

NOTE DU LCSQA

THEME 1 : Métrologie - Assurance qualité

Etude n° 1/10 : Intercomparaison des stations de mesures

Exercice d'intercomparaison monopolluant sur les analyseurs NOx.
Influence du système de séchage sur l'incertitude de mesure des analyseurs de NOx

R. AUJAY, F. MARLIERE (LCSQA/INERIS)

SYNTHESE

Suite à l'observation de multiples reprises de comportements anormaux de quelques analyseurs de NOx lors des campagnes d'intercomparaison des moyens mobiles, l'influence du sécheur échantillon (présence ou non, efficacité de séchage variable) a été avancée comme explication.

Le LCSQA/INERIS a proposé de vérifier cette hypothèse en réalisant une intercomparaison d'analyseurs de NOx sur le polluant NO. Pour ce faire, les essais ont été réalisés dans un premier temps en laboratoire sur atmosphères reconstituées (concentration et humidité variables) puis dans un second temps sur atmosphère réelle sur la station fixe de Creil.

Ces travaux ont pour objectif final de cerner l'influence du système de séchage sur l'incertitude de mesure des analyseurs de NOx. Plusieurs séries d'appareils ont été testées, équipées de sécheurs « neufs », de sécheurs d'âges différents, et non équipés de sécheurs.

Des essais réalisés en laboratoire, il ressort qu'un sécheur neuf n'est pas systématiquement garant d'une qualité de séchage élevée, et qu'il peut manifestement lui arriver d'être défaillant. On observe en effet qu'un sécheur considéré comme usagé (de par sa coloration) peut présenter le même niveau d'efficacité qu'un sécheur neuf. De plus, des appareils équipés de sécheurs d'origine (non usagés) peuvent présenter des profils de séchage très linéaires ou croissant avec la progression de l'hygrométrie.

Les conditions d'essais de terrain n'ont pas permis de reproduire les écarts et le comportement atypique des certains analyseurs rencontrés lors des intercomparaisons de moyens mobiles.

Il convient de reprendre ces conclusions et de les confirmer lors d'essais en laboratoire. En particulier, il apparaît nécessaire d'approfondir les observations du comportement des sécheurs de qualités différentes et d'en tirer des prescriptions pour les utilisateurs en AASQA (durée de vie, qualité de séchage, délai avant stabilité du séchage, équivalence des lots,...). Une fois ces points précisés, des générations d'atmosphère de NO pourront être envisagées afin de définir si les comportements atypiques d'analyseurs est à attribuer au seul sécheur échantillon ou s'il s'agit de comportements inhérents à certains appareils (sensibilité accrue à l'humidité par exemple).

Ces discussions seront poursuivies au second semestre 2012 au sein de la nouvelle CS dédiée aux analyseurs en continu.

CONTEXTE

Suite à l'observation de multiples reprises de comportements anormaux de quelques analyseurs de NO_x lors des campagnes d'intercomparaison des moyens mobiles, l'influence du sécheur échantillon (présence ou non, efficacité de séchage variable) a été avancée comme explication.

Le LCSQA/INERIS a proposé de vérifier cette hypothèse en réalisant une intercomparaison d'analyseurs de NO_x sur le polluant NO. Pour ce faire, les essais ont été réalisés dans un premier temps en laboratoire sur atmosphères reconstituées (concentration et humidité variables) puis dans un second temps sur atmosphère réelle sur la station fixe de Creil.

Ces travaux ont pour objectif final de cerner l'influence du système de séchage sur l'incertitude de mesure des analyseurs de NO_x. Plusieurs séries d'appareils ont été testées :

- équipées de sécheurs « neufs »,
- équipé de sécheurs d'origine (âges indéterminés),
- et non équipés de sécheurs.

ESSAIS EN LABORATOIRE

Les essais ont été réalisés en enceinte climatisée afin de travailler à température contrôlée ($\pm 0,1^{\circ}\text{C}$).

Les cylindres d'oxyde d'azote, à haute concentration destiné à la génération d'atmosphère, et à basse concentration pour l'étalonnage des analyseurs, ont été étalonnés par le Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (LNE).

L'oxyde d'azote (NO) de concentration connue est généré via un système de dilution puis passe au travers d'un générateur d'humidité (figure 1) permettant de faire varier le taux d'humidité relative (de 0 à 100% Hr).

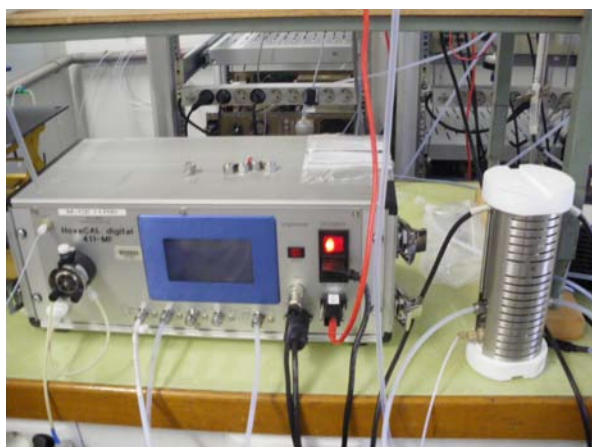


Figure 1 : Générateur d'humidité

L'air échantillonné traverse un réacteur (figure 2) permettant l'homogénéisation du taux d'humidité du NO et le répartit vers les différents analyseurs.

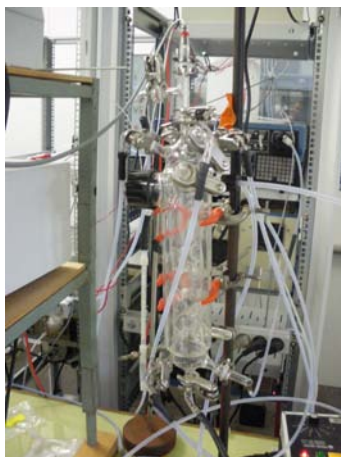


Figure 2 : Réacteur

Les analyseurs et capteurs nécessaires au suivi des essais sont reliés à une centrale d'acquisition permettant leur visualisation à distance, évitant ainsi toute intervention dans l'enceinte climatique durant les essais.

Un hygromètre de style «crayon» et deux de type « sonde » ont été utilisés pour mesurer l'hygrométrie simultanément en différents points.

Les analyseurs utilisés pour cette étude appartiennent au LCSQA/INERIS ou à Atmo Champagne Ardenne:

- trois THERMO Environnement type 42 C référencés MCE15307, MCE15311, MCV15206 équipés de sécheurs d'âges indéterminés ;
- 1 ENVIRONNEMENT SA AC 32 M d'ATMO-Champagne-Ardenne ;
- 1 API type 200E référencé MCE15315, et représentant la référence pour le comportement d'un analyseur neuf équipé d'un sécheur ;
- 1 type 42i de chez THERMO SCIENTIFIC référencé MCE15314 équipé d'un sécheur d'âge indéterminé ;
- 1 type ENVIRONNEMENT SA AC 31M référencé MCE15301, et représentant la référence pour le comportement d'un analyseur sans sécheur.

La comparaison des données de mesure de ces différents analyseurs avec les deux constituants des références doit a priori permettre de faire ressortir l'influence du sécheur sur la mesure.



