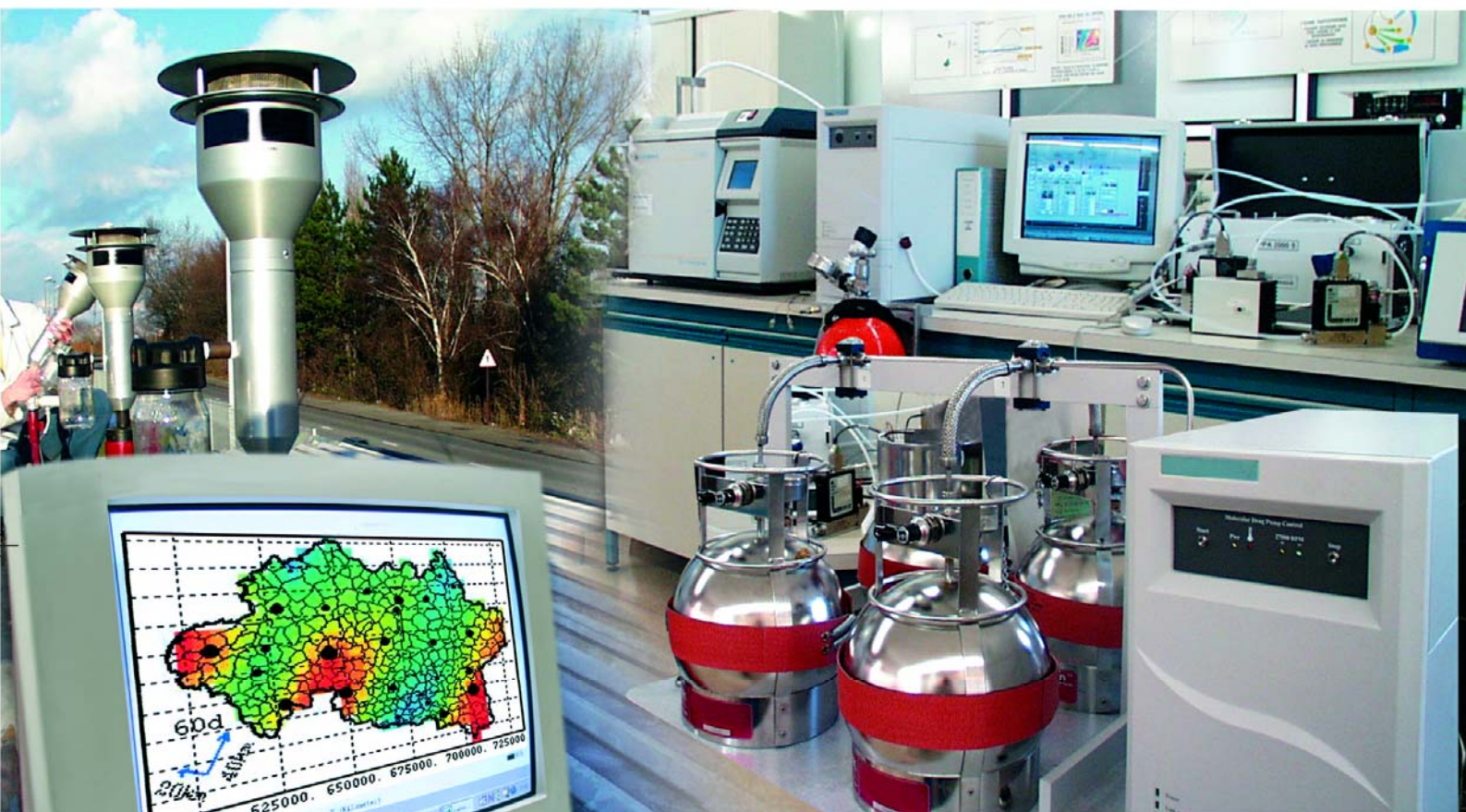




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Etudes métrologiques sur les appareils de mesure automatiques Rapport 3/4

Etude de l'influence de l'humidité sur la mesure d'ozone

Novembre 2005
Convention: 05000051

C. RAVENTOS



Etude de l'influence de l'humidité sur la mesure d'ozone

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Mesures des polluants réglementés Appareils de mesure automatiques

Convention 05000051

Financée par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques
(DPPR)

Novembre 2005

Personnes ayant participé à l'étude : M. DALLE – C. RAVENTOS – B. TRIART

Ce document comporte 16 pages (hors couverture et annexes).

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	C. RAVENTOS	J. POULLEAU	M.RAMEL
Qualité	Unité Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Unité Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Responsable LCSQA/INERIS Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIERES

1. RESUMÉ.....	2
2. INTRODUCTION	5
3. RAPPEL DES RESULTATS OBTENUS LORS DES ESSAIS DE 2003-2004.7	
3.1 Evaluations de 2003.....	7
3.2 Essais de 2004.....	7
3.3 Commentaires.....	9
4. RÉSULTATS DES ESSAIS REALISES EN 2005	10
4.1 Conditions d'essai et protocole du test de sensibilité a l'humidité	10
4.2 scrubbers testés.....	13
4.3 Résultats des essais	14
5. COMMENTAIRES.....	14
5.1 Principe du phénomène d'interférence.....	14
5.2 Conditions d'essai pour la deuxième série de tests en 2006.....	15
6. CONCLUSION.....	15
7. LISTE DES ANNEXES	17

1. RESUME

Les essais d'influence de l'humidité de l'échantillon sur la mesure d'ozone réalisés en 2003 lors de l'évaluation de 4 modèles d'appareils, et réalisés en 2004, ont montré la sensibilité des analyseurs d'ozone à ce facteur d'influence pour les appareils équipés d'un scrubber en oxyde de manganèse non chauffé. Il a été constaté que la sensibilité à l'humidité est liée à « l'état » du scrubber : si l'écart de mesure en présence de vapeur d'eau est négligeable avec un scrubber neuf, il peut devenir important (des écarts de -30 ppb ont été mesurés lors des essais) après un « certain » temps d'utilisation du scrubber.

