	-5%	0%
7.36	188	12.7	8.4	-4.90	2.37	-179.6	58.9	62.3	4.00	55.03	-87%	18%
0.52	188	13.6	13.6	-0.60	0.00	-174.4	50	50	0.60	49.40	-4%	0%
7.36	178	13.6	8.9	-5.30	1.87	-169.1	50	55.8	6.40	48.63	-81%	13%
0.52	193	12.4	12.4	-0.56	0.00	-180.6	45	45	0.56	44.44	-4%	0%
7.36	177.5	12.4	8.3	-4.08	1.99	-169.2	45	46.4	1.96	39.75	-80%	15%
0.52	376.5	11.6	11.6	-1.08	0.00	-374.9	99.8	99.8	1.08	98.72	-9%	0%
7.36	361.3	11.6	6.3	-6.38	8.17	-355	99.8	103.2	4.48	88.65	-231%	64%
0.52	380.3	11.6	11.6	-1.06	0.00	-368.7	97.6	97.6	1.06	96.54	-8%	0%
7.36	359	11.6	7.1	-5.56	10.71	-351.9	97.6	101.6	5.06	85.32	-229%	85%
0.52	377	13.4	13.4	-1.22	0.00	-363.6	94.3	94.3	1.22	93.08	-8%	0%
7.36	358.1	13.4	8.5	-6.12	13.40	-349.6	94.3	100	6.92	80.48	-230%	92%
0.52	373	13.4	13.4	-1.20	0.00	-359.6	94.3	94.3	1.20	93.10	-8%	0%
7.36	355.7	13.4	8.5	-6.10	13.19	-347.2	93.5	95.9	2.80	76.60	-227%	90%
0.5	183.7	mojenne		-0.7	0.0		51.7		0.7		4%	0%
7.4	170.9	mojenne		-5.9	1.6		51.7		4.7		-77%	13%
0.5	379.2	mojenne		-1.1	0.0		96.5		1.1		-8%	0%
7.4	358.5	mojenne		-6.0	11.4		96.3		4.8		-229%	83%
0.52	370.3	12	13.07	-1.07	0.00	-358.3	91.8	91.8	1.07	90.73	-9%	9%
4.71	352.7	12	17.05	-4.97	3.98	-344.6	91.8	96.3	5.57	87.35	-110%	30%
0.52	370.6	12.5	13.62	-1.12	0.00	-358.1	89.6	89.6	1.12	88.48	-9%	9%
4.71	351.4	12.5	16.58	-5.72	2.96	-343.5	89.6	93.2	4.72	84.52	-110%	22%
0.52	368.7	12.3	13.39	-1.09	0.00	-356.4	87.9	87.9	1.09	86.81	-9%	9%
4.71	353.1	12.3	18.55	-4.59	5.16	-344.3	87.9	88.7	1.89	78.95	-111%	39%
0.52	374.7	16.1	17.55	-1.45	0.00	-358.6	85.4	85.4	1.45	83.95	-9%	9%
4.71	354	16.1	20.29	-7.95	2.74	-344.4	85.4	91.5	7.55	80.81	-111%	16%
0.52	375	14.7	16.03	-1.33	0.00	-360.3	86.7	86.7	1.33	85.37	-9%	9%
4.71	356.8	14.7	23.21	-5.13	7.18	-345.9	86.7	90.2	4.83	77.89	-113%	45%
0.52	153	22.6	23.41	-0.81	0.00	-130.4	45.7	45.7	0.81	44.89	-4%	4%
4.71	140	22.6	26.43	-3.81	3.01	-120.4	45.7	48	3.11	41.17	-35%	13%
0.52	155.2	21.8	22.60	-0.80	0.00	-133.4	45.9	45.9	0.80	45.10	-4%	4%
4.71	142.4	21.8	26.02	-3.40	3.42	-123.2	45.9	46.7	4.60	42.88	-36%	15%
0.52	163.8	18.4	19.11	-0.71	0.00	-145.4	49.5	49.5	0.71	48.79	-4%	4%
4.71	149.8	18.4	22.69	-2.61	3.58	-133.3	49.5	49.8	1.01	43.61	-38%	19%
0.52	162.3	22.9	23.77	-0.87	0.00	-139.4	45.2	45.2	0.87	44.33	-4%	4%
4.71	151	22.9	25.67	-5.17	1.89	-132.4	45.2	47.2	2.87	40.13	-38%	8%
0.52	169.2	22.1	22.98	-0.88	0.00	-147.1	45.2	45.2	0.88	44.32	-4%	4%
4.71	157.1	22.1	23.33	-6.28	0.35	-140.4	45.2	47.7	3.38	41.07	-40%	2%
0.52	167.7	21.2	22.04	-0.84	0.00	-146.5	41.4	41.4	0.84	40.56	-4%	4%
4.71	157.5	21.2	17.87	-9.24	4.17	-144.7	41.4	41.4	4.64	40.13	-40%	-19%
0.52	173.6	16.3	16.97	-0.67	0.00	-157.3	38.6	38.6	0.67	37.93	-4%	4%
4.71	159.4	16.3	23.16	-4.4	6.19	-142.9	38.6	41.9	3.97	35.24	-40%	37%
0.5	371.9	mojenne		-1.2	0.0		88.3		1.2		9%	9%
4.7	353.6	mojenne		-5.7	4.4		88.3		4.9		-111%	30%
0.5	163.5	mojenne		-0.8	0.0		44.5		0.8		4%	4%
4.7	151.0	mojenne		-4.4	2.0		44.5		3.4		-38%	11%