Figure 3 : Vue des analyseurs dans l'enceinte climatique

Pour les besoins des essais, une série de sècheurs usagés (Figure 4) nous a été fournie par AIR Rhône/Alpes. On note la coloration brune supposée être le signe de l'usure du sécheur. Selon le fabricant des sècheurs, cette coloration n'a pas de lien avec le degré d'usure mais plutôt avec le lieu où est installé l'analyseur et de son degré de pollution.



Figure 4 : Vue d'un sécheur échantillon usagé

ESSAIS SUR SECHEURS

Afin de caractériser les sècheurs, des mesures de débit ainsi que des différences de pression en amont/aval du sécheur ont été réalisées (tableau 1). En effet, le niveau de ΔP atteint caractérise le degré de séchage potentiel d'un sécheur neuf.

Analyseurs	Débit mesuré en lpm	ΔP mesurée en bar
AC32M	0,66	-0,216
42C M-CV-15206	0,574	-0,226
API 200E M-CE-15315	0,529	-0,149
42C M-CE-15311	0,731	-0,223
42I M-CE-15314	0,803	-0,235
42C M-CE-15307	0,834	-0,224

Tableau 1 : mesure de la ΔP sécheur

Les ΔP obtenues sont équivalentes sauf pour l'API200E. Celles-ci semblent donc être indépendantes du débit de l'analyseur (figure 5).

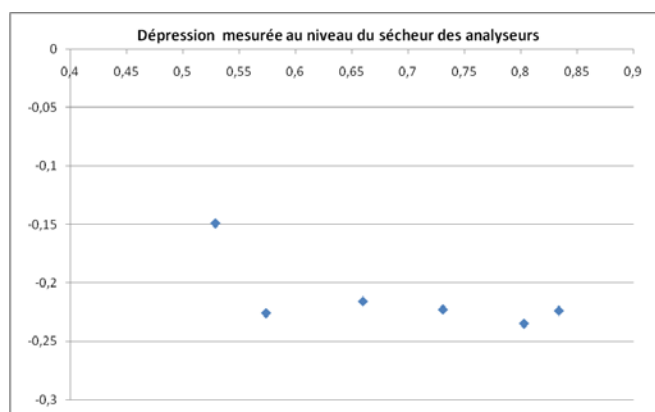


Figure 5 : ΔP au niveau du sécheur des différents analyseurs

De là, les essais suivants ont consisté à faire varier le taux d'humidité de 0 à 90 % par palier d'une demi-heure à une heure selon les essais, et à vérifier les taux d'humidité mesurés en amont et en aval des sècheurs destinés aux essais.

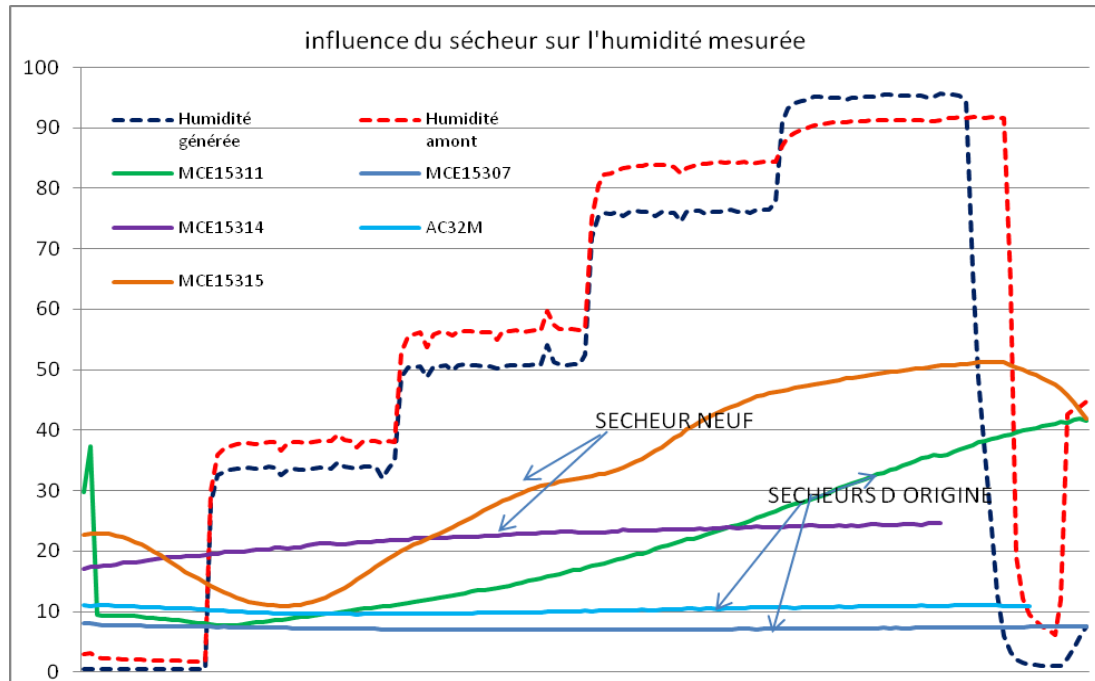


Figure 6 : mesure de l'efficacité du sécheur en fonction du taux d'humidité relative générée.

La figure 6 illustre les résultats des essais visant à caractériser l'efficacité de différents sècheurs installés sur les différents analyseurs.

Il en ressort des comportements différents et inattendus dans certains cas. On note ainsi que des appareils équipés de sècheurs d'origine (âges indéterminés) présentent pour deux d'entre eux des profils de séchage très linéaires et en conformité avec l'attente d'un utilisateur. Par contre l'un d'entre eux présente un profil croissant qui peut traduire son degré d'usure et la nécessité de son remplacement.

Dans le cas des appareils équipés de sècheurs neufs, on note là encore des comportements différents avec d'une part une efficacité de séchage linéaire mais sensiblement plus élevée qu'un sécheur d'origine, et un autre profil manifestement instable qui suit la progression de l'hygrométrie.

De la figure 6, on peut donc considérer qu'un sécheur neuf n'est pas systématiquement garant d'une qualité de séchage élevée, et qu'il peut manifestement lui arriver d'être défaillant.

Des essais complémentaires effectués sur un seul analyseur avec des sècheurs différents dans les mêmes conditions opératoires sont illustrés sur la figure 7. On observe qu'un sécheur considéré comme usagé (de par sa coloration) peut présenter le même niveau d'efficacité qu'un sécheur neuf.