Or les calibrages des analyseurs en station ne permettent pas de détecter cette influence de la vapeur d'eau et donc les erreurs attachées aux résultats lorsque l'analyseur est en mesure. En effet dans le cas d'un calibrage avec des gaz secs, la réponse de l'analyseur au gaz pour étalonnage n'est pas influencée même si l'analyseur est devenu sensible à l'humidité. Dans le cas d'un calibrage avec un générateur alimenté par de l'air ambiant humide, l'analyseur risque de donner des résultats différents d'un calibrage à l'autre si l'humidité de l'air varie, mais il n'est alors pas possible de faire la différence entre une dérive intrinsèque de l'analyseur et une dérive liée à la sensibilité de l'analyseur.

C'est pourquoi il a paru nécessaire de tester plusieurs scrubbers provenant d'analyseurs placés dans des stations de mesure, afin d'estimer la dérive moyenne de sensibilité à l'humidité au cours du temps, en fonction du vieillissement du scrubber. La périodicité de changement des scrubbers étant variable selon les AASQA et selon les modèles d'analyseurs d'ozone (il arrive même que le scrubber ne soit pas changé pendant plusieurs années, le constructeur ne préconisant pas de maintenance sur cet élément), il a été décidé de tester des scrubbers ayant différentes durées d'utilisation.

Pour ce faire, il a été prévu de récupérer des scrubbers d'analyseurs ayant différents temps d'utilisation auprès d'AASQA (échange avec des scrubbers neufs) pour les trois modèles d'analyseurs les plus utilisés en réseaux : O3 41M (analyseur Environnement SA), O3 42M (analyseur Environnement SA) et TEI 49C (analyseur Thermo Environmental). Les tests de sensibilité à l'humidité ont été effectués en équipant successivement un analyseur 49C et un analyseur O3 41M avec les différents scrubbers d'appareils TEI et d'appareils Environnement SA collectés.

NOTE L'analyseur 2000G (analyseur SERES) équipé d'un scrubber en laine d'argent chauffé n'est pas concerné par ce problème.

Deux séries d'essais ont été prévues :

- En 2005 : les travaux relatifs à l'harmonisation des contrôles métrologiques menés en 2004-2005 ont montré que quand le scrubber est changé, la maintenance est effectuée avec une périodicité soit de 6 mois, soit de 12 mois. Il a donc été décidé de commencer par évaluer en 2005, la sensibilité à l'humidité avec des scrubbers de 6 mois.
- En 2006 : la deuxième phase des essais, en 2006, consistera à évaluer cette sensibilité avec des scrubbers de 3 mois ou de 12 mois, selon que les résultats avec des scrubbers de 6 mois auront conduit majoritairement à des

écarts supérieurs à 10 ppb (correspondant au critère de performance imposé par la norme NF EN 14625 pour une humidité relative de 80 % à 20°C et 101,3 kPa), ou inférieurs à 10 ppb.

Le présent rapport intermédiaire présente les résultats des essais effectués en 2005.

NOTE Les résultats des essais en 2005 ne pourront être transmis qu'en janvier 2006 pour les raisons suivantes.

Il a été prévu de réaliser les essais avec des scrubbers fournis par des AASQA, c'est-à-dire des scrubbers dont l'utilisation est représentative des pratiques en réseau, et ayant « fonctionné » dans des conditions environnementales différentes tant du point de vue de la concentration en ozone, que de celle de l'humidité, et le cas échéant, dans des conditions variables d'influence du ou des paramètres conduisant à modifier « l'état » du scrubber et à rendre la mesure d'ozone sensible à l'humidité.

Ceci a conduit à composer avec les impératifs et pratiques des AASQA, à savoir :

- *Lorsque les scrubbers sont changés, c'est avec une périodicité de 6 mois ou de 12 mois, et pour toutes les AASQA, les changements de scrubbers sont effectués sensiblement aux mêmes époques : avant l'été entre mars et juin (l'été étant la période où les plus fortes concentrations en ozone sont mesurées), et dans le cas où le scrubber est changé tous les 6 mois, entre septembre et novembre. L'étude ayant été prévue dans la seconde tranche des travaux du LCSQA, les scrubbers de 6 mois récupérés sont ceux changés entre septembre et novembre. Les essais seront donc réalisés en décembre ; le présent rapport intermédiaire ne pourra être fourni avec les résultats d'essais que fin janvier.*
- *Dans le cas des analyseurs 49C de TEI, le constructeur ne préconise pas de périodicité de changement du scrubber dans le manuel de l'analyseur, mais propose un test pour vérifier l'efficacité du scrubber vis-à-vis de l'élimination de l'ozone. De ce fait, les AASQA utilisant ce type de matériel n'ont pas prévu de changer le scrubber régulièrement, hormis un réseau qui le change annuellement. Il n'a donc été possible de recueillir que 2 scrubbers d'analyseurs TEI, ceux du réseau qui les change annuellement, qui a accepté de les changer au bout de 6 mois. Il est à noter que le fait de raccourcir une périodicité de changement d'un élément conduit à un travail supplémentaire pour l'AASQA : outre le changement en lui-même, cela implique de faire un certain nombre de contrôles sur l'appareil avant sa remise en service (par exemple contrôle d'étanchéité, contrôle de la réponse de l'appareil par injection de gaz pour étalonnage). Il était prévu de tester 7 scrubbers de chaque type ; il a donc été recherché des AASQA acceptant de modifier leurs pratiques et de changer deux fois leur scrubber avec un intervalle de 6 mois pour disposer de 5 scrubbers supplémentaires. Ces scrubbers ne seront toutefois pas disponibles avant mai-juin 2006 et leurs résultats seront associés à ceux de 2006.*

