



INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES

Réception des analyseurs par les AASQA

Bilan et proposition de protocoles

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

Convention 31/2001

Y. GODET

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

Juin 2003

Réception des analyseurs par les AASQA

Bilan et proposition de protocoles

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

Convention 31/2001

Juin 2003

YVES.GODET

Ce document comporte 18 pages (hors couverture et annexes).

Pour la mission et la désignation des Responsables, voir [PR-0017-AB](#) (en vigueur au 15/10/03 19:17).

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Yves Godet	Rémi PERRET	Martine RAMEL
Qualité	Ingénieur Unité Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Responsable Unité Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Responsable LCSQA/INERIS Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIERES

1. RESUME - CONCLUSION	3
2. INTRODUCTION	4
3. BILAN DES TESTS DE RÉCEPTION RÉALISÉS DANS LES AASQA.....	4
4. PROPOSITION DE NOUVEAUX PROTOCOLES DE TESTS.....	7
4.1 Vérifications générales.....	7
4.2 Temps de réponse.....	8
4.3 Dérive à court terme.....	9
4.4 Ecart de linéarité (appelé aussi défaut de justesse)	10
4.5 Etude de la répétabilité.....	12
4.6 Interférences pour l'analyseur de SO ₂	13
4.7 Rendement du four de conversion des analyseurs de NO _x	14
5. DÉFINITIONS ET TERMINOLOGIE.....	15
6. RÉFÉRENCES	17
7. LISTE DES ANNEXES	18

1. RESUME - CONCLUSION

Un certain nombre d'Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air pratiquent depuis plusieurs années, selon leurs besoins, des tests de réception des analyseurs de gaz, avant leur installation en station de mesure. Ces essais sont, le plus souvent, assurés par les laboratoires de métrologie de niveau 2 de la chaîne nationale d'étalonnage (niveau inter-régional).

Suite au protocole de réception rédigé par l'INERIS, en 1999 (réf. 015/99 du 25/09/1999), il a été proposé, en 2002, de faire un bilan de ces tests effectués au sein des AASQA, en lien avec les nouveaux textes réglementaires en cours d'achèvement au CEN (TC 264 WG12 et 13) concernant SO₂, NO/NO₂, CO, O₃, et benzène.

Le présent rapport ne concerne que les tests effectués sur les appareils neufs (ou revenant de chez les constructeurs), réceptionnés par les AASQA avant leur installation en station de mesure. Ces essais doivent permettre de s'assurer du bon fonctionnement de l'appareil livré, avant sa mise en service, en vérifiant quelques critères de performance métrologique.

A partir de ces premiers éléments de bilan sur ce qui est fait actuellement, il conviendra de mener une réflexion plus générale au niveau national afin de définir les tests minimum à préconiser dans le cadre d'une opération de réception et d'harmoniser les pratiques pour répondre au mieux aux besoins en terme d'objectifs de qualité des données.

Par ailleurs, nos différents contacts avec les AASQA concernées ont montré une demande forte de faire évoluer le protocole existant. Nous avons, donc proposé des modes opératoires de l'ensemble des tests susceptibles d'être réalisés au sein des AASQA, pour vérifier les bonnes caractéristiques métrologiques des analyseurs, selon les projets de normes en cours d'élaboration au CEN/TC 264/WG12-13. Certains laboratoires interrégionaux de métrologie se proposent de modifier, dès maintenant, leur méthode actuelle de qualification des analyseurs en se basant sur la présente proposition de protocole qui permet un gain significatif d'unité d'œuvre.

Cependant, tous ces tests ne sont pas indispensables dans le cadre d'une stricte procédure de réception, et ne peuvent pas être réalisés dans toutes les AASQA. Ces recommandations techniques ne préjugent donc en rien du résultat des réflexions plus générales qui doivent être conduites pour l'ensemble des AASQA, afin de définir, en commun, les essais à effectuer de façon systématique, compte tenu des différentes contraintes qu'ils représentent, tant sur le plan des moyens humains que sur le plan des investissements nécessaires. L'opportunité des essais de linéarité ou l'étude des interférents mériteront tout particulièrement d'être discutés après le vote définitif des normes en cours de finalisation.

2. INTRODUCTION

Un certain nombre d'Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air pratiquent depuis plusieurs années, selon leurs besoins, des tests de réception des analyseurs de gaz, avant leur installation en station de mesure. Ces essais sont, le plus souvent, assurés par les laboratoires de métrologie de niveau 2 de la chaîne nationale d'étalonnage (niveau inter-régional).

Dans ce cadre, un protocole de réception avait été rédigé par l'INERIS, en 1999 (réf. 015/99 du 25/09/1999), en s'appuyant notamment sur la norme X20-300.

A la demande du MEDD et de l'ADEME, il a été proposé, en 2002, de faire un bilan de ces tests de réception effectués au sein des AASQA, en lien avec les nouveaux textes réglementaires en cours d'achèvement au CEN (TC 264 WG12 et 13) concernant SO₂, NO/NO₂, CO, O₃, et benzène.

Il convient de rappeler que ces projets de normes, actuellement soumis à enquête dans les états membres, prévoient la détermination des caractéristiques de performance des analyseurs d'une part lors d'essais d'évaluation complets au laboratoire et sur site sur des appareils « de type », et d'autre part lors de la mise en œuvre par les utilisateurs de chaque appareil. C'est l'ensemble de ces essais qui contribuent à déterminer l'incertitude globale de la mesure, imposée dans les Directives citées en référence.

A ce titre, les caractéristiques des instruments de mesure de la qualité de l'air sont, depuis 2002, évaluées à l'INERIS suivant ces projets de normes CEN.

Dans ce cadre, les essais de réception doivent permettre de s'assurer du bon fonctionnement de l'appareil livré, avant sa mise en service en station de mesure, en vérifiant quelques critères de performance métrologique. Il apparaît nécessaire, à partir du bilan de ce qui est fait actuellement, d'harmoniser les pratiques pour répondre au mieux aux besoins en terme d'objectifs de qualité des données.

A partir de ces éléments, il conviendra, dans l'attente de la publication des normes européennes (issues du WG 12, mais aussi du WG 22 « Certification »), de mener une réflexion plus générale au niveau national afin de définir les tests minimum à préconiser dans le cadre d'une opération de réception (qui pourraient être réalisés au sein des laboratoires de niveau 2 par exemple).

3. BILAN DES TESTS DE RECEPTION REALISES DANS LES AASQA

Cette étude a été menée en concertation avec les principaux acteurs des AASQA qui réalisent, de façon systématique, des tests de réception de leurs analyseurs, et que nous remercions vivement pour leur accueil et leur participation :

- Le Laboratoire Interrégional de Métrologie à l'ASPA (rencontre du 30/09/200),
- COPARLY – GIERSA,
- AIR Languedoc-Roussillon
- AIRPARIF (rencontre du 19 novembre 2002)
- AIR NORMAND (REMAPP), (rencontre du 29 janvier 2003).

Nous présentons, en annexes, le détail des éléments de bilan issus des réunions ou des entretiens techniques qui se sont tenus dans le cadre de ces travaux :

- Comptes rendu des réunions métrologie du Grand-Est (19/20 février et 21/22 mai 2003),
- Exemple de non-conformité établie par le L.I.M. suite à des tests de réception non concluants,
- Compte rendu de réunion avec AIRPARIF,
- Compte rendu de réunion avec AIR NORMAND/REMAPA,
- Exemple de tests métrologiques réalisés à AIR Languedoc Roussillon,
- Grilles de calcul de linéarité et de répétabilité pour la réception des analyseurs à COPARLY.

Parmi les différents points abordés, il convient de noter les principaux enseignements suivants :

- *Conformité des appareils testés* : Le bilan des tests effectués est assez disparate en fonction des régions. Parmi les laboratoires qui réalisent ces tests depuis suffisamment longtemps pour faire des bilans annuels, AIRPARIF et AIRNORMAND n'ont pas, en 2002, écarté d'appareils. En revanche, au niveau de Grand-Est, 16 % des 70 analyseurs testés en 2002, se sont avérés non conformes : les problèmes sont notamment liés, chez un fournisseur, à une difficulté de maîtrise de la qualité de certains composants (PM, lampes UV, fours convertisseurs...).
- *Intérêt des tests de réception* : Les tests pratiqués en AASQA permettent de vérifier le bon fonctionnement des appareils avant leur installation en station et de détecter d'éventuelles anomalies : rendement des fours des NOx, problèmes de linéarité... Bien qu'elles soient relativement lourdes, ces opérations s'avèrent nécessaires pour ceux qui les pratiquent, et les AASQA sont demandeuses de protocoles détaillés pour leur réalisation.
- *Mise en œuvre du protocole du LCSQA* : Les différentes réunions de bilan se sont traduites par une demande forte de faire évoluer le protocole existant. Le LIM propose de modifier, dès maintenant, sa méthode actuelle de qualification des analyseurs en se basant sur la présente proposition de protocole qui permet un gain significatif d'unité d'œuvre.
- Néanmoins d'autres AASQA qui ne réalisent pas actuellement de tests de réception et qui ont été interrogés, n'ont pas forcément identifié un besoin particulier vis à vis de ces essais. Elles ne se placent pas, actuellement, dans une perspective volontaire, et s'interrogent sur une éventuelle obligation réglementaire, ainsi que sur les moyens qu'elles devraient y affecter.

