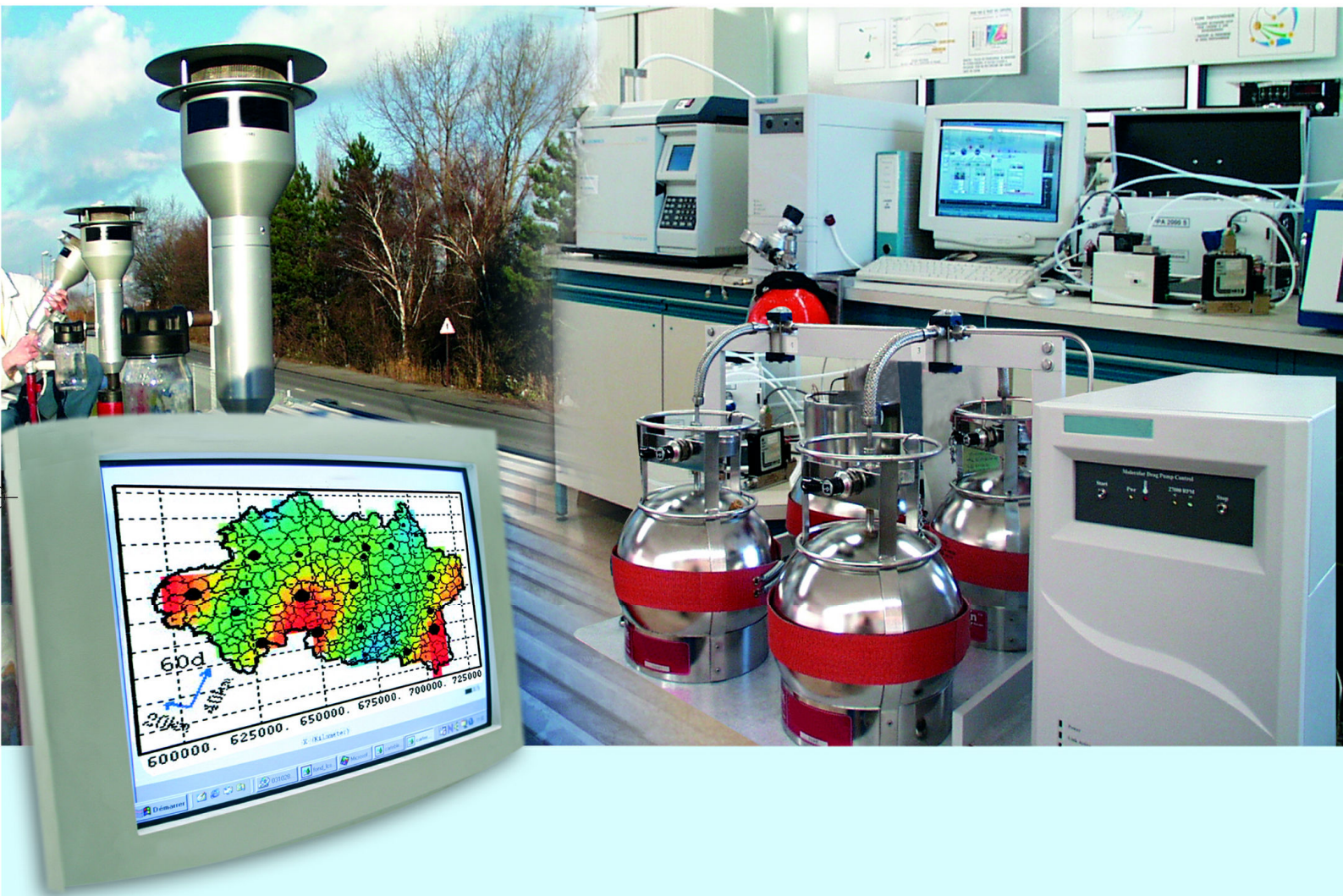




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



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

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

Décembre 2006

Version finale

C. RAVENTOS





Ministère de l'Ecologie
et du Développement Durable

PREAMBULE

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

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

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



Ministère de l'Écologie
et du Développement Durable

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

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

Décembre 2006

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

Ce document comporte 28 pages (hors couverture).




	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/NERIS 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.	6
3.1 Evaluations de 2003.....	6
3.2 Essais de 2004.....	6
3.3 Commentaires.....	8
4. RÉSULTATS DES ESSAIS REALISES EN 2005 ET EN 2006.....	9
4.1 Conditions d’essai et protocole du test de sensibilité a l’humidité	9
4.2 scrubbers testés.....	12
4.3 Résultats des essais	13
4.4 Commentaires.....	17
4.5 Principe du phénomène d’interférence.....	19
5. CONCLUSION.....	21
6. LISTE DES ANNEXES	23
ANNEXE 1 FICHE DE PROGRAMME DE L’ETUDE	24
ANNEXE 2 SCHÉMA DU BANC D’ESSAIS.....	27
ANNEXE 3 CHRONOGRAMME DU TEST D’INFLUENCE DE L’HUMIDITÉ.....	28

1. RESUME

Les essais d'influence de l'humidité de l'air échantillonné 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. Outre le biais sur la mesure et l'impact sur l'incertitude de mesure, il est à noter que la norme NF EN 14625 « Qualité de l'air ambiant - Méthode normalisée de mesurage de la concentration d'ozone par photométrie UV » exige que la sensibilité de l'analyseur à la vapeur d'eau conduise à un écart ne dépassant pas 10 ppb, pour une humidité relative de 80% à 20°C et 101,3 kPa.

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 son remplacement avec une périodicité définie mais un contrôle de son efficacité vis à vis de l'élimination de l'ozone), 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 Les essais de 2004 ont montré que l'analyseur 2000G (analyseur SERES) équipé d'un scrubber en laine d'argent chauffé n'est pas concerné par ce problème : la sensibilité à l'humidité détectée lors de ces essais n'était pas liée au scrubber.

Deux séries d'essais ont été réalisées :

- 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.

Résultats : tous les coefficients de sensibilité obtenus en 2005 avec des scrubbers ayant été utilisés 6 mois dans des analyseurs en station, ont été inférieurs au critère de performance de 10 ppb.