Pour la suite de l'étude c'est-à-dire les essais qui seront réalisés en 2006, les mêmes difficultés se poseront pour disposer des scrubbers nécessaires à l'étude. Si ce sont des scrubbers de 3 mois qui sont testés, cela impliquera que des

AASQA modifient leurs plannings de maintenance. Si ce sont des scrubbers de 12 mois qui sont testés, cela conduira pour les analyseurs TEI à réaliser les tests probablement en novembre-décembre, en ayant là aussi demandé à des réseaux de modifier leurs pratiques.

2. INTRODUCTION

Lors des essais d'influence de l'humidité de l'échantillon sur la mesure d'ozone réalisés en 2004, les premiers constats de 2003 (lors de l'évaluation de 4 modèles d'appareils d'ozone), à savoir une sensibilité des analyseurs à ce facteur d'influence, ont été confirmés. Les analyseurs équipés d'un scrubber en oxyde de manganèse non chauffé ont une sensibilité à l'humidité liée à « l'état » du scrubber : si l'écart de mesure en présence de vapeur d'eau est négligeable avec un scrubber neuf, il peut devenir important (des écarts de -30 ppb ont été mesurés lors des essais) après un « certain » temps d'utilisation du scrubber.

Or les calibrages des analyseurs en station, souvent effectués avec des gaz secs, ne permettent pas de détecter cette influence de la vapeur d'eau et donc les erreurs attachées aux résultats lorsque l'analyseur est en mesure.

Il a donc paru nécessaire de tester des scrubbers afin d'estimer la dérive de sensibilité à l'humidité au cours du temps, en fonction du vieillissement du scrubber, et ceci avec des scrubbers ayant différentes durées d'utilisation car la périodicité de changement des scrubbers est variable selon les AASQA et selon les modèles d'analyseurs d'ozone (il arrive même que le scrubber ne soit pas changé pendant plusieurs années, le constructeur ne préconisant pas de maintenance sur cet élément).

Pour ce faire, il a été prévu de récupérer des scrubbers d'analyseurs ayant différents temps d'utilisation auprès d'AASQA (échange avec des scrubbers neufs) pour les trois modèles d'analyseurs les plus utilisés en réseaux : O3 41M (analyseur Environnement SA), O3 42M (analyseur Environnement SA) et TEI 49C (analyseur Thermo Environmental). Les tests de sensibilité à l'humidité ont été effectués en équipant successivement un analyseur 49C et un analyseur O3 41M avec les différents scrubbers d'appareils TEI et d'appareils Environnement SA collectés.

NOTE L'analyseur 2000G (analyseur SERES) équipé d'un scrubber en laine d'argent chauffé n'est pas concerné par ce problème

Deux séries d'essais ont été prévues :

- En 2005 : les travaux relatifs à l'harmonisation des contrôles métrologiques menés en 2004-2005 ont montré que quand le scrubber est changé, la maintenance est effectuée avec une périodicité soit de 6 mois, soit de 12 mois. Il a donc été décidé de commencer par évaluer en 2005, la sensibilité à l'humidité avec des scrubbers de 6 mois.
- En 2006 : la deuxième phase des essais, en 2006, consistera à évaluer cette sensibilité avec des scrubbers de 3 mois ou de 12 mois, selon que les résultats avec des scrubbers de 6 mois auront conduit majoritairement à des écarts supérieurs à 10 ppb (correspondant au critère de performance imposé par la norme NF EN 14625 pour une humidité relative de 80 % à 20°C et 101,3 kPa), ou inférieurs à 10 ppb.

Le présent rapport intermédiaire présente les résultats des essais effectués en 2005.

3. RAPPEL DES RESULTATS OBTENUS LORS DES ESSAIS DE 2003-2004

3.1 EVALUATIONS DE 2003

Le test d'influence de l'humidité réalisé dans le cadre de l'évaluation de quatre modèles d'analyseurs avait conduit aux résultats donnés dans le tableau 1.

Ces résultats n'avaient pas été publiés, le protocole ayant été remis en cause ; d'où en 2004 une étude visant à définir un protocole plus précis que celui donné dans les normes ; ce nouveau protocole a conduit notamment à réaliser avant de prendre en compte les mesures, une phase de conditionnement de l'analyseur en lui injectant de l'air humide. Cette modification de protocole a permis de confirmer les résultats de 2003, lors des essais de 2004 dont les résultats sont présentés en 3.2.