Dans ce contexte, nous proposons de détailler, ci-après, les modes opératoires de l'ensemble des tests susceptibles d'être réalisés au sein des AASQA, pour vérifier les bonnes caractéristiques métrologiques des analyseurs, selon les projets de normes en cours d'élaboration au CEN/TC 264/WG12-13. Cependant, tous ces tests ne sont pas indispensables dans le cadre d'une stricte procédure de réception, et ne peuvent pas être réalisés dans toutes les AASQA.

Ainsi, on peut estimer utile de réaliser de façon systématique, à minima, les tests de réception suivants qui, d'expérience, permettent de mettre en évidence les principaux problèmes sur les appareils :

- Vérifications générales
- Temps de réponse
- Répétabilité
- Dérive à court terme
- Rendement du four de conversion des NOx

L'essai de linéarité représente un investissement beaucoup plus lourd et méritera d'être discuté après le vote définitif des normes. En effet, dans l'état actuel des textes en projet, cet essai est préconisé sur chacun des appareils reçu en réseau, mais, par ailleurs, également avec une périodicité de un an, ce qui, compte tenu de l'expérience acquise au niveau français (en particulier par les experts du LCSQA), ne semble pas justifié en terme de qualité de la mesure.

4. PROPOSITION DE NOUVEAUX PROTOCOLES DE TESTS

Les tests proposés doivent être réalisés dans l'ordre ci-dessous en commençant par le temps de réponse et la dérive à court terme. Ces deux premiers résultats conditionneront la durée des essais suivants.

4.1 VERIFICATIONS GENERALES

4.1.1 Vérification de l'instrument

Il s'agit de vérifier quelques paramètres, en fonction de l'appareil, tels que :

- les paramètres accessibles par le multiplexeur,
- les débits d'échantillonnage,
- éventuellement, et selon le système informatique en station, les tests de défauts, de télécommande et de fuite.

Ces différents paramètres seront comparés aux tolérances du constructeur lorsqu'elles existent.

4.1.2 Vérification des sorties

Ces tests seront effectués sur :

- soit sur l'affichage digital en façade,
- soit sur la sortie analogique, ou
- soit sur la sortie numérique.

La vérification des correspondances entre l'affichage digital et la sortie analogique ou numérique sera effectuée.

4.1.3 Configuration d'utilisation

Les gammes de mesures paramétrées sur les appareils doivent, dans la mesure du possible, être au moins égales aux échelles de certification décrites en annexe 1. Elles seront choisies juste supérieures à ces dernières.

La **gamme de mesure** de l'analyseur (englobant la plage de certification) ainsi que la **constante d'intégration** fixe ou automatique doivent être configurées avant de débiter les tests.

Exemple : cas du SO₂ :

- *Echelle de certification = 0-1 000 µg/m³ ou 0-376 ppb.*
- *Gamme choisie : immédiatement supérieure soit 0-500 ppb, ou Si elle n'existe pas alors 0-1 000 ppb*

L'annexe 1 regroupe les échelles de certification pour chaque polluant, c'est à dire les plages de mesures qui doivent être évaluées au minimum.

Les performances des analyseurs dépendront alors du choix de la gamme et de la constante d'intégration retenues, et désignées par gamme et constante d'intégration certifiées.

Exemple de configuration de gamme de mesure possible sur les analyseurs :

NO	0-1 000 ppb
NOx	0-1 000 ppb
NO ₂	0-500 ppb
SO ₂ *	0-500 ppb 0-1 000 ppb sur site industriel
O ₃	0 – 500 ppb
CO	0-100 ppm
BTX	0-50 ppb

* Pour le SO₂ par exemple, la norme dit que la gamme de certification est de 0 à environ 376 ppb. Certains Réseaux voudront peut-être continuer à configurer une échelle 0-1 000 ppb sur les analyseurs notamment aux abords des sites industriels.

Si l'on a choisi une échelle sur l'instrument 0-1 000 ppb alors le premier point de linéarité sera 75 ppb (376*0.2). L'appareil sera certifié sur la gamme 0-376 ppb avec une gamme différente sur l'analyseur de 0-1 000 ppb. La Directive demandant une incertitude élargie maximum de 15 % à la valeur limite ne sera applicable que sur le domaine : 0-376 ppb. En dehors de cette échelle, la Directive n'est pas applicable.

(voir en annexe : échelles de certification et valeurs limites)

Configuration des temps d'intégration :

Ces temps seront de préférence configurés en "mode automatique" lorsque cela est possible. Pour les appareils ne disposant pas de cette fonction, la valeur programmée doit permettre d'obtenir un temps de réponse inférieur à la tolérance.

4.2 TEMPS DE REPONSE

La détermination du temps de réponse doit être effectuée en appliquant à l'analyseur une fonction échelon de la concentration, entre moins de 20 % et jusqu'à environ 80 % de la valeur maximale de l'étendue de mesure certifiée pour le cycle croissant et vice versa pour le cycle décroissant.

Il est nécessaire que la commutation entre les deux concentrations soit effectuée presque instantanément au moyen d'une vanne appropriée. La sortie de la vanne doit être montée directement sur l'entrée de l'analyseur, et les débits d'alimentation pour les deux concentrations doivent présenter approximativement le même débit d'excès assuré par une pièce en T.

Les débits d'alimentation doivent être choisis de manière à ce que le temps mort dans la vanne et la pièce en T soit négligeable par rapport au temps mort de l'analyseur. L'échelon de concentration est réalisé en commutant la vanne du gaz de zéro au gaz de gain. Cet événement doit être chronométré et marque le début ($t = 0$) du temps mort (montée) selon la Figure 1. Lorsque la lecture atteint 100 % de la concentration appliquée, la commutation peut alors s'effectuer en sens inverse, et cet événement marque le début ($t = 0$) du temps mort (descente). Lorsque la lecture atteint 100 % de la concentration appliquée, le cycle complet illustré à la Figure 1 est accompli.

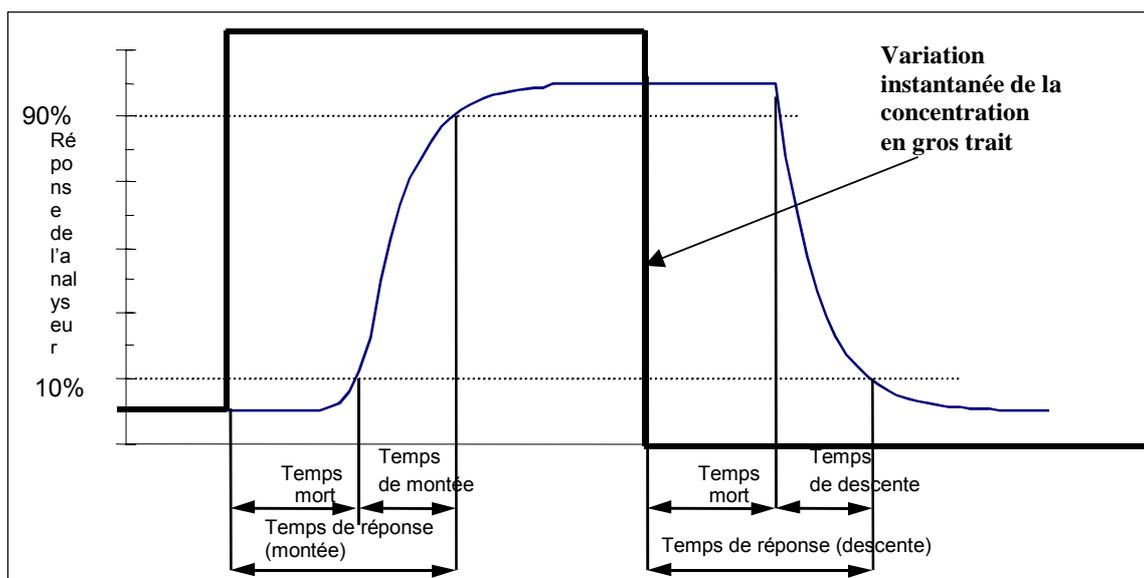


Figure 1 — Graphique illustrant le temps de réponse

Le temps de réponse est le temps écoulé entre la commutation du gaz de zéro au gaz de gain et le moment où **90%** de la lecture finale stabilisée est atteinte. Le temps mort correspond quant à lui au temps écoulé entre la commutation du gaz de zéro au gaz de gain et le moment où **10%** de la lecture finale stabilisée est atteinte.

Le cycle complet doit être répété quatre fois. La moyenne des 4 temps de réponse (montée) et celle des 4 temps de réponse (descente) doivent être calculées.

Note : Dans le cadre de ce premier test de temps de réponse, les notions de mesures indépendantes et de mesures individuelles ne sont pas encore applicables. On pourra, par exemple, déterminer les réponses stabilisées des appareils en moyennant leurs réponses sur une période de l'ordre de leurs temps de réponse ou plus.

Spécifications : Le temps de réponse doit être inférieur ou égal à 180 secondes. Sauf pour les appareils séquentiels tels que les BTX.

4.3 DERIVE A COURT TERME

L'analyseur doit être réglé au zéro et à une concentration d'environ 70 % à 80 % de la valeur maximale de l'étendue de mesure certifiée du gaz (voir annexe N°1)

Ensuite, un mesurage indépendant suivi de 9 mesurages élémentaires doivent être effectués, d'abord au zéro puis au point d'échelle. A partir de ces 10 mesurages, la moyenne est calculée au zéro et au point d'échelle.