- En 2006 : pour la deuxième phase des essais, il était prévu d'évaluer cette sensibilité avec des scrubbers de 3 mois ou de 12 mois, selon les résultats obtenus en 2005 avec des scrubbers de 6 mois, c'est à dire selon que la majorité des écarts était supérieure ou inférieure à 10 ppb. La deuxième phase des essais a donc été réalisée avec des scrubbers de 12 mois

Résultats : les essais réalisés en 2006 ont conduit pour la plupart des scrubbers aux mêmes résultats, c'est à dire à un écart inférieur à 10 ppb.

Une interférence négative semblable à celle obtenue lors des essais de 2003-2004 n'a été observée que pour un scrubber (testé en 2005) qui avait été utilisé 18 mois.

Les résultats pour les deux séries d'essais sont donc très différents de ceux qui avaient été obtenus, et qui laissaient supposer que les essais conduiraient à des interférences négatives et avec des écarts bien supérieurs à 10 ppb (en valeur absolue).

Il est difficile d'expliquer la raison des écarts de résultats entre les essais 2003-2004 et ceux de 2005-2006, les essais ayant été réalisés dans les mêmes conditions (même mode opératoire et même banc d'essais). Deux hypothèses peuvent être émises : la réversibilité de l'effet du scrubber sur la sensibilité des analyseurs à l'humidité quand le scrubber n'est plus soumis à un débit d'air ; en effet les scrubbers ont été déposés avant d'être testés et il s'est parfois écoulé plusieurs semaines avant que ces scrubbers n'aient été sollicités lors du test. Toutefois cette hypothèse est fragile compte tenu qu'aucun scrubbers avec lesquels plusieurs essais ont été réalisés, n'a conduit à un écart en présence de vapeur d'eau, supérieur au critère de performance à respecter. L'autre hypothèse qui semble plus vraisemblable est une modification des scrubbers ou du catalyseur engagée suite aux essais de l'INERIS, les fabricants ou fournisseurs des analyseurs qui ont été évalués ayant transmis les résultats des études de 2003 et 2004 à leur fournisseur de scrubber.

Cette hypothèse pourrait en outre être cohérente avec une des explications supposées quant à l'origine de l'interférence de l'humidité qui serait l'entraînement de particules d'oxyde de manganèse favorisé par les variations importantes d'humidité de l'échantillon pendant les tests et donc de la pression partielle qui conduirait à une désorption de molécules du catalyseur : la présence de molécules dans la chambre de mesure entraîne une diffraction du rayonnement, qui arrive de façon moins intense sur le détecteur, et produit un effet comparable à l'absorption du rayonnement par l'ozone.

Les résultats des deux séries d'essais en 2005-2006 montrant finalement que les analyseurs équipés de tels scrubbers sont conformes au critère de performance fixé dans la norme, l'étude ne conduit pas à proposer une périodicité de changement des scrubbers autre que celle spécifiée par le fabricant.

Toutefois il convient de garder à l'esprit cette possibilité d'interférence et de dérive de la mesure dans le temps, afin de pouvoir vérifier en cas de dysfonctionnement si le scrubber n'en n'est pas la cause.

L'étude a été réalisée en collaboration avec plusieurs AASQA qui ont fourni en 2005 et en 2006 les scrubbers pour les tests. Le LCSQA a envoyé un scrubber neuf en échange. Il est à noter que pour certains analyseurs, les AASQA ont procédé à un changement de scrubber à une période différente de celle prévues sur leur planning d'entretien des appareils, afin que nous disposions des scrubbers à la période définie pour les essais.

Environnement SA a également apporté sa contribution à l'étude en prêtant un analyseur O3 42M pour tester les scrubbers de ce modèle d'appareil.

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. Outre le biais sur la mesure et l'impact sur l'incertitude de mesure, il est à noter que la norme NF EN 14625 « Qualité de l'air ambiant - Méthode normalisée de mesurage de la concentration d'ozone par photométrie UV » exige que la sensibilité de l'analyseur à la vapeur d'eau conduise à un écart ne dépassant pas 10 ppb, pour une humidité relative de 80% à 20°C et 101,3 kPa.

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, deux analyseurs O3 41M, et un analyseur O3 42M avec les différents scrubbers collectés.

NOTE L'analyseur 2000G (analyseur SERES) équipé d'un scrubber en laine d'argent chauffé n'est pas affecté par ce problème comme cela a été montré par les essais réalisés en 2004. La sensibilité à l'humidité qui avait été détectée n'était pas liée au scrubber.

Deux séries d'essais ont été effectuées :

- En 2005 : avec des scrubbers de 6 mois,
- En 2006 : avec des scrubbers de 12 mois, les essais de la première campagne de tests ayant conduit majoritairement à des écarts inférieurs au critère de performance à respecter pour la sensibilité à la vapeur d'eau, fixé dans la norme NF EN 14625.

Le présent rapport rappelle les résultats des essais qui avaient été obtenus lors de l'évaluation des différents modèles d'appareils et présente ceux issus des essais réalisés dans le cadre de la présente étude.

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 modèle d'analyseur sur les 4 évalués 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, en vue de limiter la sensibilité des analyseurs à l'humidité de l'air échantillonné, 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, et 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 à la vapeur d'eau. Pour détecter la dérive de sensibilité à l'humidité il faudrait que l'humidité de l'air alimentant le générateur soit constante.

Au vu de ces observations, il est apparu que l'erreur de mesure et l'incertitude associée à la sensibilité à l'humidité, évoluaient avec l'âge du scrubber et étaient 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 pourrait atténuer l'erreur : en effet le fait d'ajuster l'analyseur avec de l'air humide permettrait de prendre en compte la sensibilité de l'analyseur à la vapeur d'eau, pour la teneur générée pendant l'ajustage ; l'écart potentiel d'humidité entre l'air échantillonné et le gaz généré pour ajuster l'analyseur étant plus faible que dans le cas d'un générateur fonctionnant avec de l'air sec, cela conduirait donc à un moindre écart sur la mesure d'ozone. Mais il est nécessaire que l'humidité de l'air utilisé pour générer le gaz pour étalonnage 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 ET EN 2006

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

Lors des essais réalisés en 2005 et en 2006, il a été appliqué le même protocole que celui utilisé en 2004, à savoir le protocole de la norme revu et détaillé en vue des essais d'évaluation d'analyseurs, et les essais ont été effectués avec les mêmes installations (enceinte thermostatique et banc d'essai équipé des mêmes dispositifs de génération de gaz, de mesure...). Le banc d'essai et le protocole appliqués sont décrits ci-après.