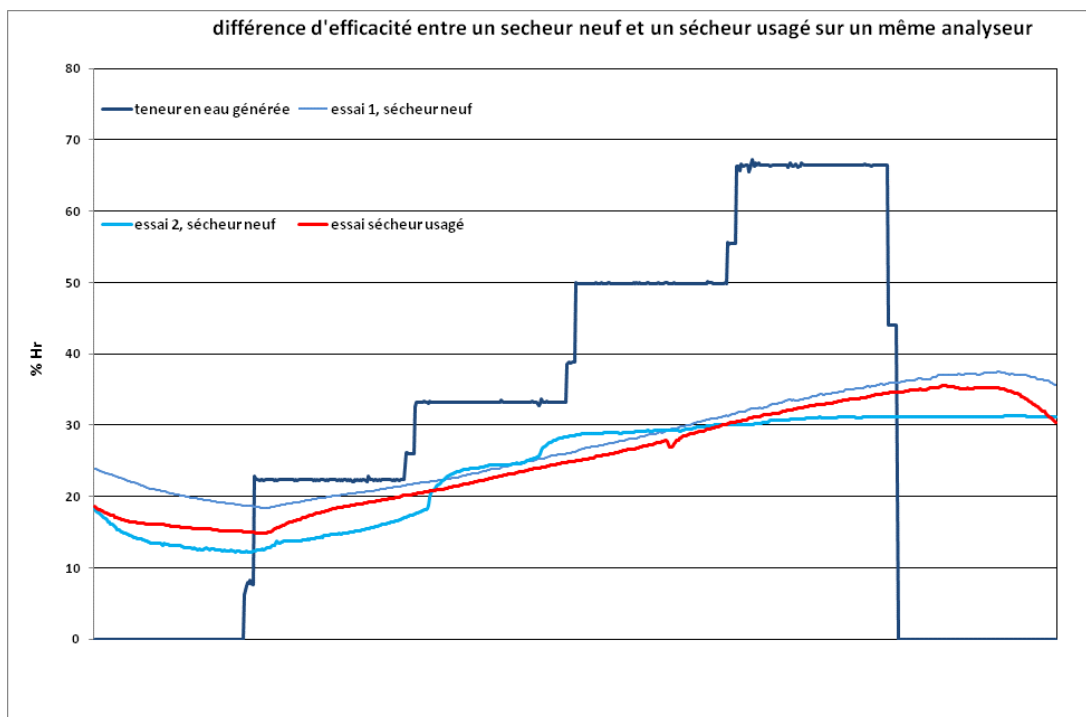


Figure 7 : essai de différents sècheurs sur l'analyseur M-CV-15206 (type 42C)

Après prise d'information auprès de Permapur, il semble qu'un sècheur neuf nécessite un temps de stabilisation (environ 72 heures) avant d'atteindre sa pleine efficacité. La vérification de ce paramètre devra être un des points de vérification lors de futurs essais en laboratoire.

ESSAIS EN PRESENCE DE NO

Les essais de génération de NO à taux d'hygrométrie variable ont été abandonnés au profit de tests en station de mesure fixe. En effet, de nombreuses micro-fuites se sont produites dans le dispositif de génération d'atmosphère en cours d'essais et n'ont pas permis l'obtention d'une génération stable tant au niveau de l'hygrométrie que de la concentration en NO.

ESSAIS EN STATION FIXE

La campagne de mesures s'est déroulée à la station de la Faiencerie de Creil du 20 octobre au 2 décembre 2011.

Quatre conditions de fonctionnement étaient testées : sècheurs d'origine, sècheurs neufs, sècheurs usagés et sans sècheurs (figures 8, 9, 10 et 11).

Les moyennes journalières par analyseur et par condition d'essai sont représentées par la figure 12.

On rappellera que durant ces essais, l'AC31M (MCE15301) est l'analyseur référent sans sècheur tandis que l'API200E (MCE15315) est l'analyseur référent avec un sècheur neuf.

Dans ces conditions d'essais (humidité relative naturelle comprise entre 50 et 100%), aucune différence notable n'est à constater entre les différents appareils. On note juste une plus forte dispersion des mesures et un léger écart de l'AC31M dans le cas où les analyseurs sont sans sècheur, mais cet écart n'est pas systématique (écart positif à forte concentration, écart négatif à concentration plus faible).

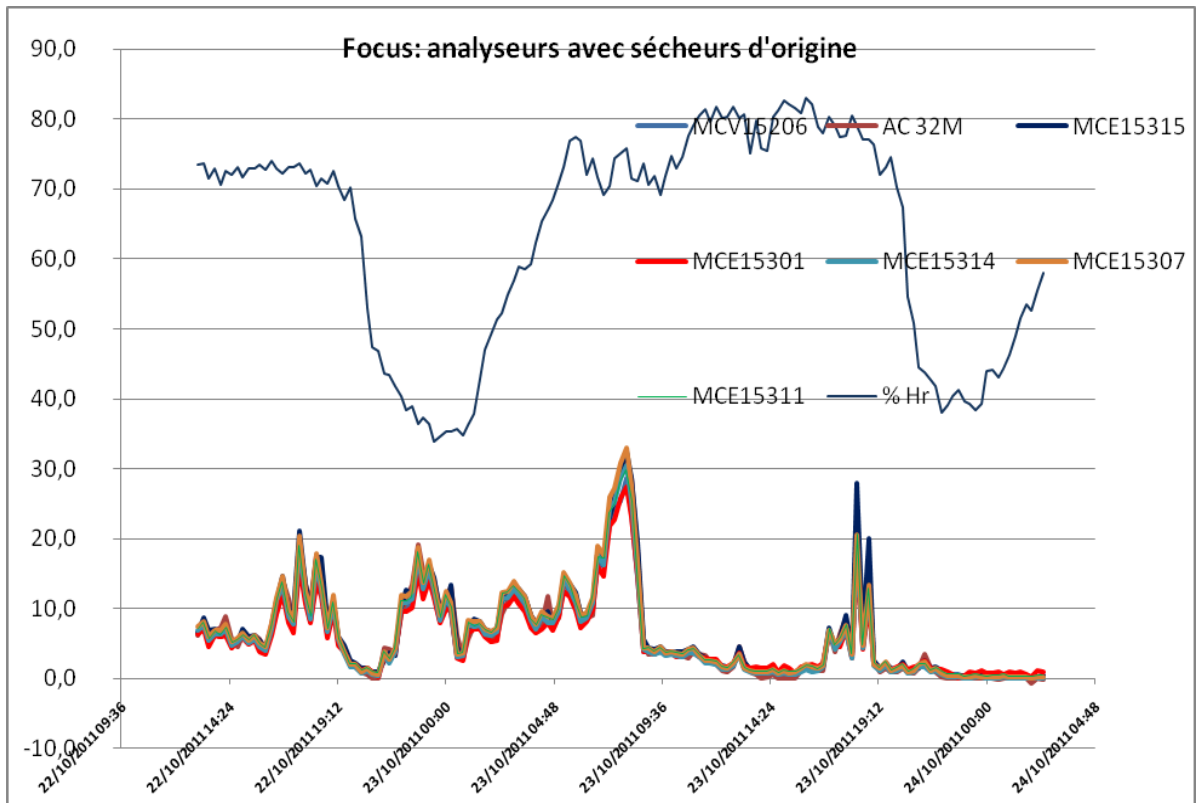
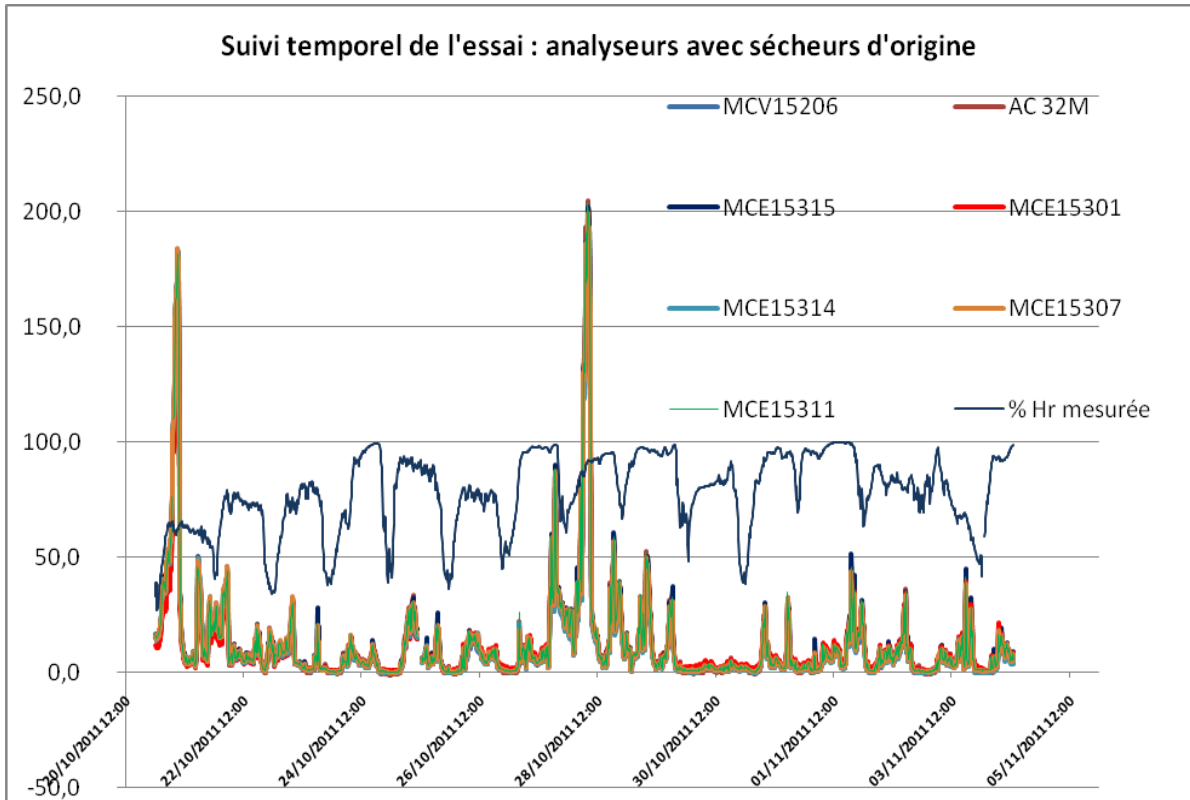