L'analyseur doit continuer de fonctionner dans les conditions du laboratoire en analysant l'air ambiant.

NOTE : aucune procédure des zéro-automatiques ne sera configurée pour les analyseurs de SO₂ et de CO.

Au bout de 12 heures, les gaz de zéro puis le gaz d'échelle sont de nouveau introduits dans l'analyseur.

Un mesurage indépendant suivi de 9 mesurages élémentaires sont effectués, d'abord au zéro puis au point d'échelle. Les moyennes au zéro et au point d'échelle doivent être calculées.

Cet essai permet de s'assurer que la dérive à court terme n'est pas un facteur prépondérant pour les autres essais effectués.

La dérive à court terme au zéro doit être calculée comme suit :

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

où

$D_{s,z}$ est la dérive au zéro sur 12 heures en (nmol/mol) ou $\mu\text{mol/mol}$ pour le CO;

$C_{z,1}$ est la moyenne des mesures avec le gaz de zéro au début de la période de dérive (juste après le réglage) en (nmol/mol) ou $\mu\text{mol/mol}$ pour le CO;

$C_{z,2}$ est la moyenne des mesures avec le gaz de zéro à la fin de la période de dérive (12 heures) en (nmol/mol) ou $\mu\text{mol/mol}$ pour le CO.

Spécifications de dérive de zéro : $D_{s,z}$ dérive de zéro doit être inférieure ou égale à 2 ppb sur 12 heures pour le NO, NO₂, SO₂, O₃, et 0,2 ppm pour le CO.

La dérive à court terme en concentration doit être calculée comme suit :

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

où

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

$C_{s,1}$ est la moyenne des mesurages en concentration au début de la période de dérive (juste après le réglage) en (nmol/mol) ou $\mu\text{mol/mol}$ pour le CO;

$C_{s,2}$ est la moyenne des mesurages en concentration à la fin de la période de dérive (12 heures) en (nmol/mol) ou $\mu\text{mol/mol}$ pour le CO.

Spécifications de dérive en concentration : $D_{s,s}$ en concentration doit être inférieure ou égale à 6 ppb sur 12heures pour le NO, NO₂, SO₂, O₃, et 0,6 ppm pour le CO.

4.4 ÉCARTS DE LINEARITE (APPELE AUSSI DEFAT DE JUSTESSE)

L'analyseur doit être réglé à une concentration d'environ 90 % de la valeur maximale de l'étendue de mesure certifiée (gamme mesure choisie). Pour chaque concentration (notamment zéro), au moins cinq mesurages indépendants doivent être effectués.

Les concentrations doivent être appliquées dans l'ordre suivant : 80 %, 40 %, 0 %, 60 %, 20 % et 95 % de l'étendue de la gamme mesure choisie. Après chaque changement de concentration, on doit attendre pendant une durée supérieure à quatre temps de réponse avant de procéder au mesurage suivant.

Pour ce test de linéarité, les concentrations appliquées sont obtenues *en général* à partir d'une bouteille unique à haute concentration suivie de différents taux de dilutions entre le constituant et le gaz de complément.

La justesse des 5 rapports de dilution permettant d'obtenir ces 5 différentes concentrations doit différer de moins 1 % les uns par rapport aux autres. Dans ce contexte, le titre exact de la bouteille haute concentration est moins critique pour l'examen de la linéarité.

4.4.1.1 Etablissement de la droite de régression

Une fonction de régression linéaire sous la forme $Y_i = A + B \times X_i$ est établie à l'aide du calcul de la fonction :

$$Y_i = a + B (X_i - X_z).$$

où : Y_i = valeur individuelle Y

a = moyenne de toutes les mesures sur l'axe des Y

A = ordonnée à l'origine

B = coefficient directeur de la régression linéaire

X_i = valeur individuelle X

X_z = est la moyenne des mesures des concentrations indépendantes: valeurs X ($= \sum X_i/n$) ; sur l'axe des X

Pour le calcul de la régression, tous les points de mesure (y compris zéro) sont pris en considération. Le nombre total de points de mesure (n) est égal au nombre de niveaux de concentration (au moins six, y compris zéro) multiplié par le nombre de répétitions (au moins cinq) à un niveau de concentration particulier. Dans notre cas c'est par exemple : 6 concentrations * par 5 répétitions = 30.

Le coefficient a est obtenu comme suit :

$$a = \sum Y_i/n$$

où

a est la moyenne des valeurs Y ;

Y_i est la valeur individuelle Y (l'un des 30 mesures)

n est le nombre de points de mesure.

Le coefficient B est obtenu comme suit :

$$B = \left(\sum Y_i (X_i - X_z) \right) / \sum (X_i - X_z)^2$$

où

X_z est la moyenne des valeurs X ($= \sum X_i/n$) ;

X_i est la valeur individuelle X.

La fonction $Y_i = a + B (X_i - X_z)$ est convertie en $Y_i = A + B \times X_i$ à l'aide du calcul de A :

$$A = a - B \times X_z$$

Calcul des résidus de moyennes

Les résidus des moyennes à chaque niveau de concentration (excepté le point zéro) sont calculés comme suit.

La moyenne des mesures (excepté le point zéro) à une seule et même concentration c est calculée comme suit :

$$(Y_a)_c = \Sigma (Y_i)_c / m$$

où

$(Y_a)_c$ est la moyenne de la valeur Y au niveau de concentration c ;

$(Y_i)_c$ est la valeur individuelle Y au niveau de concentration c ;

m est le nombre de répétitions à un seul et même niveau de concentration

$$c = (\Sigma Y_i / m)_c.$$

Le résidu de chaque moyenne (d_c) à chaque niveau de concentration c est calculé comme suit :

$$d_c = (Y_a)_c - (A + B \times c)$$

Chaque résidu a une valeur relative par rapport à son propre niveau de concentration c , qui est exprimée comme suit :

$$(d_r)_c = \frac{d_c}{c} \times 100\%$$

Spécifications : Chaque résidu relatif de linéarité $(d_r)_c$ devra être inférieur à 5 %.

Remarque : Le résidu absolu de linéarité au niveau zéro pourra également être calculé à titre d'information, l'analyse de cet écart pouvant apporter des précisions sur le comportement de l'analyseur

4.5 ÉTUDE DE LA REPETABILITE

Ce test est réalisé pour un gaz de zéro et pour une concentration équivalente à la valeur limite horaire du polluant considéré selon le tableau 1 de la norme.

Pour chacune de ces deux concentrations, une mesure indépendante suivie de 19 mesures individuelles sont réalisées.

A partir de ces mesurages, l'écart-type de répétabilité pour chaque concentration (s_1) doit être calculé de la manière suivante :

$$s_1 = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

où

s_1 est l'écart-type de répétabilité ;

x_i est le mesurage individuel i^{th} à chaque concentration ;

\bar{x} est la moyenne des mesurages individuels à chaque concentration ;

n est le nombre de mesurages individuels à chaque concentration.

La répétabilité Standard (r_1) est calculée conformément au calcul suivant :

$$r_1 = t_{n-1;0,05} \times s_1$$

où

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

s_1 est l'écart-type calculé précédemment.

Spécifications :

Polluant	Répétabilité standard (r_1) : Critère au zéro	Répétabilité standard (r_1): Critère au point d'échelle
SO ₂	1ppb	3ppb (V.L. Horaire)
NO/NO _x	1ppb	3ppb (V.L. Horaire)
NO ₂	1ppb	3ppb (V.L. Horaire)
O ₃	1ppb	3ppb (V.L. Horaire)
CO	0.1ppm	0.3ppm (V.L. sur 8 heures)
Benzène	0.1µg/m ³ ou 0.03 ppb	0.125µg/m ³ ou 0.04ppb

4.6 INTERFERENCES POUR L'ANALYSEUR DE SO₂

La réponse de l'analyseur de SO₂ à certains interférents susceptibles d'être présents dans l'air ambiant peut faire l'objet d'essais. Ces interférents donnent une réponse positive ou négative. L'essai doit être réalisé à la concentration zéro et à une concentration d'essai (c_t) proche de la valeur limite horaire.

La concentration des mélanges de gaz d'essai contenant l'interférent doit avoir une incertitude inférieure à 5 % et doit pouvoir être raccordée à des étalons nationaux. Les deux interférents soumis à l'essai ainsi que leurs concentrations respectives sont les suivants :

- Mélange de NO à 500 ppb et NO₂ à 200 ppb ± 10 %
- m-xylène à 10 ppb ± 10 %.

L'utilisation d'un seul mélange interférent en bouteille regroupant les gaz ci-dessus sera possible.

Pour la concentration d'essai (c_t), une correction de la concentration du mesurande doit être effectuée pour tenir compte de l'effet de dilution provoqué par l'addition d'un interférent.

Après réglage de l'analyseur au zéro et en concentration, un mélange de gaz de zéro et de l'interfèrent soumis à essai doit être introduit dans l'analyseur, à la concentration donnée ci-dessus. Avec ce mélange, un mesurage indépendant suivi de deux mesurages élémentaires doivent être effectués. Ce mode opératoire doit être répété avec un mélange du mesurande à la concentration c_t et de l'interfèrent soumis à essai. L'influence au zéro et à la concentration c_t est calculée comme suit :

$$X_{\text{int},z} = x_z$$

où

$X_{\text{int},z}$ est l'influence de l'interfèrent au zéro en ppb ;

x_z est la moyenne des mesurages au zéro en ppb).

et :

$$X_{\text{int},c_t} = x_{c_t} - c_t$$

où

X_{int,c_t} est l'influence de l'interfèrent à la concentration c_t en ppb ;

x_{c_t} est la moyenne des mesurages à la concentration c_t en ppb ;

c_t est la concentration du gaz appliqué au niveau de la valeur limite horaire en ppb

Spécifications d'interférences : m-xylène, NO et NO₂ : $X_{\text{int},z,c_t} \leq$ inférieur à 5 ppb.