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 pré filtration 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 :

De l'air est humidifié par barbotage dans une ampoule contenant une lame d'eau, l'ampoule étant placée dans un bain thermostaté. Le mélange air humide - ozone sec s'effectue dans une ampoule chauffée pour éviter toute condensation, puis le mélange est injecté dans un 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 du gaz généré et prélevé par les analyseurs en test.

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 2.

Les réglages et stabilité des conditions d'environnement pendant les essais sont données dans le tableau 2.

Tableau 2 : conditions d'environnement pendant les tests

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 de sensibilité à la vapeur d'eau sont 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 fluidique 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'interférent, et de prendre en compte l'influence éventuelle de paramètres autres que l'interférent 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 O₃ passe à 0 ppb pendant 1/2 h.

Pour chacune des deux phases d'injection (aux niveaux 0 et 120 ppb en O₃), 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'O₃, 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 O₃), 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 3.

Calcul des facteurs de sensibilité à l'humidité :

- Au niveau 0 ppb d'ozone :

$$X_{H_2O,z} = \overline{Y_{h,z}} - \frac{\overline{Y_{s,z}} + \overline{Y'_{s,z}}}{2} \text{ en ppb d'O}_3 \text{ pour une humidité relative de 80\% (à } 20^\circ\text{C et } 101,3 \text{ kPa).}$$

- Au niveau 120 ppb d'ozone :

$$X_{H_2O,120} = \overline{Y_{h,120}} - \frac{\overline{Y_{s,120}} + \overline{Y'_{s,120}}}{2} \text{ en ppb d'O}_3 \text{ pour une humidité relative de 80\%.$$

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, dans le programme, de tester 7 scrubbers de chaque modèle d'analyseur et pour chaque série de tests (scrubbers de 6 et 12 mois).

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. En outre ce modèle est relativement peu utilisé en AASQA actuellement : il représente moins de 8% du parc des analyseurs d'ozone. Il n'a donc pas été possible de collecter le nombre de scrubbers envisagé initialement dans le programme de l'étude, avec les périodes d'utilisation recherchées, même si plusieurs utilisateurs de ce modèle ont spécifiquement pour l'étude, changé leurs pratiques et remplacé leurs scrubbers pour qu'il puisse être testé.

En revanche, il a été testé davantage de scrubbers d'analyseurs O3 41M, ce modèle d'appareils étant le plus utilisé en AASQA.

Quelques difficultés d'organisation des essais ont été rencontrées également en raison des plannings de maintenance et donc de changement des scrubbers des analyseurs d'ozone. Ces plannings sont établis par les AASQA en fonction des fluctuations annuelles de concentration en ozone dans l'année : les maintenances sont effectuées entre mars et juin afin d'assurer un fonctionnement optimum des appareils pendant l'été, période de pointe de concentration en ozone, puis entre septembre et novembre.

Afin d'effectuer, pour chacune des deux séries d'essais (2005 et 2006), tous les essais simultanément, il a donc fallu attendre la deuxième maintenance c'est à dire le dernier trimestre pour réaliser les essais, ce qui a conduit à un décalage du rendu des résultats de l'étude.

Les scrubbers ont été fournis par les AASQA suivantes :

- Air APS
- Air Languedoc Roussillon
- AIRLOR
- AIRPARIF
- ASPA
- ORAMIP

4.3 RESULTATS DES ESSAIS

Pour tester les scrubbers, ceux-ci ont été placés successivement dans quatre analyseurs : deux analyseurs O3 41M, un analyseur O3 42M, et un analyseur 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 collectés auprès des AASQA, cet écart est bien imputable au scrubber testé et non pas à un dysfonctionnement de l'analyseur. Un test avec un scrubber neuf a été refait en fin de série d'essais afin de vérifier que les analyseurs n'ont pas dérivé ou ne présentent pas une sensibilité à un paramètre autre que la vapeur d'eau.

Les deux tableaux qui suivent synthétisent les résultats obtenus lors des deux séries d'essais.

Sont donnés :

- Les facteurs de sensibilité à une teneur de 0 ppb d'ozone : $X_{int,z}$, et à une teneur de 120 ppb d'ozone : $X_{int,120}$,

Les valeurs des facteurs de sensibilité obtenus pendant les essais ont été extrapolées à une humidité relative de 80% pour une température de 20°C et une pression atmosphérique de 101,3 kPa.

- La période d'utilisation des scrubbers dans des analyseurs en station de surveillance de la qualité de l'air, avant qu'ils ne soient envoyés à l'INERIS pour les essais.

Les différents scrubbers testés sont désignés par des lettres successives A, B, C... ; « N » désigne un scrubber neuf. Dans certains cas, le même scrubber a été utilisé pour plusieurs tests.

