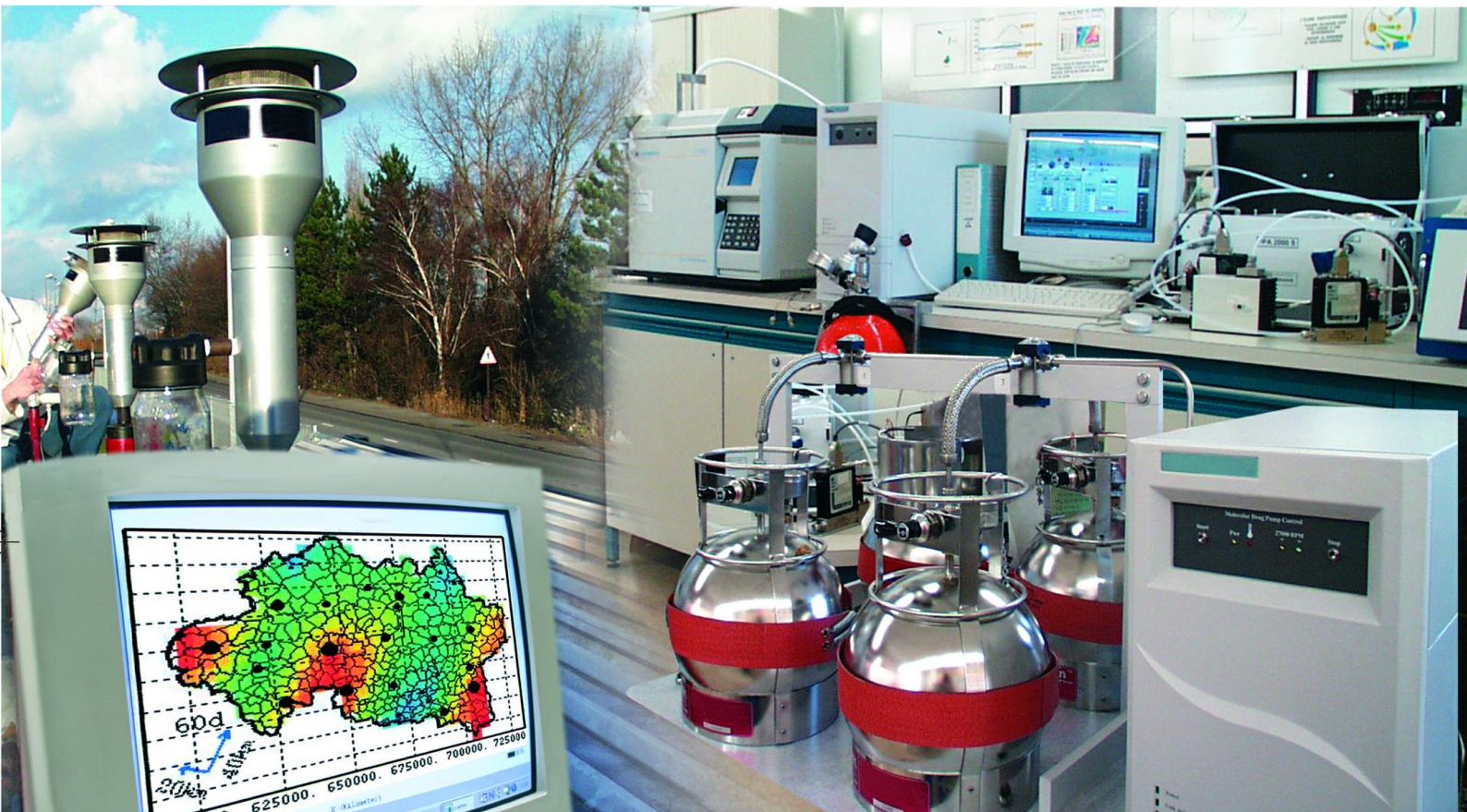




## Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Métrologie Benzène-HAP-métaux