Figure 8 : mesures avec sécheurs d'origine

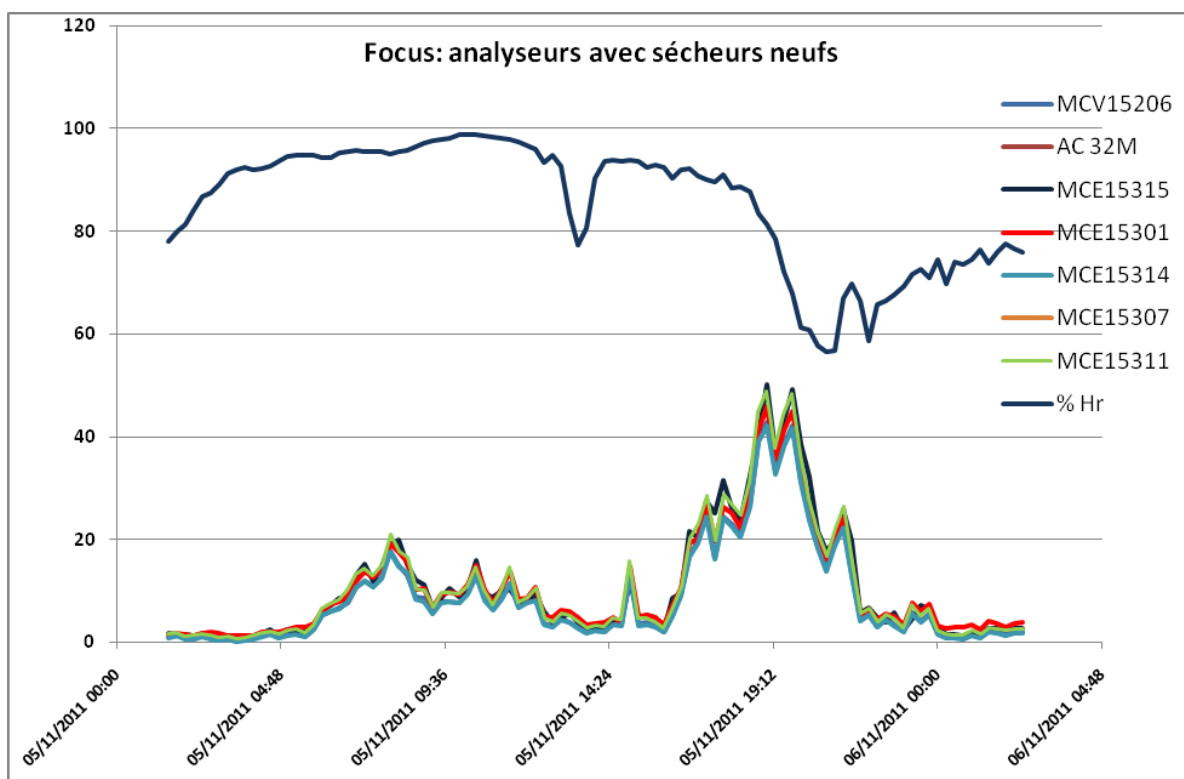
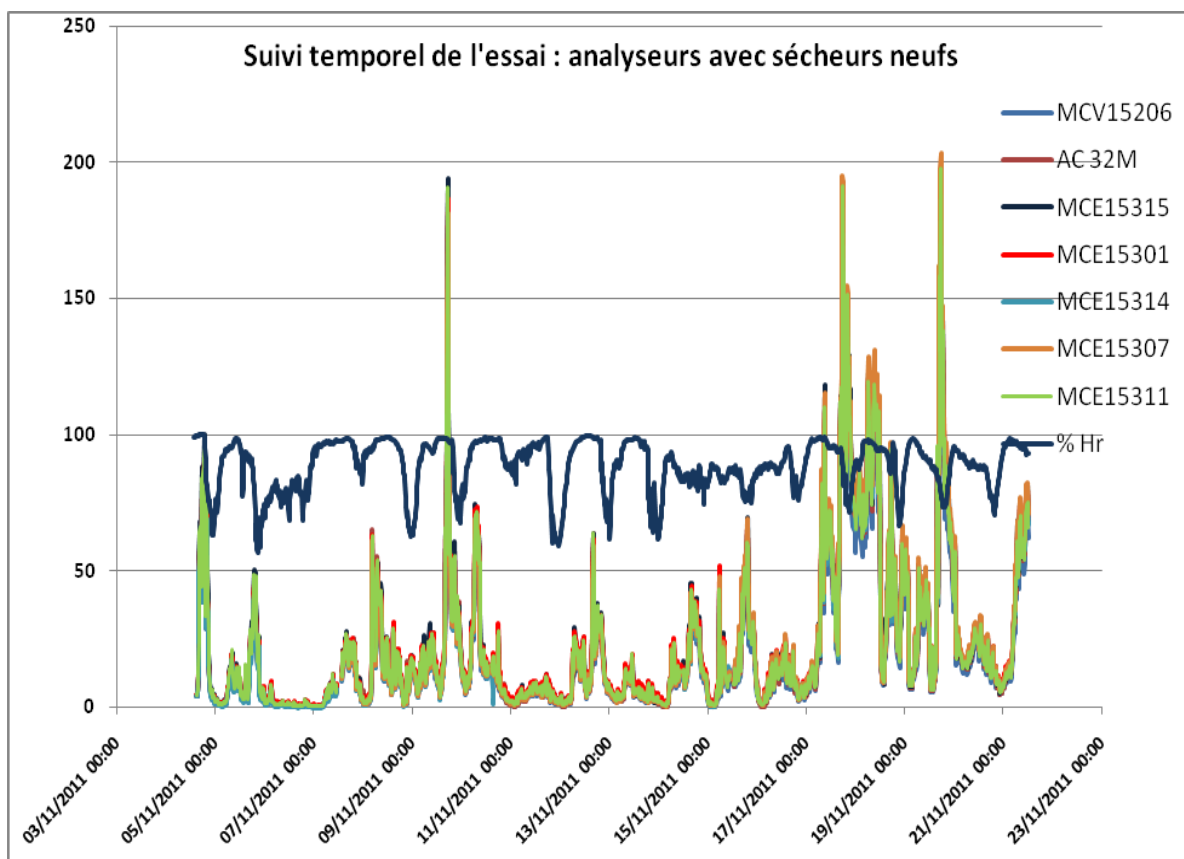