Tableau 3 : première série d'essais :

Essai	Date	Coeff de sensibilité	O3 42 M		TEI 49C		O3 41 M (analyseur 1)		O3 41 (analyseur 2)	
			Valeur coeff	Réf. Scrubber, durée d'utilisation	Valeur coeff,	Réf. Scrubber, durée d'utilisation	Valeur coeff	Réf. Scrubber, durée d'utilisation	Valeur coeff	Réf. Scrubber, durée d'utilisation
1	21/12/05	X _{int,z}	-2,1	N	-3,4	N	0,8	N	-0,4	N
		X _{int,120}	-4,2		-4,5		0,3		-1,4	
2	04/01/06	X _{int,z}	-5,2	N	-8,4	N	-1,3	N	-2,4	N
		X _{int,120}	-6,9		-8,6		-0,7		-2,7	
3	06/01/06	X _{int,z}	-2,1	A1 5,9m	-1,5	A2 5,7m	2,8	N	0,1	A4 5,9m
		X _{int,120}	-1,6		-1,6		-1,5		-0,6	
4	09/01/06	X _{int,z}	-4,9	B1 5,8m	-2,0	B2 6,6m	1,8	N	0,4	B4 5,8m
		X _{int,120}	-4,8		-2,9		-3,0		-1,3	
5	10/01/06	X _{int,z}	-0,9	C1 5,9m	-0,2	C2 7,1m	2,3	N	6,0	C4 5,9m
		X _{int,120}	-1,1		-0,3		1,6		-0,8	
6	11/01/06	X _{int,z}	-1,3	D1 5,8m	-1,0	D2 10m	2,5	D3 5,7m	0,2	C4 5,9m
		X _{int,120}	0,2		-0,9		0,8		-0,9	
7	13/01/06	X _{int,z}	-1,4	E1 5,7m	-6,5	E2 <u>17,8m</u>	11,8	E3 5,9m	-3,1	C4 5,9m
		X _{int,120}	-0,2		-6,3		4,4		-7,9	
8	16/01/06	X _{int,z}	-1,8	F1 6,8m	-4,8	E2 <u>17,8m</u>	-1,7	F3 5,4m	-1,9	C4 5,9m
		X _{int,120}	-3,2		-10,3		-1,9		-1,1	
9	17/01/06	X _{int,z}	-2,4	G1 7,6m	-5,5	E2 <u>17,8m</u>	3,8	G3 5,6m	0,2	C4 5,9m
		X _{int,120}	-1,7		-6,8		-2,0		-1,3	
10	19/01/06	X _{int,z}	-3,6	H1 (age non connu)	-10,1	E2 <u>17,8m</u>	-	-	-0,6	C4 5,9m
		X _{int,120}	-1,8		-9,1		-		-1,1	
11	20/01/06	X _{int,z}	-1,4	I1 3,5m	-7,5	E2 <u>17,8m</u>	5,6	I3 2,5 m	0,1	C4 5,9m
		X _{int,120}	-3,0		-9,7		-1,1		-2,5	
12	24/01/06	X _{int,z}	-2,7	N	-2,8	N	3,1	N	-2,1	N
		X _{int,120}	-4,1		-4,9		-0,6		-3,1	
Nombre total de scrubbers testés			9		5 dont 3 de ≈6mois et 2 de 10 et 18 mois		5		3	

« m » : mois

Constats :

Parmi les scrubbers qui avaient été utilisés 6 mois dans des analyseurs fonctionnant en AASQA, excepté un, tous ont conduit à des écarts de mesure en présence de vapeur d'eau, inférieurs au critère de performance à respecter de 10 ppb. Seul le scrubber d'analyseur O3 41M référencé E3 (essai 7) présente une sensibilité dépassant le critère de la norme : +12 ppb au niveau de concentration 0 en ozone.

Compte tenu de ces résultats, la deuxième série d'essais a porté sur des scrubbers de 12 mois.

Au cours de cette première série d'essais il a également été testé 2 scrubbers d'analyseurs TEI 49C respectivement de 10 mois et 18 mois. Le premier respecte le critère de performance. Le second qui a été laissé dans l'analyseur au cours de 4 essais successifs montre une sensibilité à l'humidité avec des facteurs de sensibilité au cours de ces essais, compris entre -6 et -11 ppb ; on peut considérer que cet analyseur peut conduire à un biais supérieur au niveau à ne pas dépasser.

Tableau 4 : deuxième série d'essais

Essai	Date	Coeff de sensibilité	O3 42 M		TEI 49C		O3 41 M (analyseur 1)		O3 41 (analyseur 2)	
			Valeur coeff	Réf. Scrubber, durée d'utilisation	Valeur coeff,	Réf. Scrubber, durée d'utilisation	Valeur coeff	Réf. Scrubber, durée d'utilisation	Valeur coeff	Réf. Scrubber, durée d'utilisation
1	31/10/06	X _{int,z}	-0,4	N1	-0,9	N2	0,7	N3	0,3	N4
		X _{int,120}	-4,3		-4,8		0,1		-2,5	
2	02/11/06	X _{int,z}	-0,7	A1	-0,3	A2	7,5	N3	10,4*	A4
		X _{int,120}	-3,4	12,1m	-4,3	12,0m	2,9		10,8*	11,3m
3	07/11/06	X _{int,z}	-1,4	B1	-3,4	B2	1,9	B3	0,2	N3
		X _{int,120}	-0,2	14,1m	-3,1	11,6m	-5,9	11,3m	0,0	
4	08/11/06	X _{int,z}	-0,7	C1	-0,1	C2	1,5	C3	0,2	N3
		X _{int,120}	0,6	12,1m	0,4	12,1m	1,6	12,3m	-0,6	
5	09/11/06	X _{int,z}	10,2*	D1	-1,0	D2	-0,6	D3	3,0	D4
		X _{int,120}	10,5*	12,5m	1,5	12,5m	0,0	12,7m	2,9	11,2m
6	13/11/06	X _{int,z}	-1,1	E1	-1,2	E2	1,1	E3	-0,4	E4
		X _{int,120}	-0,3	13,2m	-0,8	12,3mm	1,0	14,5mm	0,4	11,8m
7	14/11/06	X _{int,z}	-1,6	F1	-0,2	F2	1,9	F3	0,5	F4
		X _{int,120}	-1,3	11,9m	0,1	11,9m	1,2	12,3m	0,7	12,7m
8	15/11/06	X _{int,z}	-2,0	G1	-2,7	G2	2,4	N3	0,6	G4
		X _{int,120}	1,0	12,5m	-2,9	3,4m	1,8		0,4	10,5m
9	16/11/06	X _{int,z}	-1,2	N1	-1,2	N2	2,4	N3	1,2	N4
		X _{int,120}	0,0		-2,0		0,2		2,8	
Nombre total de scrubbers testés			7		7 dont 1 de ≈3mois		5		5	

* : Essais invalidés : on constate sur le graphe que l'offset de 10 ppb qui a été mis sur les analyseurs pour les essais était insuffisant et que la réponse de l'analyseur est « bloquée » à -9,5 ppb alors que la tendance laisse supposer que la concentration n'est pas stabilisée.