4.7 RENDEMENT DU FOUR DE CONVERSION DES ANALYSEURS DE NOX

Ce test n'est effectué que sur les analyseurs d'oxydes d'azote NO/NO₂.

Le rendement de conversion est déterminé par des mesurages effectués avec des teneurs calculées de NO₂. Cela peut être réalisé au moyen d'un titrage en phase gazeuse de concentrations connues de NO oxydées en NO₂ avec de l'ozone afin d'obtenir un abaissement de 80 % au maximum de la concentration en NO.

L'essai doit être réalisé à deux niveaux de concentration : 50 % et 95 % de la valeur maximale de l'étendue de mesure certifiée de NO₂.

L'analyseur de NO_x doit être réglé sur les canaux NO et NO_x avec une concentration en NO d'environ 70 % à 80 % de la valeur maximale de l'étendue de mesure certifiée de NO.

Le réglage du coefficient de la voie NO₂ est sans correction.

Le rendement est calculé selon cette méthode différentielle entre les variations du NO et celles du NO₂, ce qui permet d'éliminer les erreurs systématiques.

Une concentration connue en NO doit alimenter l'analyseur jusqu'à l'obtention d'un signal de sortie stabilisé. Cette période de stabilisation doit être au moins égale à quatre fois le temps de réponse de l'analyseur. Quatre mesurages élémentaires sont effectués sur les canaux NO et NO_x. Le NO est ensuite mis en réaction avec l'O₃ pour produire la concentration en NO₂ requise. Ce mélange, dont la concentration en NO_x est constante, doit alimenter l'analyseur jusqu'à l'obtention d'un signal de sortie stabilisé. Cette période de stabilisation doit être au moins égale à quatre fois le temps de réponse de l'analyseur; la concentration en NO ne doit jamais descendre à zéro au cours de la réalisation de cet essai.

Quatre mesurages élémentaires sont ensuite effectués sur les canaux NO et NO_x. L'alimentation en O₃ doit être arrêtée et l'analyseur doit être alimenté uniquement en NO jusqu'à l'obtention d'un signal de sortie stabilisé. Cette période de stabilisation doit être au moins égale à quatre fois le temps de réponse de l'analyseur. Ensuite, la moyenne des quatre mesurages élémentaires réalisés sur les canaux NO et NO_x est vérifiée pour voir si elle est égale aux valeurs d'origine, à 1 % près.

Le calcul du rendement de conversion est effectué comme suit :

$$E_{\text{conv}} = \left(1 - \frac{(\text{NO}_x)_i - (\text{NO}_x)_f}{(\text{NO})_i - (\text{NO})_f} \right) \times 100 \%$$

où

E_{conv} est le rendement de conversion en % ;

$(\text{NO}_x)_i$ est la moyenne des quatre mesurages élémentaires sur le canal NO_x à la concentration initiale en NO_x ;

$(\text{NO}_x)_f$ est la moyenne des quatre mesurages élémentaires sur le canal NO_x à la concentration résultante en NO_x après application de l'O₃ ;

$(\text{NO})_i$ est la moyenne des quatre mesurages élémentaires sur le canal NO à la concentration initiale en NO ;

$(\text{NO})_f$ est la moyenne des quatre mesurages élémentaires sur le canal NO à la concentration résultante en NO après application de l'O₃.

La plus faible des deux valeurs de rendement de conversion doit être consignée dans le rapport.

Spécifications : le rendement du four de conversion doit être \geq à : 95%

Connaissant le rendement du four de conversion, les mesures de NO₂ obtenues par ce défaut systématique, pourront être corrigées.

5. DEFINITIONS ET TERMINOLOGIE

➤ **Etendue de mesure certifiée**

Plage de concentration pour laquelle l'analyseur est approuvé

➤ **Etalonnage**

Comparaison de la réponse de l'analyseur à une concentration en gaz connue avec une incertitude connue

➤ **Incertitude élargie**

Résultat du calcul des incertitudes combinées, à partir de toutes les caractéristiques de performance spécifiées dans la présente norme, conformément au mode opératoire décrit dans la présente norme ; le résultat calculé est considéré comme l'incertitude élargie de la mesure avec un facteur d'élargissement de 2 et est exprimé en tant qu'intervalle de confiance à 95 %

➤ **Rendement de conversion**

Efficacité de la conversion du NO₂ en NO du four convertisseur.

➤ **Temps de descente**

Différence entre le temps de réponse (descente) et le temps mort (descente)

➤ **Mesurage indépendant**

Mesurage élémentaire qui n'est pas influencé par un mesurage précédent et qui s'obtient en séparant deux mesurages élémentaires par au moins quatre temps de réponse

➤ **Mesurage élémentaire**

Mesurage intégré sur une période de temps égale au temps de réponse de l'analyseur. Cette définition n'est pas applicable pour l'examen du temps de réponse, puisqu'il faut examiner le signal de sortie de l'instrument durant le temps de réponse

➤ **Temps mort**

Intervalle de temps entre l'instant où l'on applique un échelon de la concentration, mesurée à l'entrée de l'analyseur, et l'instant où le signal de sortie atteint un niveau correspondant à 10 % du signal de sortie stabilisé

➤ **Temps mort (descente)**

Temps mort pour un échelon décroissant de la concentration

➤ **Temps mort (montée)**

Temps mort pour un échelon croissant de la concentration

➤ **Valeur limite**

Valeur limite (par exemple horaire, annuelle) telle que définie dans la législation européenne

➤ **Linéarité**

Ecart maximal de la moyenne d'une série de mesurages effectués à la même concentration par rapport à la droite de régression linéaire

➤ **Répétabilité (des résultats de mesurage)**

Etroitesse de l'accord entre les résultats de mesurages élémentaires successifs de monoxyde d'azote et de dioxyde d'azote, etc... effectués dans les mêmes conditions de mesurage

NOTE 1 : Ces conditions sont appelées conditions de répétabilité en laboratoire et incluent :

- la même méthode de mesure ;
- le même observateur ;
- le même analyseur, utilisé dans les mêmes conditions ;
- le même lieu ;
- la répétition au cours d'une courte période de temps.

NOTE 2 : Dans la présente Norme européenne, la répétabilité est exprimée sous la forme d'une valeur avec un niveau de confiance de 95 %.

➤ **Temps de réponse**

Intervalle de temps entre l'instant où l'on applique un échelon de la concentration, mesurée à l'entrée de l'analyseur, et l'instant où le signal de sortie atteint un niveau correspondant à 90 % du signal de sortie stabilisé.

➤ **Temps de réponse (descente)**

Temps de réponse pour un échelon décroissant de concentration ; somme du temps mort (descente) et du temps de descente.

➤ **Temps de réponse (montée)**

Temps de réponse pour un échelon croissant de concentration ; somme du temps mort (montée) et du temps de montée.

➤ **Temps de montée**

Différence entre le temps de réponse (montée) et le temps mort (montée).

➤ **Dérive à court terme**

Différence des lectures au zéro et en concentration au début et à la fin d'une période de 12h.

6. REFERENCES

- Directive 2002/3/CE du Parlement européen et du Conseil du 12 février 2002 relative à l'ozone dans l'air ambiant.
- Directive 2000/69/CE du Parlement européen et du Conseil du 16 novembre 2000 concernant les valeurs limites pour le benzène et le monoxyde de carbone dans l'air ambiant.
- Directive 1999/30/CE du Conseil du 22 avril 1999 relative à la fixation des valeurs limites pour l'anhydride sulfureux, le dioxyde d'azote et les oxydes d'azote dans l'air ambiant.
- Projets de normes européennes du CEN TC 264 WG12 : N° 229-236 en enquête CEN au 1/2003.
- Projets de normes européennes du CEN TC 264 WG13 : TC 264 WI 00264050 parties 1-5 en enquête CEN au 1/2003.

7. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation précise	Nb pages
1	Echelles de certification et valeurs limites	1
2	Spécifications d'écart de linéarité et de répétabilité standard	2
3	Extrait du compte rendu de la réunion métrologie – Grand-Est 19/20 février 2003	4
4	Compte rendu de la réunion métrologie – Grand-Est 21/22 mai 2003	2
5	Extrait du compte rendu de non-conformité - LIM	2
6	Compte rendu de la réunion avec le Laboratoire de métrologie d'AIRPARIF	3
7	Compte rendu de la réunion avec AIRNORMAND/REMAPPA	3
8	Extrait de tests effectués à AIR Languedoc-Roussillon	1
9	Extraits de tests effectués à COPARLY	3

Annexe N° 1

Echelles de certification et valeurs limites

Polluants	Echelle de certification en $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Echelle de certification en ppb	80% de l'échelle de certification en ppb	Valeurs limite européennes
SO ₂	0-1 000	0-376ppb	300 ppb	350 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ VLH ou 132 ppb
NO	0-1 200	0-960ppb	768 ppb	200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ VLH ou 160 ppb *
NO ₂	0-500	0-261.5 ppb	209 ppb	200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ VLH ou 105 ppb
O ³	0-500	0-250 ppb	200 ppb	360 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ VLH (alerte) ou 180 ppb
CO	0-100 mg/m ³	0-86.2 ppm	68.96 ppm	10 mg/m ³ (VL 8H) ou 8.6 ppm
Benzène	0-50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	15.5 ppb	12.3 ppb	5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (VL annuelle)

*en supposant qu'il y a autant de NO que de NO² soit 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

et d'après les Directives N° 1999/30/CE et 2000/69/CE

Annexe N°2

Spécifications d'écart de linéarité et de répétabilité standard

Cinq points plus le zéro équitablement répartis sur 0-90 % de l'échelle choisie au moins égale à l'échelle de certification

Polluants	Echelle de certification en ppb	80% de l'échelle de certification en ppb	plus fort écart de linéarité inf. à : en % de la valeur mesurée	Répétabilité standard inf. à
SO ²	0-376 ppb 1 ppb de SO ₂ =2,66 µg/m ³	300 ppb	5 %	3 ppb sur le niveau et 1 ppb sur le zéro
NO	0-960 ppb 1 ppb de NO=1,25µg/m ³	768 ppb	5 %	3 ppb sur le niveau et 1 ppb sur le zéro
NO ₂	0-261,5 ppb 1 ppb de NO ₂ =1,92 µg/m ³	209 ppb		3 ppb sur le niveau et 1 ppb sur le zéro
O ₃	0-250 ppb 1 ppb de O ₃ = 2 µg/m ³	200 ppb	5%	3 ppb sur le niveau et 1 ppb sur le zéro
CO	0-86,2 ppm 1ppm de CO=1,16 mg/m ³	68.96 ppm	5 %	0,3 ppm sur le niveau et 0,1 ppm sur le zéro
benzène	0-50 µg/m ³ 1 ppb de benzène = 3,25µg/m ³	80 % de l'échelle de certification en ppb	5 %	+0,1 µg/m ³ à 0,5 µg/m ³ et 2,5 % à 5 µg/m ³

Les lectures des analyseurs sont converties en concentrations en utilisant les facteurs de conversion appropriés, et les résultats sont exprimés en microgrammes par mètre cube.

Les facteurs de conversion à 293°K et 101,3 kPa sont les suivants :

Pour le **monoxyde d'azote (NO)** :

$$1 \mu\text{g NO/m}^3 = 0,80 \text{ nmol/mol (V/V) NO}$$

$$1 \text{ nmol/mol (V/V) NO} = 1,25 \mu\text{g NO/m}^3$$

Pour le **dioxyde d'azote (NO₂)** :

$$1 \mu\text{g NO}_2/\text{m}^3 = 0,5229 \text{ nmol/mol (V/V) NO}_2$$

$$1 \text{ nmol/mol (V/V) NO}_2 = 1,9123 \mu\text{g NO}_2/\text{m}^3$$

Pour le **dioxyde de soufre (SO₂)** :

$$1 \mu\text{g SO}_2/\text{m}^3 = 0,38 \text{ nmol/mol (V/V) SO}_2$$

$$1 \text{ nmol/mol (V/V) SO}_2 = 2,66 \mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$$

Pour l'**ozone (O₃)** :

$$1 \mu\text{g O}_3/\text{m}^3 = 0,50 \text{ nmol/mol (V/V) O}_3$$

$$1 \text{ nmol/mol (V/V) O}_3 = 2,00 \mu\text{g O}_3/\text{m}^3$$

Pour le **monoxyde de carbone (CO)** :

$$1 \text{ mg CO}/\text{m}^3 = 0,86 \text{ ppm (V/V) CO}$$

$$1 \mu\text{mol/mol CO} = 1,16 \text{ mg CO}/\text{m}^3$$

Pour le **benzène (C₆H₆)** :

$$1 \mu\text{g C}_6\text{H}_6/\text{m}^3 = 0,308 \text{ nmol/mol (V/V) C}_6\text{H}_6$$

$$1 \text{ nmol/mol (V/V) C}_6\text{H}_6 = 3.25 \mu\text{g C}_6\text{H}_6/\text{m}^3$$

Annexe N°3

Extrait du compte rendu de la réunion métrologie du Grand-Est 19/20 février 2003

Tests de qualification des analyseurs

Le bilan des résultats des tests de qualification réalisés en 2002 indique 6 analyseurs SO₂ non-conformes et 5 analyseurs NO_x non-conformes sur 70 analyseurs testés (16%) et montre que les problèmes sont notamment liés à une difficulté de maîtrise de la qualité de certains composants (PM, lampes UV, fours convertisseurs...) entrant dans la fabrication des analyseurs.

Les tests des filtres hydrocarbures des analyseurs SO₂ se poursuivent afin d'augmenter le nombre de types d'analyseurs testés afin d'en tirer des conclusions pertinentes. Les prochains essais porteront sur des concentrations d'interférents plus faibles : 0 – 5 – 10 – 15 – 20 – 35 et 50 ppb respectivement pour chaque BTEX.

Le recensement des souhaits de tests de qualification pour 2003 porte au total sur une centaine d'analyseurs environ.

Le planning des tests de qualification des analyseurs élaboré pour le 1er semestre 2003 par Antoine Tristram a été présenté et adopté.

La mise en place d'un 2ème poste de travail pour les tests de qualification suite à l'acquisition des matériels budgétisés dans la convention d'investissement ADEME, permet depuis fin janvier 2003 d'augmenter le nombre d'analyseurs qualifiés en parallèle lors d'une semaine de tests.

Le LIM propose par ailleurs de mettre en oeuvre une expérimentation de modification de la méthode actuelle de qualification des analyseurs en se basant sur le projet INERIS en cours de rédaction.

Les modifications concernent la répétabilité et la linéarité :

Protocole actuel Test qualification	Protocole Test qualification proposé
<i>Répétabilité</i>	<i>Projet répétabilité proposé</i>
6 Concentrations représentatives gamme analyseur	2 Concentrations : En Zéro et Concentration limite horaire du polluant
5 injections par concentration avec descente à zéro	1 seul injection par concentration sans descente à zéro
Une mesure = moyenne de 10 valeurs élémentaires	1 mesure indépendante suivi de 19 mesures individuelles (= moyenne de 20 valeurs, issu du moyennage sur un temps de réponse)
Test Grubb (écarter les valeurs aberrantes)	-
Calcul écart type répétabilité	Calcul écart type répétabilité standard
Tolérance 1% sans être < (2ppb ou 0,2 ppm)	Tolérance au zéro : 1 ppb ou 1 ppm(CO); Tolérance point d'échelle 3 ppb à VL horaire ou 3ppm(CO)

Spécifications de répétabilité standard:

Polluant	répétabilité standard: Critère au zéro	répétabilité standard: Critère au point d'échelle	Valeurs limites européennes
SO ₂	1ppb	3ppb à (V.L. Horaire)	132 ppb
NO	1ppb	3ppb (V.L. Horaire)	160 ppb
O ₃	1ppb	3ppb (V.L. Horaire)	180 ppb
CO	1ppm	3ppm (V.L. sur 8 Heures)	8,6ppm

<i>Protocole actuel Linéarité</i>	<i>Projet Linéarité proposé</i>
Réglage à C3	Réglage 90% gamme testée
6 Concentrations représentatives	6 Concentrations : 80%,40%,0%,60%,20%,95%
Une mesure = moyenne de 10 valeurs élémentaires	5 mesures indépendantes
Droite de réglage à partir de C0 et C6	Droite de régression
Test Student	Ecart relatif de linéarité maximal <5 %

Les participants approuvent la proposition de modification de la méthode de test de qualification qui permettra par ailleurs un gain d'unités d'oeuvre.

D'autres points du projet sont actuellement en cours de discussion sur le plan de la méthode et portent sur :

- la dérive à court terme
- le temps de réponse
- les interférents SO₂
- la détermination du rendement de four des analyseurs NOX

Problèmes de fonctionnement des équipements de mesure

Stéphane Noël présente la synthèse relative aux problèmes rencontrés sur les équipements de mesure (analyseurs, calibrateurs...) au niveau du Grand Est.

Dioxyde de Soufre

AF21M :

Beaucoup de pannes électroniques sur des appareils de tout âge, impliquant des changements de composants :

- Défaut sources UV => Changement RL10, T1, T2, T7, C23, C24, DM2, LM338.
- Dérive importante de zéro => changement LM338, LT1003, IC4, carte alim.
- Alarme générale => changement T3
- Voies du MUX instables => changement multiplexeur

Une panne vue par la plupart des réseaux du Grand Est :

- Dérives négatives trop fréquentes sur tous les appareils
⇒ problème solutionné par Environnement SA : Fourniture de nouveaux cônes téflonnés.

SF2000G :

Malgré le faible nombre d'appareils utilisés, des problèmes redondants avec les lampes UV sont signalés:

- Dérive importante, obligation de régler la lampe tous les deux jours
⇒ réponse du SAV : « c'est normal, pendant les premiers mois d'utilisation ».
- Clignotement de la lampe.
⇒ aucune réponse du SAV

Ozone :

O341M :

Une panne vue par la plupart des réseaux du Grand Est :

- Mesures faibles de l'analyseur, bien que récemment calibré
=> changement du filtre MnO2.
⇒ mise en évidence d'un lot de filtres MnO2 défectueux.