Figure 9 : mesures avec sécheurs neufs

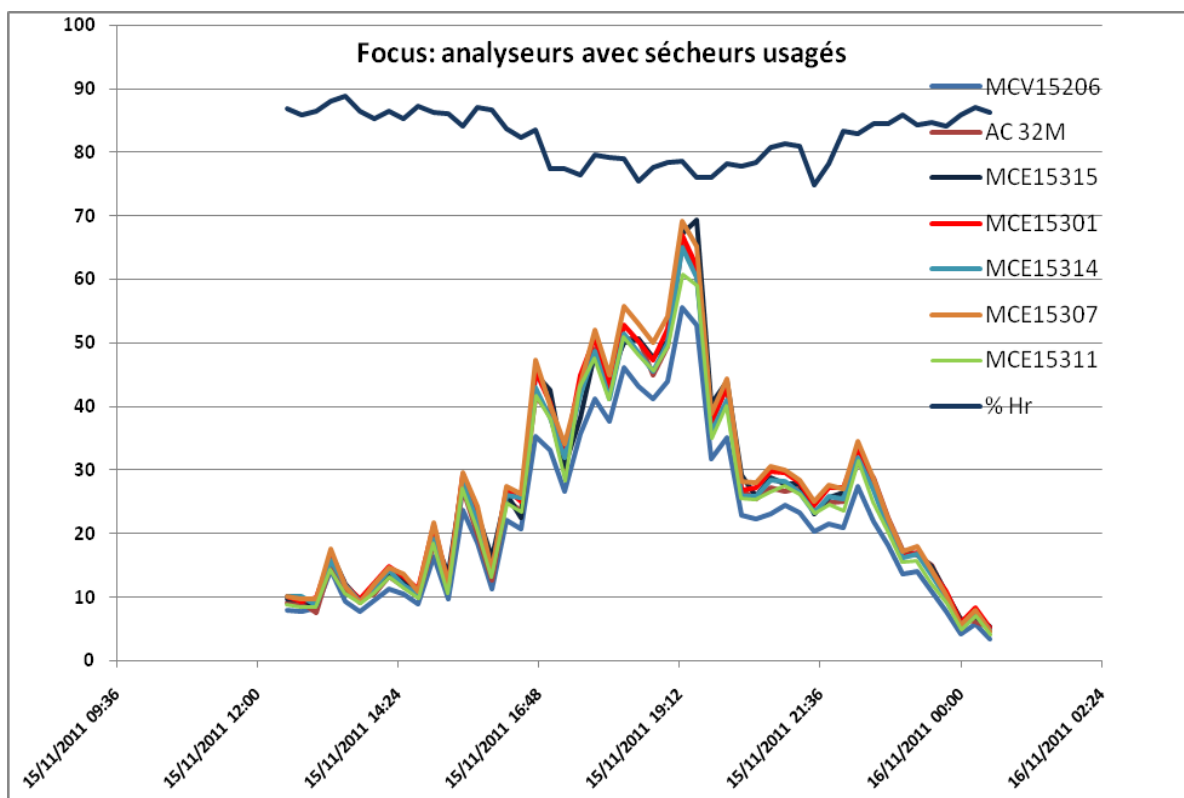
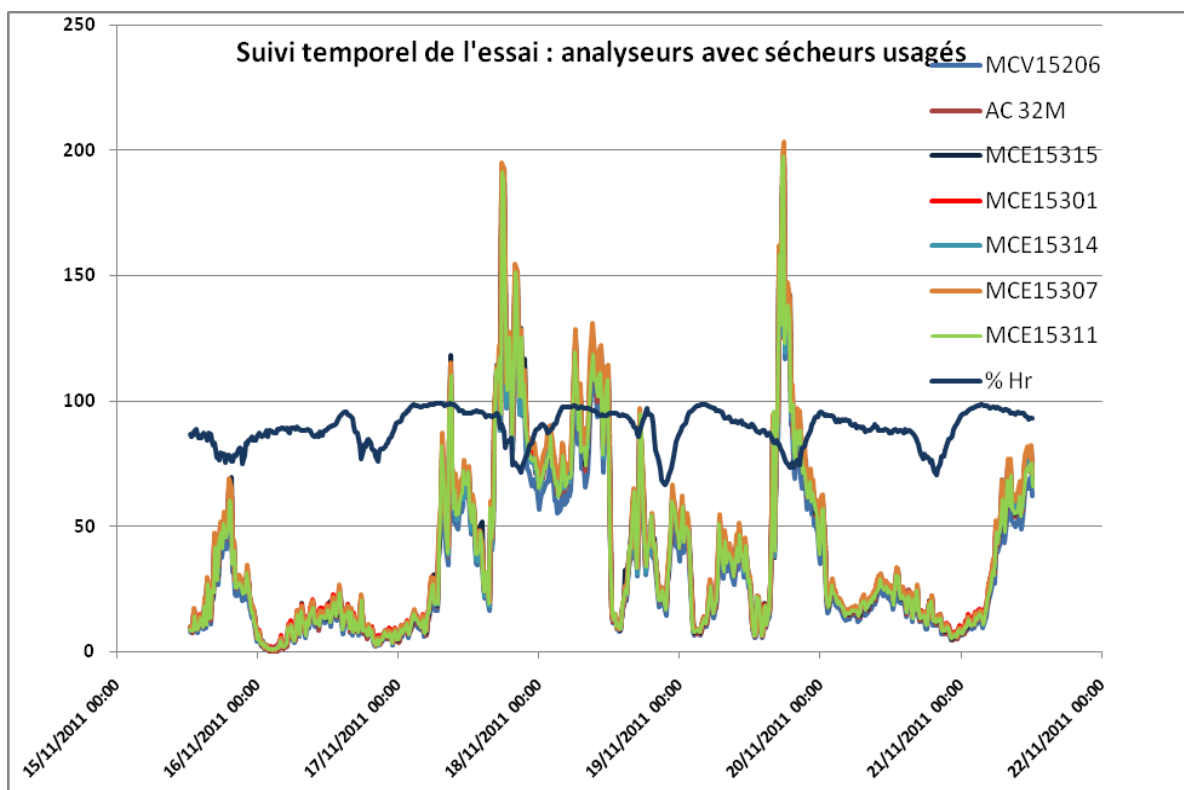