**Tests métrologiques sur des analyseurs de mercure gazeux**

Programme 2011

FABRICE MARLIERE







## 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'École 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, et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Energie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère de l'Ecologie, du Développement durable, des Transports et du Logement. Ils 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 au MEDDTL et 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.**





## Tests métrologiques sur des analyseurs de mercure gazeux

Laboratoire Central de Surveillance  
de la Qualité de l'Air

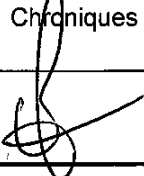
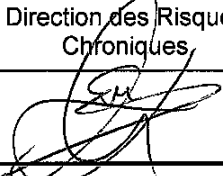
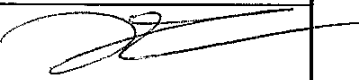
Métrologie Benzène-HAP-métaux

Programme financé par la  
Direction Générale de l'Energie et du Climat (DGEC)

2011

Fabrice MARLIERE

Ce document comporte 41 pages (hors couverture et annexes)

	<b>Rédaction</b>	<b>Vérification</b>	<b>Approbation</b>
<b>NOM</b>	F. MARLIERE	E. LEOZ	N. ALSAC
<b>Qualité</b>	Ingénieur de l'unité CIME Direction des Risques Chroniques	Responsable de l'unité CIME Direction des Risques Chroniques	Responsable du pôle CARA Direction des Risques Chroniques
<b>Visa</b>			



# TABLE DES MATIÈRES

<b>RESUME</b> .....	<b>8</b>
<b>REMERCIEMENTS</b> .....	<b>10</b>
<b>1. INTRODUCTION</b> .....	<b>11</b>
<b>2. PRESENTATION DES ANALYSEURS</b> .....	<b>12</b>
2.1 Tekran 2537A.....	12
2.2 Lumex RA915AM .....	14
2.3 Mercury Instruments UT3000 .....	16
2.4 Lumex RA915+ .....	19
<b>3. TESTS METROLOGIQUES</b> .....	<b>20</b>
3.1 linéarité.....	20
3.2 limite de détection .....	22
3.3 Dérive.....	22
3.4 Sensibilité aux interférents .....	23
3.4.1 Benzène .....	23
3.4.2 humidité .....	25
3.4.3 Ozone .....	27
3.4.4 température .....	29
<b>4. CAMPAGNES DE MESURE</b> .....	<b>31</b>
4.1 ASPA.....	32
4.2 Atmo Picardie.....	37
4.3 AIR PACA .....	40
<b>5. BILAN ET PERSPECTIVES</b> .....	<b>41</b>
<b>6. LISTE DES ANNEXES</b> .....	<b>43</b>

## **RESUME**

Cette étude avait pour objectif de procéder à une série de tests en laboratoire et sur site afin de mettre en évidence les avantages/inconvénients de plusieurs analyseurs en provenance de constructeur différents.

Les appareils UT3000 de Mercury Instruments, 915AM et 915 + de Lumex, et 2537 de Tekran ont été retenus pour ces essais.

Pour les essais en laboratoire, les appareils ont été soumis à des tests simplifiés, permettant ainsi de faire ressortir certaines caractéristiques métrologiques :

- Les appareils présentent des caractéristiques de mesure linéaires. On note cependant des écarts entre les réponses des appareils de 15 à 25 %,
- La limite de détection a été estimée à partir de la variation du signal à faible concentration. On relève 0,2 - 0,3 ng/m<sup>3</sup> pour les appareils Mercury Instruments ; 0,5 ng/m<sup>3</sup> pour l'analyseur Tekran, et 1 ng/m<sup>3</sup> pour l'appareil Lumex,
- Les différents analyseurs sont peu sensibles à la dérive estimée sur 15h (0,5 % pour les UT3000 et Lumex 915AM, de 1 % pour le Tekran 2537A),
- Les appareils ne sont pas sensibles au benzène (2 ppb) ni à l'ozone (100, 200, 400 ppb),
- L'influence de l'humidité est de l'ordre de -0,1 à -0,2 ng/% d'humidité pour l'UT3000. Le Lumex 915AM semble insensible aux variations d'humidité pour peu qu'il n'y ait pas condensation sur les miroirs et fenêtres de mesure. L'analyseur Tekran n'a pas pu être soumis à ce test,
- L'influence de la température sur la mesure de mercure de l'UT3000 est de -0,09 ng/°C à 35 °C. Pour le Lumex 915AM, l'influence est de 0,02 ng/°C aux environs de 10 °C et -0,31 ng/°C aux environs de 35 °C. L'analyseur Tekran n'a pas pu être soumis à ce test.