Constat

Excepté les deux scrubbers pour lesquels les essais sont invalidés, aucun résultat ne dépasse le critère de performance.

4.4 COMMENTAIRES

Les résultats pour les deux séries d'essais sont très différents de ceux qui avaient été obtenus en 2003 et en 2004, et qui laissaient supposer que les essais conduiraient à des interférences négatives et avec des écarts bien supérieurs à 10 ppb (en valeur absolue).

Il s'est posé la question de savoir si les conditions de réalisation des essais dans le cadre de la présente étude pouvaient avoir une influence sur le résultat de l'essai.

Lors de l'évaluation des analyseurs en 2003, avant de réaliser le test de sensibilité à l'humidité, les appareils et donc les scrubbers, avaient été utilisés plusieurs semaines pour les autres essais de laboratoire. Lors des essais de mise au point du test d'humidité, il s'agissait des mêmes appareils que ceux utilisés pour l'évaluation. Les analyseurs et donc les scrubbers avaient fait l'objet de plusieurs jours d'essais, et pour les tests de mise au point du protocole, à des taux d'humidité relative élevés, de 80% (à 20°C et 101,3 kPa.)

Pour la présente étude les différences de conditions d'essai relevées et l'impact potentiel sur le résultat des essais sont les suivants :

- Les scrubbers ont été déposés (enlevés des analyseurs), et stockés individuellement dans des sachets avant la réalisation des tests, parfois avec plusieurs semaines de stockage. Le facteur conduisant à une sensibilité de l'analyseur à la vapeur d'eau via le scrubber n'est pas identifié. On peut se demander si l'influence de l'humidité sur la mesure d'ozone peut être réversible, c'est à dire si la sensibilité de l'analyseur est liée à un effet sur le catalyseur du scrubber qui est réversible lorsque le scrubber n'est plus balayé par de l'air échantillonné.
- La durée de conditionnement dans un analyseur de chaque scrubber avant la réalisation de l'essai a été d'une nuit, l'analyseur prélevant pendant cette période, l'air ambiant du laboratoire.

Afin de savoir si la période de conditionnement était suffisante et n'influait pas sur le résultat de mesure, notamment dans le cas d'une réversibilité avérée de l'effet d'influence lorsque le scrubber n'est plus soumis à un balayage d'air humide, deux essais supplémentaires ont été effectués. Les scrubbers F1, F2, F3 et F4 de l'essai 7 de la deuxième série d'essais ont été replacés dans les analyseurs ; le premier test a été effectué après une nuit de conditionnement comme pour les autres essais et le deuxième 4 jours plus tard, avec une mesure des appareils dans l'air ambiant entre les deux tests.

Tableau 5 : essais complémentaires en vue de tester l'influence de la durée du conditionnement du scrubber

Essai	Date	Coeff de sensibilité	O3 42 M		TEI 49C		O3 41 M (analyseur 1)		O3 41 (analyseur 2)	
			Valeur coeff	Réf. Scrubber, durée d'utilisation	Valeur coeff,	Réf. Scrubber, durée d'utilisation	Valeur coeff	Réf. Scrubber, durée d'utilisation	Valeur coeff	Réf. Scrubber, durée d'utilisation
10	04/12/06	$X_{int,z}$	-1,3	F1	-0,2	F2	2,5	F3	1,1	F4
		$X_{int,120}$	0,6		0,1		1,9		1,5	
11	08/12/06	$X_{int,z}$	-5,5	F1	-2,4	F2	3,2	F3	0,5	F4
		$X_{int,120}$	-4,2		-3,3		1,4		0,3	

Les résultats ne montrent pas une augmentation de l'interférence de l'humidité.

Les 7 essais répartis sur 10 jours, réalisés sur le scrubber C4 lors de la première série d'essais, conduisent au même résultat : la répétition des tests n'a pas entraîné une augmentation de la sensibilité à l'humidité, même après plusieurs jours de conditionnement tant en air ambiant qu'en air alternativement sec et d'humidité relative de 80% pendant les tests.

Toutefois, il convient de noter que pour le scrubber E2 de la première série de tests qui a fait l'objet de 5 essais, la conclusion par rapport à la moyenne de l'ensemble des résultats est qu'il conduit à une sensibilité de l'analyseur à l'humidité ; mais si seul le premier essai avait été réalisé, le test aurait été considéré comme conduisant à un écart inférieur au critère de performance.

Il se peut donc que sur l'ensemble des scrubbers testés pour lesquels les résultats sont conformes au critère de performance, certains auraient conduit à un écart de résultat plus important en présence de vapeur d'eau si l'essai avait été répété.

Mais on peut considérer que statistiquement, les résultats obtenus avec 46 scrubbers conduisant pour 42 au respect du critère de performance, avec pour certains, des essais répétés, les écarts de mesure liés à l'interférence de l'humidité pour les scrubbers de 6 mois et 12 mois sont inférieurs au seuil à ne pas dépasser.

Une hypothèse pouvant expliquer les écarts de résultats obtenus lors des deux dernières séries d'essai par rapport à ceux de 2003-2004 est qu'il a pu y avoir une modification dans la fabrication des scrubbers suite aux résultats des essais obtenus lors des premiers essais.

Lors de l'évaluation en 2003, un des fournisseurs d'appareils qui étaient évalués avait informé le fabricant de l'analyseur d'ozone qu'il commercialise, du problème constaté, à savoir une sensibilité de l'analyseur à l'humidité qui disparaissait lorsque le scrubber était changé. Des essais réalisés chez le fabricant ont conduit à la conclusion d'un lot de scrubbers « défectueux ».