Figure 10 : mesures avec sécheurs usagés (provenance AIR Rhône/Alpes)

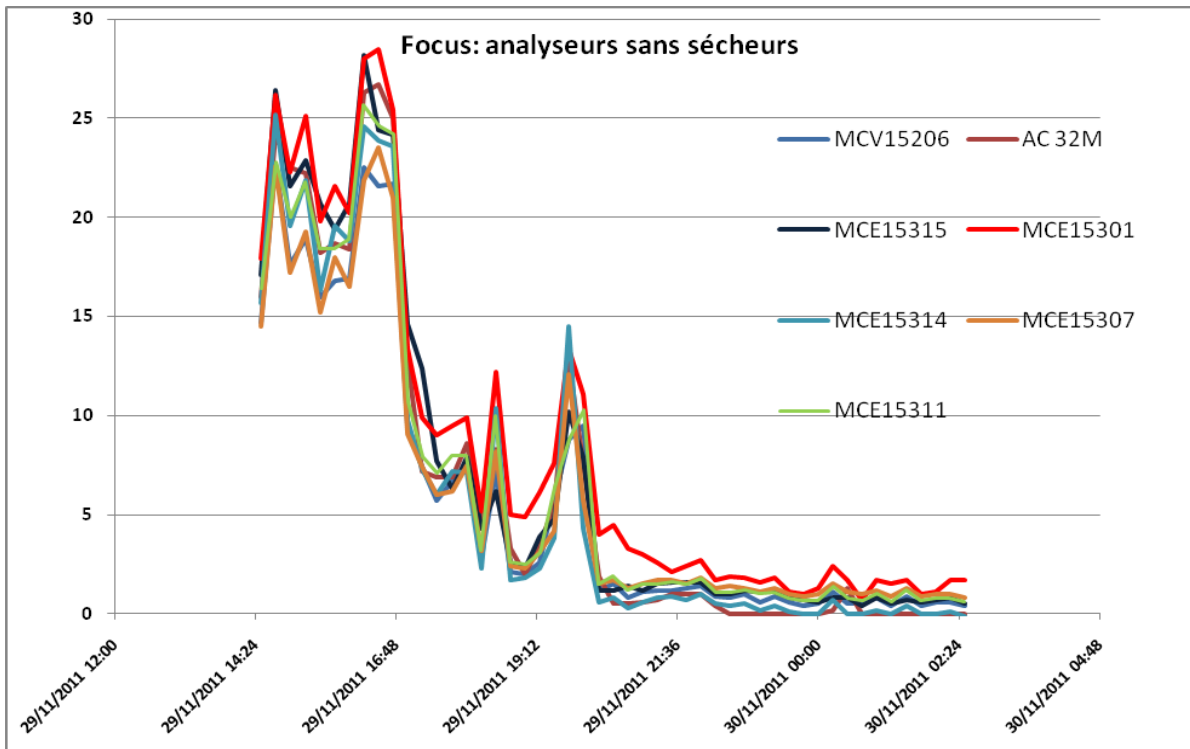
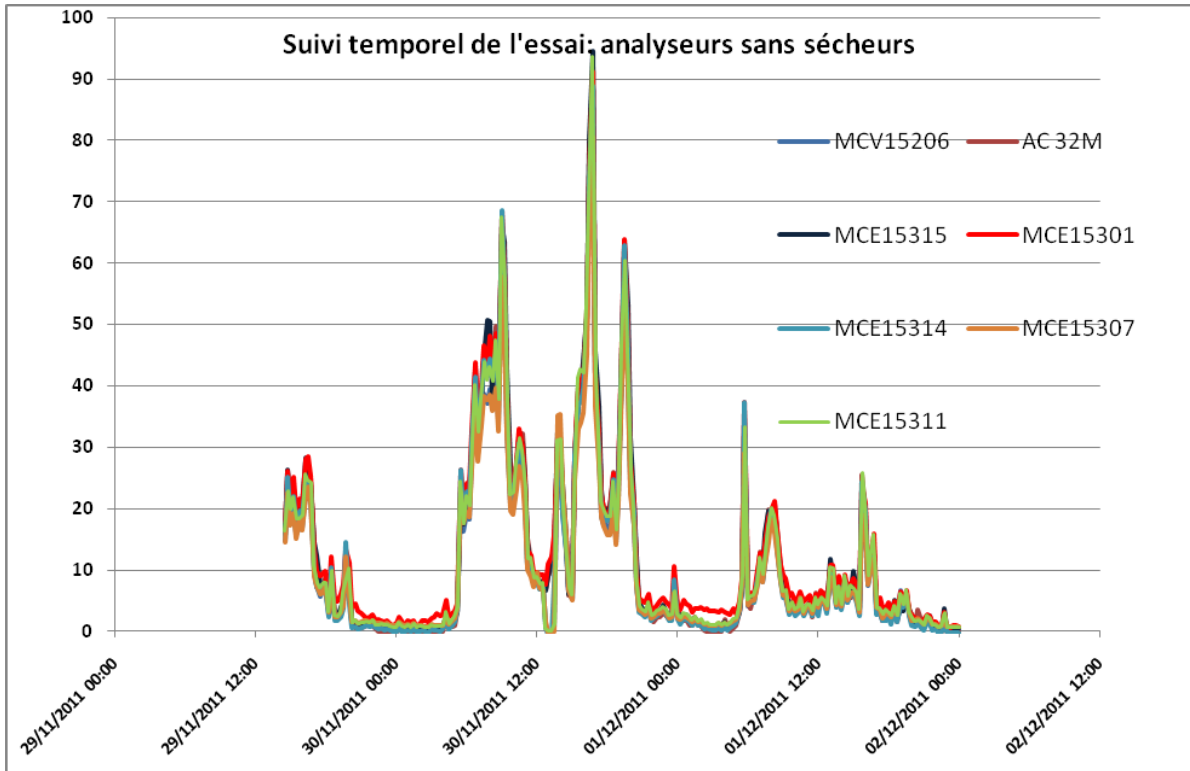