Des essais sur site ont été effectués avec la collaboration de L'ASPA, d'ATMO Picardie et d'AIR PACA<sup>1</sup>. Ils ont consisté à procéder à des mesures comparatives sur des sites de proximité d'industries chlore/soude en activité ou démantelée (cas d'AIR PACA).

Il en ressort globalement que les analyseurs mis en œuvre présentent des profils d'évolution de concentration comparables, avec une détection simultanée des pics de concentration et un retour rapide au niveau de fond. Toutefois, on notera des décalages systématiques entre appareils :

- -20 à -60 % des mesures des appareils UT3000 comparées à celles d'un Tekran 2537,
- de -10 à -15 % entre le Lumex 915AM et le Tekran 2537,
- de -30 % entre un Lumex 915+ et un Tekran 2537,

---

<sup>1</sup> ATMO PACA et AIRFOBEP ont fusionné au 1<sup>er</sup> janvier 2012 pour donner naissance à AIR PACA.



- de 10 % entre deux Tekran 2537.

On rappellera que les constructeurs et utilisateurs de ce type d'appareils admettent qu'un écart de l'ordre de 10 % entre deux appareils peut être considéré comme normal compte tenu des différences de principes de mesure, de technologie (âge de l'appareil), d'étalonnage.

Malgré le fait que les analyseurs testés répondent positivement aux exigences concernant les caractéristiques métrologiques testées, des écarts de mesures, constatés notamment sur le terrain, ont besoin d'être clarifiés afin d'envisager leur déploiement dans le cadre d'une surveillance en station. On notera également qu'il est préférable de placer ces analyseurs dans un environnement stabilisé en température.

## **REMERCIEMENTS**

Le LCSQA/INERIS remercie, l'ASPA, ATMO-PICARDIE, et AIR PACA pour leur contribution aux différentes campagnes de mesures effectuées dans cette étude.

## **1. INTRODUCTION**

La directive européenne 2004/107/CE du 15 décembre 2004 préconise la mise en place dans les états membres d'une surveillance du mercure dans l'air ambiant.

Contrairement aux autres polluants couverts par cette directive, le mercure ne présente pas de valeur cible associée ni de seuils d'évaluation destinés à servir de base à une phase d'évaluation préliminaire pour la mise en place d'une surveillance.

Plus récemment, en complément des exigences réglementaires européennes, la circulaire du ministère de l'environnement en date du 23 mars 2009 à destination des préfetures concernées demande la réalisation de campagnes de mesures au voisinage d'industries de production de chlore.

Enfin, les travaux de normalisation CEN ont abouti en 2010 à la diffusion de normes décrivant les méthodes à employer pour la mesure du mercure gazeux total et des dépôts de mercure dans l'air ambiant (NF EN 15852 et 15853).

Dans ce contexte, le LCSQA/INERIS, fort de son expérience construite depuis une dizaine d'années a contribué à la réflexion sur la mise en place d'une surveillance nationale par l'élaboration d'un bilan des connaissances sur le sujet (rapport LCSQA 2010: DRC-10-111585-05203A - Bilan des mesures et perspectives pour la surveillance du mercure dans l'air ambiant en France au titre de la Directive Européenne).