Tableau 1 : résultats du test d'influence de l'humidité de l'échantillon

	Concentration en O ₃	O3 42M	TEI 49C	API 400E	OZ 2000G
Effet de la vapeur d'eau pour Hr=80% (20°C, 101,3 kPa)	0	-11 ppb	-17 ppb	-3 ppb	24 ppb
	120 ppb	-20 ppb	-22 ppb	-3 ppb	28 ppb
Effet de la vapeur d'eau pour Hr=50% (20°C, 101,3 kPa)	0	-4 ppb	-4 ppb	1 ppb	7 ppb
	120 ppb	-7 ppb	-8 ppb	-1 ppb	7 ppb

Lors de ces essais, il a été noté que :

- un analyseur respectait le critère d'interférence ($|\text{écart}| < 10$ ppb), avec une sous-estimation du résultat ; mais son scrubber avait été changé avant l'essai ;
- les trois autres appareils ne respectaient pas le critère, 2 sous-estimant les concentrations et l'un sur-estimant la concentration.

Les trois appareils sous-estimant le résultat étaient équipés d'un scrubber non chauffé fonctionnant avec de l'oxyde de manganèse et l'analyseur sur-estimant le résultat était équipé d'un scrubber chauffé fonctionnant avec de la laine d'argent.

3.2 ESSAIS DE 2004

Les essais 2004 ont été réalisés avec 2 analyseurs de chaque modèle ayant fait l'objet de l'évaluation en 2003, soit 8 analyseurs au total. Mais seulement 4 appareils pouvaient être testés simultanément à chaque essai, le débit de mélange de gaz généré étant limité par le débit du générateur d'ozone.

Il a été choisi, pour les différents essais, des combinaisons de 4 appareils en fonction des résultats obtenus et des changements de pièce sur les appareils au cours de la série d'essais. Ces changements de pièce ont consisté :

- Pour les modèles correspondant aux modèles équipés d'un scrubber avec de l'oxyde de manganèse, c'est-à-dire les modèles A, B et C : changement du scrubber ;

- Pour le modèle D correspondant au modèle équipé d'un scrubber chauffé avec de la laine d'argent : changement de la cuve de mesure ;
Le fabricant qui avait identifié que la sensibilité de l'analyseur à l'humidité était liée à la qualité de la cuve de mesure a changé cet élément avant le début de la série d'essais : cuve remplacée par une cuve en verre borosilicaté « désactivée » : traitement chimique et thermique du verre pour qu'il ne présente plus d'aspérité.

Le tableau 2 récapitule les coefficients de sensibilités $X_{H_2O,z}$ et $X_{H_2O,120}$ déterminés respectivement à 0 et 120 ppb d'ozone et pour une humidité relative de 80% à 20°C et 101,3 kPa (coefficients exprimés en ppb d'O₃). Il est également noté à quel moment ont eu lieu les changements de scrubber ou cuve de mesure.

Tableau 2 : Récapitulatif des coefficients de sensibilité

	Date	A1	A2	B1	B2	C1	C2	D1	D2
Essai 1	03/03							Cuves de mesure neuves	
$X_{H_2O,z}$				-18,9				7,1	2,2
$X_{H_2O,120}$				-32,0				5,5	0,1
Essai 2	05/03	Scrubber neuf							
$X_{H_2O,z}$		-4,8	-17,0					7,5	3,3
$X_{H_2O,120}$		-5,5	-16,4					8,6	4,0
Essai 3	08/03								
$X_{H_2O,z}$			-15,2	-17,5		-	-		
$X_{H_2O,120}$			-19,2	-23,6		-50,6	-32,1		
Essai 4	16/03					Scrubber neuf			
$X_{H_2O,z}$			-15,4			0,3	-23,7	3,0	
$X_{H_2O,120}$			-16,1			-2,1	-26,1	1,6	
Essai 5	30/03								
$X_{H_2O,z}$		-10,1		-20,1		-4,1		3,4	
$X_{H_2O,120}$		-13,4		-27,6		-4,5		-2,5	
Essai 6	31/03								
$X_{H_2O,z}$		-7,5		-14,8		-2,0		5,4	
$X_{H_2O,120}$		-10,3		-22,4		-2,5		-1,4	
Essai 8	06/04	Scrubbers changés		Scrubber changé					
$X_{H_2O,z}$		-0,4	-0,6	-1,4	-18,0				
$X_{H_2O,120}$		-2,6	-3,8	-3,2	-31,1				
Essai 10	13/04								
$X_{H_2O,z}$		-2,8		-4,1		-4,2		2,4	
$X_{H_2O,120}$		-3,8		-6,6		-4,8		-4,1	
Essai 11	14/04								
$X_{H_2O,z}$		-2,3		-3,5		-3,3		4,1	
$X_{H_2O,120}$		-3,5		-5,6		-3,1		-3,3	
Essai 12	15/04								
$X_{H_2O,z}$		-3,2		-3,9		-3,2		3,8	
$X_{H_2O,120}$		-4,4		-6,1		-3,3		-5,5	

Les résultats en gras et italique sont ceux ne respectant pas le critère de performance de 10 ppb fixé dans la norme NF EN 14625.

Pour l'analyseur D équipé d'un scrubber en laine d'argent chauffé, le changement de cuve des appareils a diminué de manière significative la sensibilité à l'humidité et permis d'obtenir des coefficients de sensibilité respectant le critère de 10 ppb. Pour ce type d'appareil, la qualité de la cuve de mesure a donc un effet déterminant sur la sensibilité à l'humidité du gaz mesuré.