Une panne récente qui ne s'est, pour l'instant, produite que dans un seul réseau sur deux appareils de 1998 :

- Les bagues noires sur les tubes de chambre se décollent.

OZ2000 G :

Pas assez d'appareils utilisés pour arriver à une conclusion cohérente.

Dioxyde d'azote :

AC31M :

Plusieurs pannes électroniques :

- Défaut température Peltier => changement capteur de température.
- Défaut A/D => changement régulateur 5V.

- Appareil bloqué, bip carte mère, plus d'affichage => changement carte mère.
- Défaut ozoneur => changement carte.
- L'analyseur se met souvent en préchauffage => changement carte μ .
- Le relais de commande du chauffage four, reste bloqué après une micro coupure de courant ou après un « marche arrêt » de l'analyseur.

Dans la plupart de réseaux :

- Beaucoup de changement de moteur chopper, courroie et roulement, même sur des appareils récents. Cette panne est plus fréquente sur les nouveaux appareils.

NOX2000 :

Peu de pannes répertoriées :

- Une électrovanne HS.
- Un pont de diode HS.
- Un moteur chopper HS.

NOX2000G :

Contrairement à son prédécesseur cet appareil à beaucoup de problèmes ; il serait inutile d'en faire une liste. Le constructeur travaille sur le sujet depuis presque une année.

Ce qui en résulte pour certains réseaux, c'est une immobilisation de leur matériel qui les perturbe grandement dans leur organisation.

Annexe N°4

Extrait du compte rendu de la réunion métrologie du Grand-Est 21/22 mai 2003

Tests de qualification des analyseurs

Le bilan provisoire des résultats des tests de qualification réalisés en 2003 indique 3 analyseurs NOX non-conformes sur 44 analyseurs testés (7%) et montre une amélioration par rapport à 2002.

En ce qui concerne les tests des filtres hydrocarbures des analyseurs SO₂, il est décidé de les arrêter provisoirement dans l'attente de la définition des polluants et concentrations des interférents retenus dans le cadre du protocole de tests de qualification des analyseurs en cours d'élaboration par l'INERIS.

Le projet de planning des tests de qualification des analyseurs élaboré pour le 1er et le 2^{ème} semestre 2003 par Antoine Tristram a été distribué aux participants et présenté. Les souhaits de modification seront communiqués au LIM.

Le LIM met en œuvre, suite à la dernière réunion, la nouvelle méthode expérimentale de qualification des analyseurs pour la répétabilité et la linéarité, sur la base du projet INERIS en cours de rédaction.

La nouvelle méthode mise en œuvre ainsi que la présentation des nouveaux rapports donnent satisfaction.

L'évolution complémentaire de la méthode de test de qualification se mettra en place progressivement en lien avec l'évolution du protocole INERIS.

Les participants adoptent le nouveau projet relatif aux échelles de certification des analyseurs :

- 0 - 376 ppb pour le SO₂
- 0 - 960 ppb pour le NO/NOX
- 0-250 ppb pour l'ozone

mais souhaitent toutefois garder provisoirement une échelle de certification de 0 - 50 ppm pour le CO (au lieu des 0 – 86 ppm proposés, qui leur paraissent très élevés) dans l'attente de la finalisation de la norme CEN suite aux enquêtes publiques.

Problèmes de fonctionnement des équipements de mesure

Stéphane Noël indique qu'il a contacté les fournisseurs principaux afin de leur faire part de la synthèse relative aux problèmes rencontrés sur les équipements de mesure (analyseurs, calibrateurs...) au niveau du Grand Est.

Il précise que les fournisseurs ont trouvé la méthode intéressante et se sont engagés à nous répondre.

Stéphane Noël assurera le suivi avec les fournisseurs et leur demandera notamment un bilan par rapport aux actions mises en place. Il préparera une synthèse pour la prochaine réunion.

Seuils d'intervention en station

Le tour de table relatif à la gestion des seuils d'intervention, d'anomalies et d'invalidation des données mis en œuvre par les différentes AASQA montre une certaine hétérogénéité dans leur méthodologie.

Luigi Bella expose la méthode mise en œuvre par ESPOL qui se base principalement sur l'exploitation des cartes de contrôle : intervention après 2 dépassements consécutifs de la limite de surveillance et gestion d'anomalie suite à un dépassement du seuil de contrôle. Ces seuils, respectivement 2 et 3 écarts types, sont variables en fonction des sites. Une gestion d'anomalie à 10% est également mise en œuvre (avec l'étalon de transfert).

Vincent L'Hopital indique que L'ARPAM a basculé sur le seuil d'intervention de 7% pour les contrôles-calibrage-automatiques sans constatation de déplacements significativement plus importants.

Ce basculement sur le seuil de 7% a également été mis en œuvre par ATMO-CA où Stéphane Noël a relevé une légère augmentation des déplacements, sans commune mesure avec son évaluation de l'augmentation des déplacements (+25%) si le seuil d'intervention était fixé à 5%.

L'ASQAB met en œuvre une intervention suite à 2 dépassements consécutifs du seuil de 7% et un projet de gestion d'anomalies à 10% (avec l'étalon de transfert) est en cours.

L'ASPA bascule sur un seuil de vigilance métrologique à 5% géré par cartes de suivi, un seuil d'intervention à 7% pour les contrôles-calibrage-automatiques (après une seconde confirmation du dépassement) et un seuil de gestion d'anomalies à 10% avec l'étalon de transfert

Annexe N°5

Extrait du compte rendu de non-conformité au LIM

Semaine 2 / janvier 2002

2 NOx2000G Non-conformes en répétabilité + linéarité Re-test (déjà faits en décembre)

CAUSE :

MAIL de Eric JACQUES :

"D'abord, pardonnez moi s'il vous plaît d'avoir tarder à répondre à votre demande. Pour les NOx, les problèmes rencontrés s'intègrent à des problèmes similaires sur d'autres NOx, à savoir que les caractéristiques des photomultiplicateurs, définies par le fabricant, acceptent de grandes marges (du simple au triple) notamment au niveau de la sensibilité et du rapport signal sur bruit, les compensations électroniques ont montrées des failles sur certains P.M. (sensibilité faible et rapport signal/bruit haut) après de courtes périodes d'utilisations. Effectuer un tri sur les P.M. était pour nous, onéreux et surtout apparemment peu fiable (retour en S.AV. pour pb de répétabilité). Nous avons donc mis en cause notre chaîne d'amplification que nous avons entièrement redéfinie les cartes. Ces cartes sont mises en place depuis décembre (et ont remplacées les cartes des Nox 9120111 et 9120112), elles permettent de palier à la dispersion des caractéristiques des photomultiplicateurs."

Semaine 10 / mars 2002

NC : SF2000G N° 9090120 et AF21M n° 1122 (autres OK)

CAUSE : SF2000G : Pbl de linéarité au point 700 ppb l'appareil répond 10ppb de moins.

Semble venir du fait que Seres ne fait pas les tests de linéarité au point à 700ppb

Mail Eric Jacques du 05/06/2002 :

"Comme vous nous l'aviez indiqué, les deux appareils ont été refusés pour des problèmes de linéarité. Nos essais ont effectivement confirmé les résultats que vous nous aviez communiqué, à savoir une dérive de linéarité sur les valeurs hautes (> 600 ppb). La linéarité a donc été recalculée sur la totalité de la gamme (0 - 1000 ppb) et le programme installé sur nos appareils avant de vous les retourner. Nous espérons que vous confirmerez les bons résultats trouvés dans nos laboratoires."

AF21M : A suivre

Semaine 15 / avril 2002

NC : SF2000G N°9090123

CAUSE : Pbl de linéarité au point 700 ppb l'appareil répond 10ppb de moins.

Cf. Mail Eric Jacques de semaine 10 (problème idem à n°9090120).

Semaine 17 / avril 2002

NC : AC31M N°1586

Linéarité NC + coefficients de correction > 5

CAUSE : A suivre

Semaine 28 / juillet 2002

NC : NOx2000G N°9120111

Répétabilité (2 points bas) + signal trop instable en TPG pour faire rendement de four → retour à client pour gestion en interne.

Cet analyseur est testé pour la 3ème fois (12-2001 et 01-2002)

CAUSE : A suivre

Semaine 30 / juillet 2002

NC : SF2000G N°9090075

Linéarité à C6 (consigne env 770ppb) en dessous car = 740ppb

NC : AF21M N°1281

NC linéarité.

décalage systématique au point zéro (+15ppb ou -10 ppb). Ces décalages se répercutent sur le signal lors de l'injection de polluant : par exemple pour la concentration à 400ppb on observe un décalage à zéro de 17ppb.

Semaine 36 / Septembre 2002

NC : SF2000G N°9090131

Linéarité à C6 (consigne env 775ppb) en dessous car = 759ppb

Annexe N° 6
Compte rendu de la réunion dans le laboratoire de métrologie
d'AIRPARIF



Verneuil en Halatte le 21/10/2002

Yves Godet
Direction des Risques Chroniques
B.P. N° 2 60550 Verneuil en Halatte
Tél. 03 44 55 65 37
Fax.: 03 44 55 63 02
E-mail : yves.godet@ineris.fr

Compte-rendu de la réunion "Réception des analyseurs ou tests de qualification"
du 19 novembre 2002 dans les locaux de AIRPARIF, 7 rue Crillon à Paris 75004.