Les deux autres fabricant et fournisseur des modèles d'analyseurs testés ont également transmis les informations, notamment au fournisseur de scrubbers (fournisseur aux Etats-Unis). Même si dans les deux cas il semble que les

fournisseurs aient, dans un premier temps, montré un certain scepticisme face aux résultats observés qui leur étaient rapportés, un des fabricants d'analyseurs pense qu'il n'est pas impossible que toutefois des modifications des scrubbers ou de leur process de fabrication aient été apportées. Il lui est déjà arrivé d'informer un fournisseur de problèmes rencontrés, que le fournisseur réfute tout problème mais que quelques mois après il soit constaté finalement une amélioration de l'élément incriminé. Or il semblerait qu'il y ait peu de fabricants de catalyseur en oxyde de manganèse, et d'après un des fabricants, on peut supposer que les scrubbers de plusieurs modèles d'appareils ont la même origine. Si c'est le cas, cela pourrait expliquer une amélioration de la sensibilité à l'humidité pour tous les modèles.

Au vu de ces différents points il est difficile de conclure quant à la raison des écarts de résultats entre les essais 2003-2004 et ceux de 2005-2006. Les essais ont été réalisés en appliquant le même protocole, avec le même banc d'essais, le même mode de génération de l'ozone et de l'humidité. L'hypothèse de réversibilité de l'effet du scrubber sur la sensibilité des analyseurs à l'humidité quand le scrubber n'est plus soumis à un débit d'air, est discutable compte tenu qu'aucun des scrubbers avec lesquels plusieurs essais ont été réalisés, n'a conduit à un écart en présence de vapeur d'eau, supérieur au critère de performance à respecter. Il semble par ailleurs difficile de réaliser une traçabilité de tous les scrubbers testés afin de vérifier s'ils sont issus de même lots, fabriqués par le même fournisseur d'oxyde de manganèse, et que cette fabrication a été modifiée suite aux essais de 2003-2004 ; d'une part parce que la provenance des scrubbers fait partie du « secret » de fabrication des fabricants d'analyseurs, d'autre part parce qu'il semble que même les fabricants d'analyseurs ne soient pas forcément informés des modifications apportées par leurs fournisseurs à certains éléments.

Si les dernières séries d'essais semblent montrer au final une nette amélioration des scrubbers vis-à-vis de la sensibilité à l'humidité qu'ils peuvent entraîner pour les analyseurs d'ozone, voire une non-conformité des analyseurs au critère de performance fixé, il n'en reste pas moins qu'il faut garder à l'esprit cette possible interférence. Et ceci d'autant plus qu'elle peut être encore observée, comme c'est le cas pour le scrubber E2 des essais 2005.

Dans le paragraphe qui suit, il est rappelé le principe du phénomène d'interférence. Aucune donnée n'a été trouvée quant à l'origine de la modification des propriétés du scrubber rendant l'analyseur sensible à l'humidité ; deux suppositions sont émises.

4.5 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 :

- 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 le signal donné par l'échantillon passant directement dans la cellule de mesure et le signal obtenu par passage de l'échantillon au préalable par le scrubber, est proportionnelle à la concentration en O₃ de l'air.

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

- 1^{ère} 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), ce qui est « vu » par l'analyseur comme la présence d'ozone,
- 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.

Si on exclu les résultats obtenus avec 3 scrubbers (E3 en 2005, et A4 et D1 en 2006), 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. Il se forme donc au niveau du scrubber un composé absorbant à 254 nm ou dont la présence diminue le rayonnement reçu par le détecteur.

L'interférence pourrait être liée à la formation d'aérosols d'eau en aval du scrubber, celui-ci agissant comme une « éponge » en présence de vapeur d'eau et conduisant à l'aval à une génération de fines gouttelettes d'eau ou d'un brouillard qui atténuerait davantage le signal de mesure que lorsque l'échantillon passe directement dans la cellule de mesure. Une hypothèse émise par un fabricant d'analyseur est aussi l'entraînement de particules d'oxyde de manganèse, suite à une alternance de gaz sec et de gaz fortement humide qui conduit à des variations de pression partielle et pourrait favoriser l'entraînement de particules de catalyseur lorsque celui est « mal fixé » sur son support. Cette deuxième hypothèse semblerait plus vraisemblable avec une atténuation possible du phénomène d'interférence en cas « d'amélioration » de la fabrication du scrubber.

En ce qui concerne les interférences positives observées avec 3 scrubbers comme cité plus haut, compte tenu du fait que pour deux des essais la mesure était en « butée » (concentration bloquée à la valeur de l'offset) et non stabilisée, il semble peu pertinent de vouloir absolument apporter une explication à ce résultat.

5. CONCLUSION

Lors d'essais d'influence de l'humidité de l'échantillon sur la réponse des analyseurs d'ozone, effectués en 2003 et en 2004, il avait été observé :

- la sensibilité à l'humidité des analyseurs d'ozone équipés d'un scrubber en oxyde de manganèse non chauffé,
- une 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).

Il s'est avéré par ailleurs :

- que cette sensibilité n'était pas détectable lors d'un calibrage d'analyseur,
- que les AASQA avaient des pratiques différentes en matière de périodicité de changement du scrubber,
- et que les fabricants d'analyseurs préconisaient également différentes fréquences de changement du scrubber 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).

Aussi a-t-il paru nécessaire, au vu de ces différences de maintenance des analyseurs en ce qui concerne les scrubbers et de l'impact potentiel sur la mesure du vieillissement des scrubbers se traduisant pas une sensibilité accrue de l'analyseur à l'humidité, de tester des analyseurs équipés de scrubbers d'âges différents afin d'évaluer la dérive de sensibilité à l'humidité au cours du temps, en fonction du vieillissement du scrubber.

L'objectif était de permettre aux utilisateurs d'estimer si une correction des écarts de réponse éventuels était 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 réalisées :

- 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 a été réalisée avec des scrubbers de 12 mois compte tenu des résultats de 2005 qui montraient pour tous les scrubbers de 6 mois des écarts 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.

Les essais réalisés en 2006 ont conduit pour la plupart des scrubbers aux mêmes résultats. Une interférence négative semblable à celle obtenue lors des essais de 2003-2004 n'a été observée que pour un scrubber qui avait été utilisé 18 mois dans un analyseur en station.