Pour les 3 autres modèles A, B et C, équipés d'un scrubber en oxyde de manganèse non chauffé, lorsque l'appareil est équipé d'un scrubber neuf, il est conforme au critère de performance. L'état du scrubber a donc un rôle essentiel sur l'influence de l'humidité du gaz analysé.

3.3 COMMENTAIRES

Les essais réalisés en 2003 et en 2004 ont donc montré, pour les analyseurs équipés de scrubbers en oxyde de manganèse non chauffés que la sensibilité à l'humidité est liée au scrubber et à son « état » : pas d'influence lorsque le scrubber est neuf, influence marquée après un certain temps d'utilisation des scrubbers.

Cette dérive de sensibilité de l'analyseur à l'humidité de l'échantillon est difficile voire impossible à détecter en station, sauf à présumer des résultats de mesure comme aberrants lors de périodes de forte humidité, ou de disposer de deux appareils en parallèle ne donnant pas les mêmes résultats.

Les calibrages des analyseurs en station ne permettent pas de détecter cette influence de la vapeur d'eau et donc les erreurs attachées aux résultats lorsque l'analyseur est en mesure. En effet dans le cas d'un calibrage avec des gaz secs, la réponse de l'analyseur au gaz pour étalonnage n'est pas influencée même si l'analyseur est devenu sensible à l'humidité. Dans le cas d'un calibrage avec un générateur alimenté par de l'air ambiant humide, l'analyseur risque de donner des résultats différents d'un calibrage à l'autre si l'humidité de l'air alimentant le générateur varie, mais il n'est alors pas possible de faire la différence entre une dérive intrinsèque de l'analyseur et une dérive liée à la sensibilité de l'analyseur. Pour détecter la dérive de sensibilité à l'humidité il faudrait que l'humidité de l'air alimentant le générateur soit constante.

En ce qui concerne l'erreur de mesure et l'incertitude associée à la sensibilité à l'humidité, elles évoluent avec l'âge du scrubber et sont d'autant plus grandes que l'écart d'humidité des gaz pour étalonnage et du gaz échantillonné lorsque l'analyseur est en mesure est grand. L'utilisation d'un générateur alimenté par de l'air humide peut atténuer l'erreur, à condition que cette humidité soit maîtrisée c'est-à-dire constante et connue.

Les préconisations des constructeurs données dans les manuels d'utilisation des analyseurs en ce qui concerne le changement du scrubber sont variables d'un modèle à l'autre : pour l'O3 41M, le fabricant préconise un changement tous les 12 mois ; pour l'O3 42M un changement tous les 6 à 12 mois ; pour le 49C il n'est pas donné de fréquence de changement du scrubber mais il est proposé un protocole de test pour vérifier l'efficacité d'élimination de l'ozone par le scrubber. Il est à noter que la maintenance proposée dans les manuels a pour objectif de garantir l'efficacité du scrubber vis-à-vis de l'élimination de l'ozone, correspondant au rôle

de cet élément, et non pas de prévenir la dérive de sensibilité à l'humidité. L'enquête menée auprès des AASQA dans le cadre de l'étude relative à l'harmonisation des contrôles métrologiques a montré que les scrubbers d'analyseurs O3 41M et O3 42M étaient changés tous les 6 ou 12 mois et que pour les analyseurs 49C, il n'était pas fixé de périodicité sauf pour une AASQA qui change l'élément annuellement.

Quelle que soit la méthode de calibrage adoptée, en air sec ou humide, et quelles que soient les recommandations des fabricants, il s'avère nécessaire de déterminer la fréquence avec laquelle le scrubber devrait être changé pour que l'écart et l'incertitude restent compatibles avec les exigences normatives en ce qui concerne la valeur de l'écart (le critère de performance est fixé à 10 ppb) et avec l'exigence réglementaire en ce qui concerne l'incertitude au niveau du seuil d'alerte horaire.

4. RESULTATS DES ESSAIS REALISES EN 2005

4.1 CONDITIONS D'ESSAI ET PROTOCOLE DU TEST DE SENSIBILITE A L'HUMIDITE

Principe du test de sensibilité à un interférent :

Le test consiste à comparer la réponse de l'analyseur, dans des conditions stables d'environnement et de concentration en mesurande, sans et en présence de l'interférent.

Description du banc d'essais

Le banc d'essais 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 ;
- Un dispositif de génération de gaz 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 particulaires jusqu'à une granulométrie de 0,01 µm (générateur de marque Whatman).

L'air zéro alimente le générateur d'ozone et remplace l'air humide lors de la phase de test sans interférent.

- Un dispositif de génération d'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 ;
- Un dispositif de génération de l'humidité
Une ampoule contenant une lame d'eau est placée dans un bain thermostaté est balayé par de l'air. Le mélange air humide - ozone sec s'effectue dans une ampoule chauffée pour éviter toute condensation, puis le mélange est injecté dans le manifold.

- Un manifold en verre au niveau duquel arrivent les mélanges de gaz générés ;

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 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.

Un schéma du banc d'essai est donné en annexe 1.