Etaient présents le 19 /11/2002 dans le Laboratoire de Métrologie de AIRPARIF'

Christophe Debert	AIRPARIF
Laurent Gauvin	AIRPARIF
Hélène Marfaing	AIRPARIF : absente,

Yves GODET	INERIS
------------	--------

Le but de cette réunion était de faire le point sur les tests de qualification ou réception pratiqués par AIRPARIF.

Les mesures des gaz de la qualité de l'air utilisés par AIRPARIF sont raccordées à la "chaîne nationale d'étalonnage". AIRPARIF appartient au niveau 2.

Le réseau dispose à cet effet d'un laboratoire de métrologie avec des analyseurs, des transferts, des étalons dédiés dont les grandeurs liées aux concentrations de la qualité de l'air ambiant sont raccordées au niveau 1 détenues par le LNE.

Pour ce qui est de la réception des analyseurs, AIRPARIF met en œuvre leur protocole de tests de qualification afin de valider ou non l'achat et /ou l'utilisation de tous leurs analyseurs. AIRPARIF applique dans leur Laboratoire de métrologie un protocole interne: réf. MO 255 -C- Annexe1, appelé "cahier de laboratoire", dont les tests métrologiques s'appuient sur les prochaines normes CEN du TC 264 WG12.

Les Réseaux sont favorables à ces tests dans la mesure où ils permettent de valider le bon fonctionnement des analyseurs avant de les installer en station. A cet effet AIRPARIF réceptionne tous leurs analyseurs selon les critères de fréquences suivants:

- Une fois par an pour tous les analyseurs,
- Après une grosse panne ou modification majeure de l'analyseur,
- A la réception d'un nouvel analyseur,

Les critères des tests sont les suivants:

- Date, identification, matériel utilisé, milieu ambiant
- Vérification du matériel:
 - Tests de défauts : conforme /non conforme
 - Tests de télécommande: conforme /non conforme
 - Sorties analogiques 0-10V selon tolérances de 0.02V: conforme /non conforme
 - Paramètres fixes: conforme /non conforme
 - Paramètres multiplexeur: conforme /non conforme
 - Débits et conformités selon valeurs admissibles
 - Configuration des gammes:

NO NO2 NOx	=0-1000ppb
SO2 et O3	=0-500ppb
CO	= 0-50 ppm
BTX	=0-50ppb
M B (micro- balance)	=0-200µg/m3

- Seuils de réglage de zéro :

sur l'afficheur numérique au labo:	Sur le terrain
SO ₂ =1ppb	=2ppb
NO et NO _x =1ppb	=2ppb
CO= 0.2ppm	=0.3ppm
O ₃ =1ppb	=2ppb

- Réglage d'échelle aux valeurs de sensibilité selon le lieu d'implantation et selon le principe de la double détermination sur l'afficheur numérique :
- l'acquisition des données notamment sur les points suivants:
- Correspondance entre afficheur et sorties numérique et analogiques
- Traitement de l'arrondi
- Facteurs de conversion ppb en µg/m3
- Test de linéarité effectué sur les écarts par rapport à la droite de régression linéaire en 5 points + le zéro. Par niveau de concentration 5 répétitions indépendantes sont effectuées. Le test d'écart relatif de linéarité et d'ecart-type sont effectués sur les 5 points. Il n'y a pas de test de linéarité effectué sur le zéro comme l'indique la norme. Les résidus doivent être inférieurs à 2% entre 10% et 80% de la plage.
- Temps de réponse: valeur admise inférieure à 3 minutes
- Pour les analyseurs d'oxydes d'azote le rendement du four de conversion sera examiné par TPG à 290 ppb en NO_x et 230 ppb d'O3. L'exigence requise est que tout four < à 98% retournera chez le fournisseur où en maintenance. L'exigence sur le terrain par

TPG est 95%. L'exigence sur le terrain au moyen de bouteilles en NO₂ dont l'incertitude est supérieure à 90% .

Les nouveaux fours de conversion sont maintenus à 400°C

- Détermination du nouveau titre de l'étalon de travail en station (O₃ à 200ppb et SO₂ à 100ppb).

A la fin de ces tests l'analyseur sera qualifié comme étant conforme ou non.

Avant cette procédure de réception les analyseurs auront été :

- Dépoussiérés
- Démontés entièrement
- Les pièces usagées auront été réparées par AIRPARIF ou par le fournisseur voire remplacées par des éléments neufs notamment pour les fours et les lampes à fluorescence UV
- Au remontage tous les tests sur les circuits électroniques auront été vérifiés. Ces opérations ci-dessus auront demandé 15 jours de maintenance.
- L'appareil retournera ensuite au laboratoire de métrologie où il sera réglé et maintenu en fonctionnement pendant une certaine période de vieillissement. A la fin de cette période un logo vert sera apposé en face avant de l'analyseur . Il pourra alors être utilisé par l'exploitation.

Ces tests ont permis de déceler des anomalies de fonctionnement telles que :

- des problèmes de linéarité,
- des problèmes liés aux rendements de fours de conversion.
- Les appareil ayant été utilisés plus de 7 ans, trop vieux ne seront plus réparés, ils seront réformés si le PM nécessite d'être remplacé et si le cahier de laboratoire le justifie.

En 2002 un certain nombre d'analyseurs ont été décelés non conforme pour les raisons suivantes:

- Défaut de linéarité
- Défauts de rendement de four de conversion

Annexe N° 7

Compte rendu de la réunion avec AIR NORMAND/REMAPP



Verneuil en Halatte le 29/01/2003

Yves Godet

Direction des Risques Chroniques

B.P. N° 2 60550 Verneuil en Halatte

Tél. 03 44 55 65 37

Fax.: 03 44 55 63 02

E-mail : yves.godet@ineris.fr

Compte-rendu de la réunion "Réception des analyseurs ou tests de qualification"

du 29 janvier 2003 dans les locaux de REMAPPA, 21, avenue de la porte des Champs
76000 Rouen.

Etaient présents le 29 /01/2003 dans les locaux de REMAPPA

Mohamed Hamida REMAPPA

Jean-François Laquerrière REMAPPA

Yves GODET INERIS

Le but de cette réunion était de faire le point sur les tests de qualification ou réception pratiqués par le réseau de niveau 3: REMAPPA .

REMAPPA réceptionne les analyseurs au sens large C'est à dire que ce peut être aussi bien un local, qu'une station d'acquisition ou qu'un analyseur, etc.... Ces tests de réceptions sont effectuées depuis 1999.

Les mélanges de gaz pour étalonnage utilisés par REMAPPA (niveau 3) sont raccordées systématiquement à la chaîne nationale d'étalonnage de niveau 2: AIRPARIF. La périodicité des contrôles est de trois mois.

Le réseau dispose des transferts: étalons dédiés pour chaque polluant qui sont les suivants:

Pour les équipements dépendant de Rouen:

- 5 valises VE3M,
- 2 bouteilles de NO,
- 1 bouteille de CO,

Pour les équipements dépendant du Havre

- trois bouteilles de NO

- 1 bouteille de CO.

Pour ce qui est de la réception des analyseurs, REMAPPA met en œuvre "leur protocole de tests de réception en station de mesure – mise en service sur site.

Ce protocole est sous assurance qualité. C'est la procédure P200 A.

Elle permet de valider l'achat et /ou l'utilisation de tous leurs équipements y compris les analyseurs.

REMAPPA dispose:

- fiches d'enregistrement :
- "FE 200A" en 10 points tels que contrôles administratifs, contrôle des paramètres, installation sur site,...
- "FE 201 A" sur la réception des stations de mesure
- mode opératoire:
- "MO 250 A" en 17 taches comprenant notamment les tests de fuites , de temps de réponse et de linéarité
- Un formulaire d'enregistrement "FE 251A" permettant de consigner tout le suivi de l'équipement.

REMAPPA s'appuie déjà sur les prochaines normes CEN du TC 264 WG12, notamment sur les tests de linéarité.

Le Réseau est favorable à ces tests dans la mesure où il permet de valider le bon fonctionnement de leurs analyseurs avant de les installer en station. A cet effet REMAPPA réceptionne tous leurs analyseurs dont le parc est au nombre de 68 environ pour Rouen et Le Havre et selon les critères de fréquences suivants:

- Une fois par an pour tous les analyseurs,
- Après une grosse panne ou modification majeure de l'analyseur,
- A la réception d'un nouvel analyseur,

Voici quelques critères des tests.:

L'ensemble des critères sont consignés dans fiches d'enregistrement, modes opératoires, et formulaires d'enregistrements mentionnés ci-dessus.

- Date, identification, matériel utilisé, milieu ambiant
- Vérification du matériel:
 - Tests de défauts : conforme /non conforme
 - Tests de télécommande: conforme /non conforme
 - Sorties analogiques 0-10V selon tolérances de 0.02V: conforme /non conforme
 - Paramètres fixes: conforme /non conforme
 - Paramètres multiplexeur: MUX
 - Débits et conformités selon valeurs admissibles
 - Test de fuite
 - Réglage du rétro
 - Réglage du point d'échelle
 - Temps de réponse
 - Contrôle du Kicker
 - Tests de linéarité

- Tests sur l'air de zéro
- Configuration des gammes:

NO NO2 NOx	=0-1000ppb
SO2 et O3	=0-1000ppb
CO	= 0-10 ppm
BTX	=0-200µg/m3

Concernant les gammes REMAPPA mentionne que si l'on travaille en mode numérique , il n'y a pas de possibilité de perdre l'information même si l'on dépasse la gamme et ce jusqu'à un facteur 2.