Figure 10 : mesures sans sécheurs

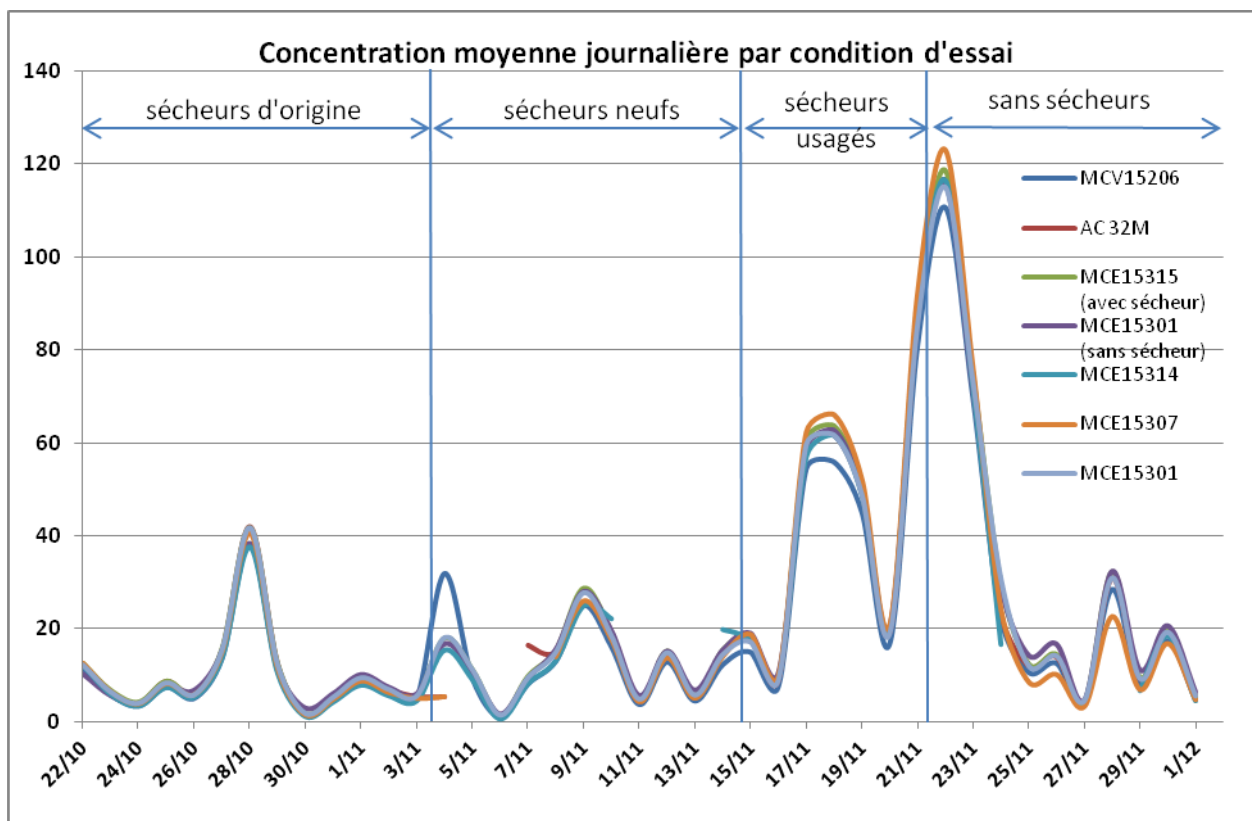


Figure 12 : moyennes journalières par analyseur et par condition d'essai

Les conditions d'essais de terrain ne permettent pas de reproduire les écarts et le comportement atypique des certains analyseurs rencontrés lors des intercomparaisons de moyens mobiles.

Il convient de reprendre ces résultats et de les confirmer lors d'essais en laboratoire. En particulier, il apparaît nécessaire d'approfondir les observations du comportement des sécheurs de qualité différente et d'en tirer des prescriptions pour les utilisateurs en AASQA (durée de vie, qualité de séchage, délai avant stabilité du séchage, équivalence des lots,...). Une fois ces points précisés, des générations d'atmosphère de NO pourront être envisagées afin de définir si les comportements atypiques d'analyseurs est à attribuer au sécheur échantillon ou s'il s'agit de comportements inhérents à certains appareils (sensibilité accrue à l'humidité par exemple).

Ces discussions seront poursuivies au second semestre 2012 au sein de la nouvelle CS dédiée aux analyseurs en continu.

Liste des annexes

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Programme intercomparaisons des stations de mesures du LCSQA 2011	3

Etude n° 1/10 : Intercomparaison des stations de mesures

Responsable de l'étude : INERIS

Objectif

Les directives européennes sur la qualité de l'air ambiant demandent à ce que les mesures soient réalisées avec une incertitude limitée. Il est donc essentiel pour les AASQA de disposer d'outils leur permettant de déterminer l'incertitude de mesure. Cette incertitude peut être calculée par combinaison d'incertitudes (dite méthode GUM) ou grâce aux essais intralaboratoires.

L'INERIS a développé depuis quelques années des outils permettant de caractériser le niveau des incertitudes de mesure par l'organisation des exercices de comparaison interlaboratoires de terrain pour la mesure en continu des composés gazeux classiques et des particules PM₁₀.

Dans ce contexte l'objectif de ce type d'exercice consiste d'une part :

- à déterminer l'intervalle de confiance de reproductibilité associé aux mesures de l'ensemble des participants (comparable à une incertitude) et ceci à différents niveaux de concentration comme préconisé par la directive 2008/50/CE,
- d'autre part, l'exercice permet en outre la confrontation des équipes et des moyens mis en œuvre utile à l'amélioration de la qualité des raccordements et du fonctionnement, et la mise en évidence de problèmes de dysfonctionnements non observés en l'absence de dopage et non décelés lors des maintenances préventives.

Contexte et travaux antérieurs

Cette approche permet de tester les appareils ainsi que les pratiques de chaque AASQA sur le terrain en conditions réelles de fonctionnement. L'intérêt de la mise en place de ce type d'approche s'appuie également sur le fait que les AASQA sont tenues réglementairement de participer aux essais inter-laboratoires mis en place par le Ministère chargé de l'environnement, dans le cadre du LCSQA (Article 9 de l'arrêté du 17 mars 2003). De plus, la norme NF EN ISO/CEI 17025 de mai 2000 stipule que les laboratoires accrédités ou en cours d'accréditation doivent participer à des essais inter-laboratoires afin de s'assurer de la qualité de leurs essais.

Afin de répondre aux objectifs décrits ci-dessus tout en tenant compte des contraintes techniques et logistiques (intégration de toute station de surveillance fixe française à cette démarche globale selon un principe de comparaison expérimentale) et afin de s'inscrire dans une démarche d'amélioration continue, le LCSQA-INERIS a défini trois niveaux ou trois type de comparaison inter-laboratoires différents :

- **Exercice interlaboratoire multipolluants** : Cet exercice, réalisé sur des stations mobiles de surveillance à part entière, présente l'intérêt pour les participants d'intercomparer leurs résultats sur l'ensemble de la chaîne de mesure (de la tête de prélèvement à l'acquisition), y compris les procédures de contrôle. Il a permis, en particulier, de mettre en évidence un certain nombre de dysfonctionnements non décelés lors des maintenances préventives.