Les réglages et stabilité des conditions d'environnement pendant les essais sont les suivantes :

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
Température de l'air environnant	Entre 20 °C et 23 °C ; stabilité : ± 2 °C
Tension électrique d'alimentation	230 V \pm 5V ; stabilité à 1 %
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

Protocole d'essai

Le manque de précision du mode opératoire du test de sensibilité à l'humidité de l'échantillon défini dans la norme NF EN 14625, pouvant conduire à différentes mises en œuvre de l'essai, non nécessairement représentatives des conditions réelles d'utilisation des appareils en station, il a été proposé en 2004 de définir un protocole de test plus précis, dont la mise en œuvre ne puisse pas conduire à différentes interprétations et soit plus représentative des conditions d'environnement auxquelles sont soumis les analyseurs. (cf rapport LCSQA-INERIS de novembre 2004 « Test d'influence de l'humidité sur la mesure d'ozone – mise au point de la procédure d'essai »)..

Les essais ont été réalisés conformément à ce protocole, aux niveaux de concentration 0 et 120 ppb (seuil d'alerte horaire pour l'ozone) selon les étapes suivantes :

- Etape 1 : conditionnement de l'analyseur avec un mélange gazeux d'humidité relative 80% (à 20°C et 101,3 kPa).

Après ajustage de l'analyseur au zéro et en sensibilité, un mélange du mesurande à une concentration non nulle et d'humidité relative 80% est introduit dans l'analyseur afin de permettre une mise en équilibre du circuit fluide de l'analyseur.

Durée de la phase de conditionnement : 8h ou moins si l'indication de l'appareil montre que la réponse est stable ; pour les analyseurs d'ozone, une période de 4 h s'est révélée suffisante lors des essais réalisés en 2004.

- Etape 2 : mesurage en air sec aux niveaux 0 et 120 ppb en ozone (injections de 1/2h pour chaque niveau de concentration).

La température de rosée du mélange gazeux injectée doit être comprise entre -20°C et -40°C .

Pour chacune des deux phases d'injection (au niveau 0 et au 120 ppb), une moyenne des concentrations mesurées au cours des 10 dernières minutes est calculée.

Soit $\overline{Y}_{s,z}$ et $\overline{Y}_{s,120}$ les concentrations moyennes calculées respectivement au niveau 0 et au niveau 120 ppb d'ozone.

L'étape 2 permet de disposer du résultat de mesure en absence d'interfèrent, et de prendre en compte l'influence éventuelle de paramètres autres que l'interfèrent visé dans l'essai.

- Etape 3 : mesurages avec le mélange gazeux humide.

Un mélange du mesurande à la concentration 120 ppb en mesurande et d'humidité relative 80% (à 20°C et 101,3 kPa) est introduit dans l'analyseur pendant 4h, puis la concentration en O_3 passe à 0 ppb pendant 1/2 h.

Pour chacune des deux phases d'injection (aux niveaux 0 et 120 ppb en O_3), une moyenne des concentrations mesurées sur les 10 dernières minutes est calculée. La période de 10 minutes prise en compte doit correspondre à une période de stabilité de la réponse de l'analyseur vis à vis du mesurande et de l'humidité générée.

Soit $\overline{Y}_{h,z}$ et $\overline{Y}_{h,120}$ les concentrations moyennes calculées respectivement au niveau 0 et au niveau 120 ppb d'ozone.

- Etape 4 : mesurage en air sec au niveau 0 et à la concentration 120 ppb d' O_3 , afin de prendre en compte une dérive éventuelle de l'analyseur (injections de 1/2h pour chaque niveau de concentration)..

La température de rosée du mélange gazeux injectée doit être comprise entre -20°C et -40°C .

Pour chacune des deux phases d'injection (aux niveaux 0 et 120 ppb en O_3), une moyenne des concentrations mesurées au cours des 10 dernières minutes est calculée. Soit $\overline{Y}'_{s,z}$ et $\overline{Y}'_{s,120}$ les concentrations moyennes.

Le chromatogramme de l'essai est donné en annexe 2.

Calcul des facteurs de sensibilité à l'humidité :

- Au niveau 0 ppb d'ozone :

$X_{H_2O,z} = \overline{Y_{h,z}} - \frac{\overline{Y_{s,z}} + \overline{Y'_{s,z}}}{2}$ en ppb d'O₃ pour une humidité relative de 80% (à 20°C et 101,3 kPa).

- Au niveau 120 ppb d'ozone :

$X_{H_2O,120} = \overline{Y_{h,120}} - \frac{\overline{Y_{s,120}} + \overline{Y'_{s,120}}}{2}$ en ppb d'O₃ pour une humidité relative de 80%

4.2 SCRUBBERS TESTES

Les essais ont été réalisés avec des scrubbers « usagés » fournis par des AASQA (en échange de scrubbers neufs), c'est-à-dire des scrubbers dont l'utilisation est représentative des pratiques en réseau, et ayant « fonctionné » dans des conditions environnementales différentes tant du point de vue de la concentration en ozone, que de celle de l'humidité, et le cas échéant, dans des conditions variables d'influence du ou des paramètres conduisant à modifier « l'état » du scrubber et à rendre la mesure d'ozone sensible à l'humidité.

Il avait été prévu de tester 7 scrubbers de chaque type : d'analyseurs 49C TEI, d'analyseurs O3 41M et d'analyseurs O3 42M.