- Seuils de réglage de zéro

sur l'afficheur numérique au labo:	Sur le terrain
SO ₂ =1ppb	=2ppb
NO et NO _x =1ppb	=2ppb
CO= 0.2ppm	=0.3ppm
O ₃ =1ppb	=2ppb

- Test de linéarité effectué sur les écarts par rapport à la droite de régression linéaire en 5 points: 0, 100, 300, 500, 700, 950 + le zéro. Par niveau de concentration 10 répétitions indépendantes sont effectuées à raison d'une par minute. Le test d'écart relatif de linéarité et d'écart-type sont effectués sur les 5 points. Les résidus doivent être inférieurs à 5% entre 10% et 80% de la plage.
- Temps de réponse: valeur admise inférieure à 3 minutes
- Pour les analyseurs d'oxydes d'azote le rendement du four de conversion est examiné par TPG à ? ppb en NO_x et ? ppb d'O3. L'exigence requise est que tout four < à 98% retournera chez le fournisseur où en maintenance.

A la fin de ces tests , aucun analyseur n'été mentionné non conforme.

Avant cette procédure de réception les analyseurs auront été :

- Dépoussiérés
- Les pièces usagées auront été réparées REMAPPA ou par le fournisseur voire remplacées par des éléments neufs
- Au remontage tous les tests sur les circuits électroniques auront été vérifiés. C'est le même opérateur qui effectue toutes les opérations de maintenance.

Ces tests ont permis de déceler des anomalies de fonctionnement telles que :

- des problèmes de dérive de zéro pour les analyseurs de SO2. Il semble que ces derniers soient très sensible à la température.
- linéarité,
- des problèmes liés aux rendements de fours de conversion,
- Les appareil sont utilisés indépendamment de leur âge.
-

En 2002 aucun analyseur n'a été mentionné non conforme

Annexe N° 8

Extrait de tests effectués à AIR Languedoc-Roussillon



Test de réception métrologique

Date du contrôle : 15/05/2002 **Appareil contrôlé :** Analyseur d'oxydes d'azote
Nom de l'opérateur : Corinne Marzolf **Type :** NOx 2000G
N° série : 9120133
Fabricant : Seres

Remarque : Pour l'ensemble des tests réalisés, l'analyseur est scruté en numérique. Sa pleine échelle est réglé à 1000ppb.

1. Vérification des paramètres de fonctionnement :

Paramètres de fonctionnement	Valeurs normales	Valeurs mesurées	Commentaire
Pression Gaz [mBar]	900 à 1000	985	conforme
Température Boitier [°C]	T° ambiante	27,7	conforme
Température Four [°C]	310	310	conforme
Haute Tension [V]	-800	-790	conforme
Pression Cuve [mBar]	150	240	non conforme*
Chopper [tr/min]	400	345	conforme
Débit échantillon affiché [l/h]	30	30	non cohérent
Débit échantillon mesuré [l/h]	/	45	

* : mais pas d'alarme analyseur

La documentation ne précise pas les plages de tolérances pour l'ensemble des paramètres mesurés.

2. Vérification de la stabilité de la mesure :

La stabilité de la mesure de l'analyseur a été vérifiée pendant 1 heure au point zéro et au point d'échelle (environ 440 ppb).

Pour le point zéro, les variations mesurées sont restées **inférieures à 1 ppb**.

Pour le point d'échelle, le signal mesuré a subi des variations **inférieures à 1%**.

3. Vérification de la linéarité :

Bouteille haute teneur servant à la dilution N° : 15391

Concentration de référence avant dilution [ppb] : 85,02

Tableau des concentrations :

Concentration C générée [ppb]	Nombre de répétitions n	Temps de prise en compte [min]
31,8	7	5
60,3	7	5
117,3	7	5
216,9	7	5
324,9	7	5
432,5	7	5

Annexe N° 9

Extraits de tests effectués à COPARLY

Tests de qualification analyseurs CO

MARQUE	TYPE	N° SERIE	RESEAU
ENVIRONNEMENT SA	CO11M	934	COPARLY

REPETABILITE

	C6	C5	C4	C3	C2	C1	C0
	30,75	24,69	18,46	13,60	8,78	4,65	-0,05
	30,70	24,65	18,47	13,60	8,79	4,66	-0,04
	30,66	24,67	18,45	13,59	8,78	4,69	-0,05
	30,72	24,67	18,49	13,56	8,78	4,71	-0,01
	30,57	24,68	18,41	13,57	8,74	4,64	-0,03
ni	5	5	5	5	5	5	5
Y _m	30,68	24,67	18,46	13,58	8,77	4,67	-0,04
S	0,07	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02
Y _{max}	30,75	24,69	18,49	13,60	8,79	4,71	-0,01
Y _{min}	30,57	24,65	18,41	13,56	8,74	4,64	-0,05
TC	1,603	1,223	1,401	1,184	1,686	1,226	1,507
TG	1,715	1,715	1,715	1,715	1,715	1,715	1,715

Plage analyseur (ppm) : 50

Ym (ppm)	S (ppm)	S (%)
-0,04	0,02	-
4,67	0,03	-
8,77	0,02	-
13,58	0,02	-
18,46	0,03	-
24,67	0,02	0,1
30,68	0,07	0,2

LINEARITE

C (ppm)	Y (ppm)	Y' (ppm)	dc (ppm)
0,00	-0,03	-	-
4,82	4,53	4,59	-0,06
9,05	8,74	8,81	-0,08

Coef. Corrélation : 0,9999537

Pente : 0,996

Ord. origine (ppm) : -0,206

Tests de qualification analyseurs SO2

MARQUE	TYPE	N° SERIE	CLIENT
T.E.I	43C	43C-69482-364	ASCOPARG

REPETABILITE

	C6	C5	C4	C3	C2	C1	C0
	715,2	577,5	407,8	209,2	102,4	52,2	-0,7
	715,5	576,8	409,1	208,0	103,1	52,1	-0,9
	714,3	575,8	409,9	208,6	103,1	52,0	-0,9
	715,7	575,9	409,8	209,0	103,8	52,0	-0,9
	715,5	576,2	409,3	209,0	103,7	51,8	-0,9
ni	5	5	5	5	5	5	5
Y _m	715,2	576,4	409,2	208,8	103,2	52,0	-0,9
S	0,6	0,7	0,8	0,5	0,6	0,1	0,1
Y _{max}	715,7	577,5	409,9	209,2	103,8	52,2	-0,7
Y _{min}	714,3	575,8	407,8	208,0	102,4	51,8	-0,9
TC	1,678	1,474	1,630	1,626	1,454	1,483	1,789
TG	1,715	1,715	1,715	1,715	1,715	1,715	1,715

Plage analyseur (ppb) : 1000

Ym (ppb)	S (ppb)	S (%)
-0,9	0,1	-
52,0	0,1	-
103,2	0,6	-
208,8	0,5	0,2
409,2	0,8	0,2
576,4	0,7	0,1
715,2	0,6	0,1

LINEARITE

	C (ppb)	Y (ppb)	Y' (ppb)	d _c (ppb)	d _r (%)
C0	0,0	0,1	-	-	-
C1	55,1	54,2	54,8	-0,6	-
C2	106,2	106,0	107,0	-1,0	-0,9
C3	211,2	213,6	214,1	-0,5	-0,2
C4	407,6	415,3	414,4	0,8	0,2
C5	575,8	585,7	586,0	-0,3	-0,1
C6	711,5	724,6	724,5	0,1	0,0

Coef. Corrélation : 0,9999950
 Pente : 1,020
 Ord. origine (ppb) : -1,387

Tests de qualification analyseurs SO2

MARQUE	TYPE	N° SERIE	CLIENT
T.E.I	43C	43C-72526-371	COPARLY

REPETABILITE

	C6	C5	C4	C3	C2	C1	C0
	699,5	565,8	403,1	206,7	101,9	51,7	-0,5
	699,1	565,2	403,2	205,8	101,1	51,6	-0,7
	700,1	565,3	402,2	205,0	102,0	51,9	-0,9
	700,4	566,9	401,5	206,2	102,4	51,7	-0,8
	698,6	564,7	402,4	206,1	101,9	51,7	-0,6
ni	5	5	5	5	5	5	5
Y _m	699,6	565,6	402,5	206,0	101,9	51,7	-0,7
S	0,7	0,8	0,7	0,6	0,5	0,1	0,2
Y _{max}	700,4	566,9	403,2	206,7	102,4	51,9	-0,5
Y _{min}	698,6	564,7	401,5	205,0	101,1	51,6	-0,9
TC	1,263	1,585	1,396	1,521	1,632	1,630	1,458
TG	1,715	1,715	1,715	1,715	1,715	1,715	1,715

Plage analyseur (ppb) : 1000		
Ym (ppb)	S (ppb)	S (%)
-0,7	0,2	-
51,7	0,1	-
101,9	0,5	-
206,0	0,6	0,3
402,5	0,7	0,2
565,6	0,8	0,1
699,6	0,7	0,1

LINEARITE

	C (ppb)	Y (ppb)	Y' (ppb)	d _c (ppb)	d _c (%)
C0	0,0	-0,1	-	-	-
C1	55,1	53,9	55,1	-1,2	-
C2	106,2	106,0	106,9	-0,9	-0,9
C3	211,2	213,8	213,3	0,5	0,2

Coef. Corrélation : 0,9999913
 Pente : 1,014
 Ord. origine (ppb) : -0,769