Les résultats pour les deux séries d'essais sont donc très différents de ceux qui avaient été obtenus, et qui laissaient supposer que les essais conduiraient à des interférences négatives et avec des écarts bien supérieurs à 10 ppb (en valeur absolue).

Il est difficile d'expliquer la raison des écarts de résultats entre les essais 2003-2004 et ceux de 2005-2006, les essais ayant été réalisés dans les mêmes conditions (même mode opératoire et même banc d'essais). Deux hypothèses peuvent être émises : la réversibilité de l'effet du scrubber sur la sensibilité des analyseurs à l'humidité quand le scrubber n'est plus soumis à un débit d'air ; en effet les scrubbers ont été déposés avant d'être testés et il s'est parfois écoulé plusieurs semaines avant que les scrubbers aient été sollicités lors des tests. Toutefois cette hypothèse est discutable du fait qu'aucun des scrubbers avec lesquels plusieurs essais ont été réalisés, n'a conduit à un écart en présence de vapeur d'eau, supérieur au critère de performance à respecter. L'autre hypothèse qui semble plus vraisemblable est une modification des scrubbers ou du catalyseur, les fabricants ou fournisseurs des analyseurs qui ont été évalués ayant transmis les résultats des études de 2003 et 2004 à leur fournisseur de scrubber.

Cette hypothèse pourrait en outre être cohérente avec une des suppositions quant à l'origine de l'interférence de l'humidité qui serait l'entraînement de particules d'oxyde de manganèse favorisé par les variations importantes d'humidité de l'échantillon pendant les tests et donc de la pression partielle qui conduirait à une désorption de molécules du catalyseur ; molécules entraînant une diffraction du rayonnement dans la chambre de mesure, qui arrive de façon moins intense sur le détecteur, et produit un effet comparable à l'absorption du rayonnement par l'ozone.

Les résultats des deux séries d'essais en 2005-2006 montrant finalement que les analyseurs équipés de tels scrubbers sont conformes au critère de performance fixé dans la norme, l'étude ne conduit pas à proposer une périodicité de changement des scrubbers.

Toutefois il convient de garder à l'esprit cette possibilité d'interférence et de dérive de la mesure dans le temps, afin de pouvoir vérifier en cas de dysfonctionnement si le scrubber n'en n'est pas la cause.

6. LISTE DES ANNEXES

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

ANNEXE 1 **FICHE DE PROGRAMME DE L'ETUDE**

Note : l'étude était intégrée en 2005 et en 2006, à la fiche LCSQA « Polluants réglementés – Etude des appareils de mesure automatiques » qui comprend plusieurs études. Seuls les paragraphes de la fiche correspondant à la présente étude sont rappelés ci dessous.

ETUDES DES APPAREILS DE MESURE AUTOMATIQUES

POLLUANTS REGLEMENTES - APPAREILS DE MESURE AUTOMATIQUES **ETUDES DES APPAREILS DE MESURE AUTOMATIQUES**

2005

CONTEXTE ET OBJECTIFS

Dans le cadre des travaux du LCSQA, l'INERIS propose de poursuivre les travaux relatifs à l'évaluation des instruments de mesure de polluants atmosphériques, et à la mise en œuvre des méthodes de mesure.

Cette activité, à destination des Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air doit aider les utilisateurs à choisir des matériels adaptés à leurs besoins, à optimiser l'assurance qualité de ces appareils, et à préparer la mise en application des futures normes européennes de mesure, notamment pour la mesure de O₃ et NO_x.

Plusieurs axes de travail sont proposés :

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

Lors de l'évaluation des analyseurs d'ozone en 2003 et des essais d'influence de l'humidité sur la mesure d'ozone réalisés en 2004, il a été constaté que la sensibilité à l'humidité était liée, pour certains appareils, à l'état du scrubber.

Il est donc proposé de tester des scrubbers ayant différentes durées d'utilisation, afin d'estimer la dérive de la sensibilité des analyseurs à l'humidité dans le temps. Ceci permettra aux utilisateurs de prendre en compte cette dérive de la mesure due à la sensibilité à l'humidité, et de corriger les écarts éventuels, ainsi que de prévoir la périodicité de changement du scrubber permettant de maintenir les écarts et l'incertitude de mesure à un niveau acceptable.

TRAVAUX PROPOSES POUR 2005

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

Les tests de sensibilité des analyseurs d'ozone à l'humidité menés en 2004 ont mis en évidence que l'influence sur la réponse de l'analyseur est liée, pour certains appareils, au scrubber et dépend de l'état de celui-ci : la sensibilité à l'humidité est variable selon que le scrubber est neuf ou pas.

L'étude a pour objectif d'évaluer l'évolution de la sensibilité des analyseurs à l'humidité en fonction du vieillissement du scrubber. Ceci permettra 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).

Pour ce faire, des scrubbers d'analyseurs ayant différents temps d'utilisation seront récupérés auprès d'AASQA (échange avec des scrubbers neufs) pour les deux modèles d'analyseurs les plus utilisés. Les tests de sensibilité à l'humidité seront effectués sur deux analyseurs (un de chaque modèle), qui seront équipés successivement des différents scrubbers collectés.

Collaborations

AASQA

Équipement à acquérir

Petit matériel

Scrubbers pour l'étude 1.

2006

CONTEXTE ET OBJECTIFS

Dans le cadre des travaux du LCSQA, l'INERIS propose de poursuivre les travaux visant à la connaissance des instruments de mesure de polluants atmosphériques, et à la mise en œuvre des méthodes de mesure.

L'objectif est de permettre aux utilisateurs de disposer des éléments nécessaires pour assurer et optimiser la qualité des mesures, notamment par une connaissance et une maîtrise des performances des appareils et la dérive de celles-ci dans des conditions environnementales difficiles ou en présence d'interférents.

Étude de l'influence de l'humidité sur la mesure d'ozone (étude 2005-2006) :

Lors des essais d'influence de l'humidité de l'échantillon sur la mesure d'ozone réalisés en 2005, les premiers constats de 2004 (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.