Dans le cas des analyseurs 49C de TEI, le constructeur ne préconise pas de périodicité de changement du scrubber dans le manuel de l'analyseur, mais propose un test pour vérifier l'efficacité du scrubber vis-à-vis de l'élimination de l'ozone. De ce fait, les AASQA utilisant ce type de matériel n'ont pas prévu de changer le scrubber régulièrement, hormis un réseau qui le change annuellement. Il a donc été possible de collecter uniquement 2 scrubbers d'analyseurs TEI : ceux du réseau qui les change annuellement, qui a accepté de les changer au bout de 6 mois. Il a donc été recherché des AASQA acceptant de modifier leurs pratiques et de changer deux fois leur scrubber avec un intervalle de 6 mois pour disposer de 5 scrubbers supplémentaires. Ces scrubbers ne seront toutefois pas disponibles avant mai-juin 2006 et leurs résultats seront associés à ceux de 2006.

Les provenances des scrubbers testés sont les suivantes :

- Scrubbers d'analyseurs O3 41M - Environnement SA :
 - 4 scrubbers fournis par AIRPARIF
 - 2 scrubbers fournis par Air Languedoc Roussillon
 - 1 scrubber fourni par l'ASPA
- Scrubbers d'analyseurs O3 42M - Environnement SA
 - 3 scrubbers fournis par AIRPARIF
 - 2 scrubbers fournis par Air Languedoc Roussillon
 - 1 scrubber fourni par l'ASPA
 - 2 scrubbers fournis par AAPS
- Scrubbers d'analyseurs 49C – Thermo Environmental
 - 2 scrubbers fournis par AAPS
 - 2 scrubbers seront fournis par ORAMIP en 2006

- 3 scrubbers seront fournis par AIRLOR en 2006

Pour tester les scrubbers, ceux-ci ont été placés successivement dans deux analyseurs : un analyseur O3 41M pour les scrubbers d'O3 41M et de O3 42M, et un analyseur 49C pour les scrubbers de 49C.

Au préalable, un test de sensibilité à l'humidité avec un scrubber neuf a été mis en œuvre pour chaque analyseur afin de s'assurer qu'en cas d'écart lors des essais avec les scrubbers de 6 mois, cet écart est bien imputable au scrubber testé.

4.3 RESULTATS DES ESSAIS

5. COMMENTAIRES

5.1 PRINCIPE DU PHENOMENE D'INTERFERENCE

Le fonctionnement des analyseurs à absorption UV est basé sur un dispositif à deux canaux de circulation de l'échantillon et une ou deux chambres de mesure et :

- l'un des canaux laisse passer l'échantillon directement jusqu'à la cellule de mesure,
- l'autre voie fait passer l'échantillon par un scrubber qui détruit l'ozone, avant transfert jusqu'à la cellule de mesure ; cette voie donne donc un signal « zéro » vis à vis de la concentration en O₃.

Au niveau de la cellule de mesure, le rayonnement UV émis par une lampe à mercure à une longueur d'onde de 254 nm, est absorbé par les molécules d'O₃.

La différence entre les 2 signaux obtenus par passage dans l'un et l'autre canal, est proportionnelle à la concentration en O₃ de l'air.

Deux conditions sont nécessaires pour qu'un composé soit un interférent :

- 1^{ière} condition : soit qu'il présente une absorption à 254 nm, soit que sa présence diminue le rayonnement reçu par le détecteur (ainsi, la présence de particules ou d'aérosols peut conduire à une diffraction du rayonnement dans la chambre de mesure, qui arrive de façon moins intense sur le détecteur)
- et que sa concentration ne soit pas la même au niveau des 2 canaux de l'analyseur, c'est à dire :
 - soit qu'il soit détruit ou retenu par le scrubber
 - soit que le passage par le scrubber conduise à la formation de cet interférent sur ce canal.

L'interférence de l'humidité de l'échantillon sur la mesure d'ozone est négative, même au niveau zéro en ozone. Cela signifie que l'analyseur mesure une

atténuation du signal supérieure sur le canal faisant passer l'échantillon par le scrubber à celle sur le canal laissant passer l'échantillon directement dans la cellule de mesure. Cela laisse supposer qu'un composé absorbant à 254 nm ou dont la présence diminue le rayonnement reçu par le détecteur se forme au niveau du scrubber.

Il pourrait s'agir d'un composé formé en présence d'eau au niveau du scrubber lorsque les propriétés de celui-ci sont modifiées après un « certain » temps de fonctionnement. Les questions qui se posent alors sont la nature de la modification des propriétés du scrubber, son origine, et la nature du composé interférent qui se forme.

Une autre possibilité est que les modifications des propriétés du scrubber favorisent la formation d'aérosols d'eau en aval du scrubber, aérosol qui atténuerait davantage le signal de mesure que lorsque l'échantillon passe directement dans la cellule de mesure.

5.2 CONDITIONS D'ESSAI POUR LA DEUXIEME SERIE DE TESTS EN 2006

6. CONCLUSION

Compte tenu :

- de la sensibilité des analyseurs d'ozone équipés d'un scrubber en oxyde de manganèse non chauffé à l'humidité de l'air échantillonné,
- de l'évolution de cette sensibilité avec l'âge du scrubber (pas d'influence lorsque le scrubber est neuf, puis écarts de mesures significatifs après un certain temps de fonctionnement),
- de la non détection de cette sensibilité lors d'un calibrage d'analyseur,
- des différences de pratique des AASQA en matière de périodicité de changement du scrubber et des préconisations différentes des fabricants en fonction du modèle d'analyseur (ces préconisations ayant pour but de garantir l'efficacité du scrubber vis-à-vis de l'élimination d'ozone et non pas vis-à-vis de la sensibilité à l'humidité)

il a paru nécessaire de tester des analyseurs équipés de scrubbers d'âge différents afin d'évaluer la dérive de sensibilité à l'humidité au cours du temps, en fonction du vieillissement du scrubber.