Le tableau suivant donne les écarts relatifs calculés en ozone avec ou sans application de la correction :

En abscisse nous avons porté les différentes concentrations de NO

En ordonné nous avons porté les différents écarts relatifs

Pertes en ozone en fonction de la concentration de NO selon trois temps de résidence



Courbes présentant les pertes relatives en ozone

3.1.5.1 EXAMEN DES RESULTATS DES ESSAIS

Les essais montrent une sous-estimation de la concentration d'O₃ d'autant plus élevée que le temps de résidence est élevé.

- La meilleure solution serait donc de limiter le temps de résidence. (Voir courbe des résultats relatifs ci-dessus). En effet à 0.52 sec les écarts sont pratiquement négligeables. L'utilisation de « manifolds » est à privilégier car ces systèmes d'échantillonnage permettent d'alimenter l'analyseur avec un temps de résidence très court.
- Au dessus de 5 secondes de temps de résidence : 7.36 secondes dans notre cas, le biais observé est très important. Nous observons un biais toujours négatif à environ - 200% à 350 ppb de NO.
- En dessous de 5 secondes de temps de résidence : à 4.71 secondes dans notre cas, les écarts relatifs des pertes en O₃ observés en ozone sont encore importants : -100 % d'écart à la concentration de 350 ppb de NO (cas d'une grande ville) et - 38 % à 150 ppb de NO.

Tableau synthétique des écartsMesurande O₃

Temps de résidence	Concentration en NO	Ozone sans correction écarts		Ozone avec correction écarts	
		Moyenne (ppb)	Moyenne (%)	Moyenne (ppb)	Moyenne (%)
0.52	183 à 379	-0.7 à -1.1	- 4.0 à - 9.0	0	- 4.0 à - 9.0
4.71	151 à 353	-4.4 à - 5.7	- 38 à - 111	+2.0 à +4.4	+11 à +30
7.36	171 à 358	- 5.9 à - 6.0	- 77 à -229	+2.0 à + 11.4	+13 à +83

Mesurande NO₂

Temps de résidence	Concentration en NO moyenne en ppb	Concentration en NO ₂ moyenne en ppb	NO ₂ sans correction écart moyenne en ppb	NO ₂ avec correction écart moyenne en ppb
0.52	183 à 379	51 à 96	+0.7 à +1.2	0.7 à 1.1
4.71	151 à 353	44.5 à 88.3	+ 3.4 à + 4.9	6.5 à 10.1
7.36	171 à 358	51 à 96	+ 4.7 à + 4.8	7.9 à 17.4

La correction en NO₂ calculée en valeur absolue selon la formule de la norme est trop forte. L'excès de correction croît avec le temps de résidence.

4. CONCLUSION

Les essais effectués en 2005 montraient la nécessité d'effectuer une correction des mesures d'O₃ en présence de NO.

Les essais réalisés en 2006 ont été effectués en utilisant le même appareil de NO_x équipé de sécheur et le même appareil d'ozone mesurant alternativement en amont et en aval et des lignes en téflon dont les temps de résidence sont différents. Ils montrent ainsi :

- Une diminution de la teneur en ozone et une augmentation de la teneur en NO₂ d'autant plus importante que le temps de résidence croît. En conséquence une correction s'impose
- La correction proposée par la norme ISO 13964 semble être un peu forte en valeur relative pour l'ozone. En effet, les calculs réalisés à 3 niveaux de temps de résidence conduisent à surestimer la valeur de la concentration réelle en tête de ligne. Toutefois, les écarts relatifs entre valeurs expérimentales et calculées sont nettement réduits après application du calcul correctif.
- Les valeurs des corrections effectuées sur le NO₂ découlent de celles effectuées de l'ozone. Si la correction O₃ est très forte alors la correction en NO₂ sera trop accentuée (dans nos conditions de température, pression et humidité).
- Les essais ont montré que même à 4.7 secondes, l'écart relatif de mesure est encore important et exige donc une correction.

Pour éviter de procéder à des corrections, il conviendrait d'utiliser des lignes plus courtes avec un diamètre interne minimum où d'utiliser des systèmes appelés « manifold » pour se rapprocher des 0.5 seconde.

La deuxième étape de l'étude (proposée en 2008) consistera à appliquer les résultats obtenus ici à des cas réels. Sur la base de concentrations en ozone et NO_x réellement mesurées par les AASQA sur différents sites, l'objectif finale est d'étudier l'amplitude du biais afin de définir dans quel cas la correction est nécessaire.