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 proposé de tester des scrubbers ayant différentes durées d'utilisation, afin d'estimer la dérive de sensibilité à l'humidité au cours du temps. Ceci est d'autant plus nécessaire que les calibrages des analyseurs avec des gaz secs ne permettent pas de détecter cette influence de la vapeur d'eau et donc les erreurs de mesure en fonctionnement « normal » de l'analyseur.

Deux séries d'essais ont été prévues : la première a été réalisée en 2005, la deuxième sera réalisée en 2006 en se basant, pour les conditions d'essais, sur les résultats de 2005. L'estimation de la dérive de sensibilité des analyseurs à l'humidité dans le temps permettra aux utilisateurs de prendre en compte les écarts de mesure et de les corriger le

cas échéant, ainsi que de prévoir la périodicité de changement du scrubber permettant de maintenir les écarts et l'incertitude de mesure à un niveau acceptable.

TRAVAUX PROPOSES POUR 2006

Etude de l'influence de l'humidité sur la mesure d'ozone (étude 2005-2006) :

Il s'agit de poursuivre en 2006, les tests de sensibilité à l'humidité d'analyseurs équipés de scrubbers en oxyde de manganèse, ayant différentes périodicités d'utilisation. Les scrubbers sont récupérés auprès d'AASQA (échange avec des scrubbers neufs) pour les trois modèles d'analyseurs les plus utilisés : O341M, O3 42M et TEI 49C (l'analyseur 2000G équipé d'un scrubber en laine d'argent chauffé n'est pas concerné par ce problème).

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.

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.

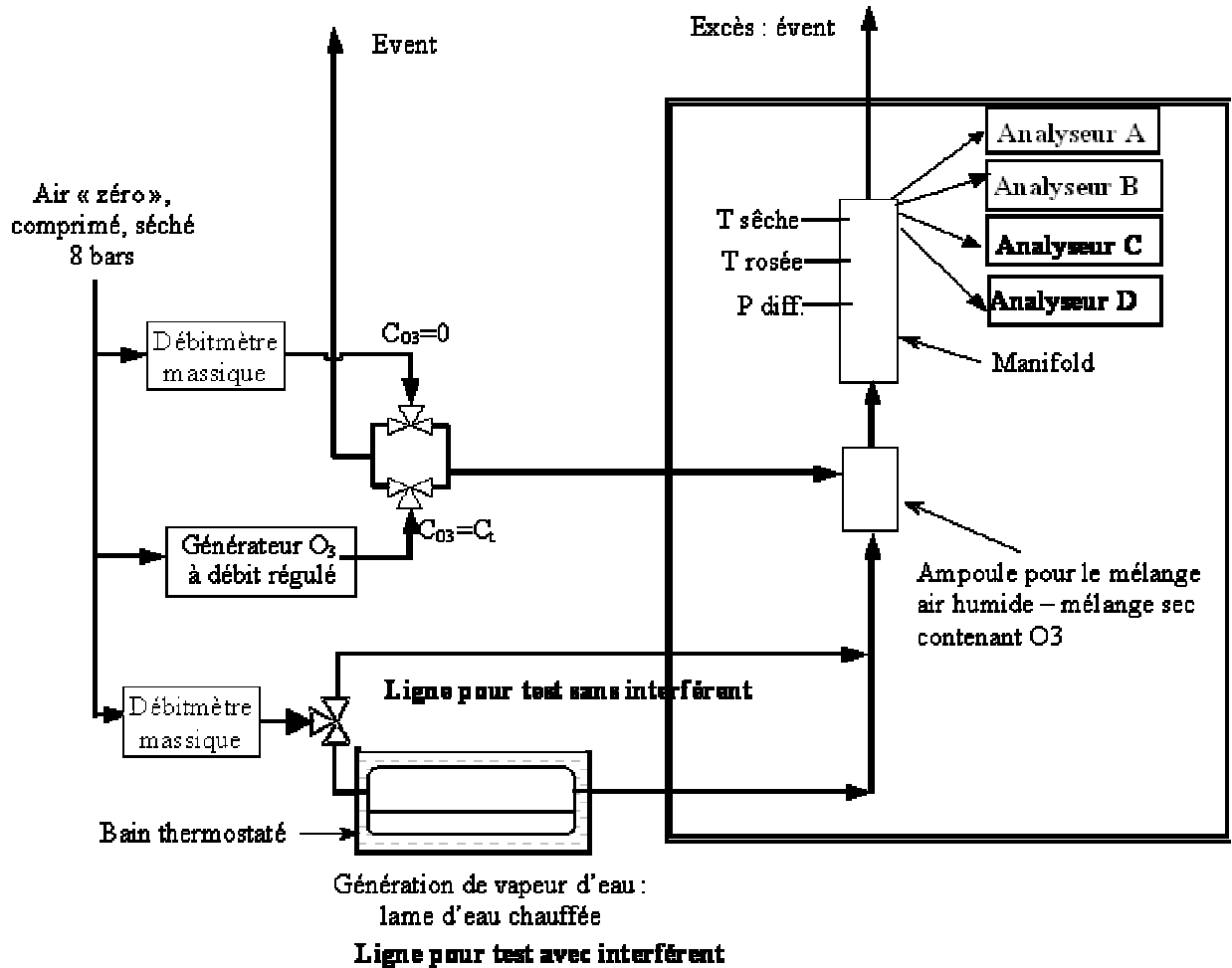
L'évaluation de l'évolution de la sensibilité des analyseurs à l'humidité en fonction du vieillissement du scrubber permettra aux utilisateurs d'estimer si une correction des écarts de réponse éventuels est nécessaire, et de donner des recommandations en terme de fréquence avec laquelle les scrubbers doivent être changés pour respecter le critère de sensibilité à l'humidité donné dans la norme EN 14625.

Collaborations

AASQA, ADEME, EMD, LNE

ANNEXE 2

SCHEMA DU BANC D'ESSAIS



ANNEXE 3

CHRONOGRAMME DU TEST D'INFLUENCE DE L'HUMIDITE