L'objectif est de permettre aux utilisateurs d'estimer si une correction des écarts de réponse éventuels est nécessaire, et de donner des recommandations en terme de fréquence avec laquelle les scrubbers doivent être changés pour respecter le critère de sensibilité à l'humidité donné dans la norme EN 14625 (sensibilité < 10 ppb à 80 % d'humidité relative).

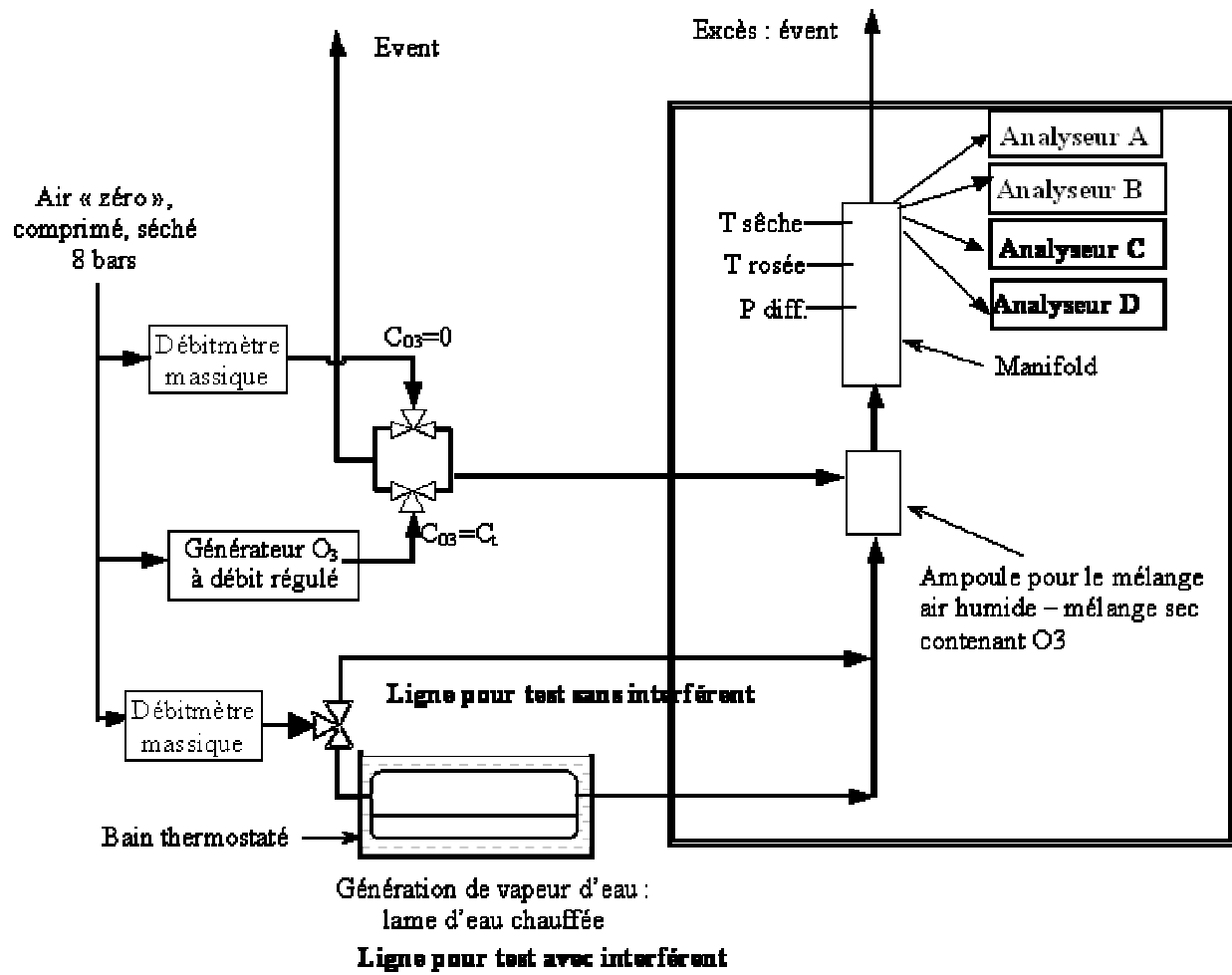
Deux séries d'essais ont été prévues :

- En 2005 : les travaux relatifs à l'harmonisation des contrôles métrologiques menés en 2004-2005 ont montré que quand le scrubber est changé, la maintenance est effectuée avec une périodicité soit de 6 mois, soit de 12 mois. Il a donc été décidé de commencer par évaluer en 2005, la sensibilité à l'humidité avec des scrubbers de 6 mois.
- En 2006 : la deuxième phase des essais, en 2006, consistera à évaluer cette sensibilité avec des scrubbers de **XX** mois, puisque les résultats avec des scrubbers de 6 mois ont conduit majoritairement à des écarts **supérieurs/inférieurs** à 10 ppb, correspondant au critère de performance imposé par la norme NF EN 14625 pour une humidité relative de 80 % à 20°C et 101,3 kPa.

7. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Schéma du banc d'essais	1
Annexe 2	Chromatogramme du test d'influence de l'humidité	1
Annexe 3		
Annexe 4		
Annexe 5		

ANNEXE 1
Schéma du banc d'essais



ANNEXE 2

Chronogramme du test d'influence de l'humidité