- **Exercice interlaboratoire monopolluant** : Cet exercice est réalisé en collaboration avec Atmo Picardie sur une station fixe dédiée (Atmo-Picardie/Creil). Chaque intercomparaison se concentre sur un polluant et ne concerne que les appareils de mesure, déplacés et mis en œuvre sur une station pour l'exercice, mais présente l'intérêt d'être plus léger de mise en œuvre pour les AASQA concernées, et peut donc se dérouler sur une plus longue période. Le doublement des appareils pour chaque participant permet, également, de déterminer la répétabilité intralaboratoire. Les incertitudes mesurées ici sont représentatives des conditions de fonctionnement en station fixe.
- **Intercomparaison 2 à 2 moyen mobile/station fixe** : Cet exercice permet d'assurer, en un temps très court, la comparaison entre un « moyen mobile de référence » et une station fixe, et ce pour des valeurs de concentration étendues, en incluant les valeurs limites réglementaires. Il ne s'agit que d'une estimation car on suppose que le moyen mobile réalise des mesurages exempts de biais systématique ce qui n'est rigoureusement pas exact. Cet exercice permet aussi de répondre à des demandes spécifiques d'AASQA au niveau d'une station donnée, et de réaliser des synthèses/bilan sur la base d'un échantillon représentatif de stations fixes étudiées.

De plus, depuis 2007 le LCSQA-INERIS a travaillé sur le développement d'un dispositif de génération et de dopage pour la réalisation des essais inter-laboratoires pour la mesure en continu des PM₁₀. Le système actuel consiste en un brûleur à propane qui permet de générer des particules de taille granulométrique centrée autour de 2 µm sur des durées de plusieurs heures dans une gamme de concentration de 20 à 120 µg/m³. La matrice ainsi générée est homogène et stable. Ce dispositif a permis d'intercomparer des TEOM 50°C et des TEOM-FDMS.

Depuis 2010, les travaux d'optimisation de ce dispositif de dopage ont été intégrés à cette fiche. En effet, les travaux d'optimisation réalisés depuis 2010 ont comme objectif de permettre à d'autres appareils de mesure comme les jauges bêta ou les compteurs optiques de pouvoir intégrer les exercices de comparaison interlaboratoires.

Le programme 2010 a consisté en :

- une campagne d'intercomparaison des moyens mobiles nationaux avec dopage multipolluant de l'air ambiant. Elle a été réalisée en collaboration avec Atmo Franche Comté du 16 mars au 26 mars 2010 sur le site de Besançon. Le programme d'essais a intégré les améliorations mise en place lors de l'exercice 2009 (intégration des zéro-ref, circulation en aveugle de 2 concentrations de gaz,...). A ces derniers s'est ajoutée une circulation de NO₂ pour permettre de vérifier le rendement de four des analyseurs de NOx. Le traitement statistique des données a conduit à l'incertitude de mesure collective par polluant et au Z-score de chaque participant (par polluant et niveau de concentration).
Le programme des prochaines interventions établi jusqu'en 2012 a été diffusé, avec les sites Atmo Rhône Alpes en 2011, et ORAMIP en 2012.
- une réflexion sur l'évolution possible du système de distribution des gaz mis en œuvre lors des essais sur les moyens mobiles. L'idée est d'étudier la faisabilité technique de coiffer individuellement les têtes de prélèvement des camions laboratoires en s'inspirant de la technique utilisée pour le dopage PM. Cette évolution permettrait d'intégrer le facteur « tête de prélèvement » dans les intercomparaisons. Elle devra intégrer quelques contraintes telles que l'homogénéité de la matrice, les temps de transits équivalents,... et surtout rester compatible avec l'appareillage utilisé pour la génération des gaz.

- Une première phase d'évolution du système de génération de particules en collaboration avec le constructeur LNI a été effectuée. En effet, afin de pouvoir intégrer des appareils du type jauge bêta et/ou compteurs optique, le système actuel doit être optimisé. L'objectif est d'aboutir à terme à un outil dédié, au coût de fonctionnement et d'entretien réduits, susceptible de fonctionner 24h/24 et in fine programmable.
- l'organisation en septembre/octobre d'une campagne européenne d'intercomparaison TEOM FDMS PM 10. L'INERIS a assuré le rapatriement et la centralisation des données. Le traitement statistique mis en œuvre (selon ISO 5725-2 et ISO 13528) est identique à celui de l'exercice national.
- un exercice d'intercomparaison TEOM 1405F en partenariat avec les AASQA, organisé en collaboration avec Atmo-Picardie sur la station dédiée de Creil, avec dopage d'air ambiant en PM.
- une intercomparaison 2 à 2 « moyen mobile de référence – station fixe » avec dopage multipolluant sur une station fixe urbaine d'Atmo Franche Comté.

Travaux proposés pour 2011

Les AASQA seront de nouveau contactées afin de constituer le planning d'organisation des exercices à l'horizon 2015 ce qui permettra d'une part, à l'ensemble des AASQA de participer à un exercice d'intercomparaison de moyens mobiles, et d'autre part, aux AASQA volontaires pour accueillir ces exercices, de préparer leurs contributions.

- **une campagne d'intercomparaison des moyens mobiles nationaux avec dopage multipolluant de l'air ambiant.** Elle sera réalisée en collaboration avec Atmo Rhône Alpes du 23 mars au 1er avril 2011 sur un site en périphérie de Lyon. Le programme d'essais intégrera les améliorations mise en place lors de l'exercice 2010 (intégration des zéro-ref, circulation en aveugle de 2 concentrations de gaz, circulation de NO₂...). et une circulation d'ozone humide pour mettre en évidence l'influence de ce paramètre sur certains analyseurs. Le traitement statistique des données conduira à l'incertitude de mesure collective par polluant et au Z-score de chaque participant (par polluant et niveau de concentration).
- **La phase 2 de l'évolution du système de génération de particules** en collaboration avec le constructeur LNI. En parallèle, des systèmes de générations de particules calibrées et d'aérosols seront testés en condition d'intercomparaison, afin de vérifier la faisabilité d'essais sur appareils optiques ou sur jauge bêta, voire d'essais multi-instruments. Ces systèmes seront également testés sur les nouvelles générations de jauge (FAI notamment) et d'appareils optiques (Ecomesure, Grimm). A terme, l'objectif visé est de disposer d'une palette de dispositif de génération permettant de moduler la concentration, la durée de génération et les caractéristiques du mélange généré.
- **un exercice d'intercomparaison monopolluant** portant sur les analyseurs de NOx, réalisé dans un premier temps en laboratoire sur atmosphères reconstituées (concentration et humidité variables) puis dans un second temps sur atmosphère réelle et dopages en NO et NO₂ sur la station dédiée de Creil.. Cet exercice aura pour objectif de cerner l'influence du système de séchage sur l'incertitude de mesure des analyseurs de NOx. Plusieurs séries d'appareils seront donc testées, a priori équipées de sècheurs « neufs », équipés de sècheurs d'âges différents, et non équipés de sècheurs.
- **une intercomparaisons 2 à 2 « moyen mobile de référence – station fixe »** avec dopage multipolluant sur une station fixe d'Atmo Poitou Charentes..

- des rencontres avec nos homologues européens et en particulier du JRC afin de préparer la réalisation d'un exercice moyens mobiles européens en 2012.