Les travaux 2011 se sont plus particulièrement attachés à tester les différents analyseurs automatiques du mercure gazeux disponibles sur le marché, dont les principes de mesure sont reconnus dans la norme NF EN 15 852 :

Le Tekran 2537A dont le LCSQA/INERIS est équipé depuis 2002 suite à ses travaux d'évaluation,

Le Lumex RA915AM,

Le Mercury Instruments UT3000,

tous trois testés sur sites variés lors des travaux d'élaboration de la norme européenne en 2007-2008.

Les travaux du LCSQA visent à compléter ceux du CEN en distinguant les points forts/faibles de chaque appareil dans leur prise en main et utilisation quotidienne. Quelques tests métrologiques simplifiés s'inspirant des contrôles métrologiques des analyseurs classiques ont également été réalisés afin de vérifier leurs caractéristiques. Enfin, ces appareils ont été mis en œuvre lors de campagnes de mesure effectuées sur différentes typologies de site.

*Note: le programme LCSQA 2011 concernant le mercure est présenté en annexe 1.*

## 2. PRESENTATION DES ANALYSEURS

Les caractéristiques « constructeur » essentielles distinguant les appareils retenus pour les essais sont reprises dans le tableau ci-dessous.

Appareil	Principe	LD	Pas de temps	Calibrage	Gamme de mesure	Sortie analogique
Tekran 2537A	Amalgamation Détection CVAFS	$>0,1 \text{ ng/m}^3$	Variable	Interne ou externe (paramétrable)	$0,2 - 2000 \text{ ng/m}^3$	2
Mercury Instruments UT3000	Amalgamation CVAAS	$0,1 \text{ ng/m}^3$	Variable	Interne ou externe (paramétrable)	$0,5 - 1\,500 \text{ ng/m}^3$ (pour 3 l)	1
Lumex RA915+	Optique AAS effet Zeeman	$>2 \text{ ng/m}^3$	10 s	Interne (fixe)	$2 - 20\,000 \text{ ng/m}^3$	-
Lumex RA915AM	Optique AAS effet Zeeman	$0,5 \text{ ng/m}^3$	Variable	Interne (fixe)	$0 - 1\,500 \text{ ng/m}^3$	

Le descriptif détaillé de chaque appareil est présenté ci-après.

### 2.1 TEKRAAN 2537A

L'analyseur Tekran 2537A (figure 1) fonctionne selon le principe de la fluorescence atomique. L'échantillon d'air est prélevé au débit de 1,5 l/min pendant 5 minutes.

Le mercure est collecté sur un piège constitué d'un fritté d'or pur. Il est ensuite désorbé thermiquement et acheminé par un flux d'argon haute pureté vers la cellule de détection de fluorescence atomique. Deux pièges sont montés en parallèle et sont ainsi alternativement en phase de collecte ou d'analyse, la mesure est donc ininterrompue.

Le calibrage peut être réalisé de manière automatique via une source à perméation interne ou par injection manuelle grâce au port d'injection. Il est réalisé pour chaque piège et sa périodicité peut être programmée. Il consiste en un point zéro et un point d'échelle. Ce dernier est relativement bas (quelques dizaines de  $\text{ng/m}^3$  au plus) en raison de la linéarité parfaite du principe de détection dans la gamme de mesure de l'appareil. La durée d'un calibrage est de l'ordre de 30 mn.

La résolution temporelle de cette méthode en continu est ajustable, un pas de temps de 5 min étant conseillé par le constructeur. La limite de détection annoncée est  $> 0,1 \text{ ng/m}^3$ . La gamme de mesure est comprise entre 0,2 et 2 000  $\text{ng/m}^3$  sachant qu'il est nécessaire de d'ajuster la sensibilité de l'appareil pour atteindre ces extrêmes. La forme de mercure quantifiée est le mercure gazeux total ( $\text{Hg}^0$  + autres formes volatiles du mercure).

On notera cependant que le mercure métallique représente plus de 95 % du mercure gazeux dans l'air ambiant, hors contextes d'exception tels que des zones marécageuses et sols pollués ou proximité immédiate de sortie de cheminée).

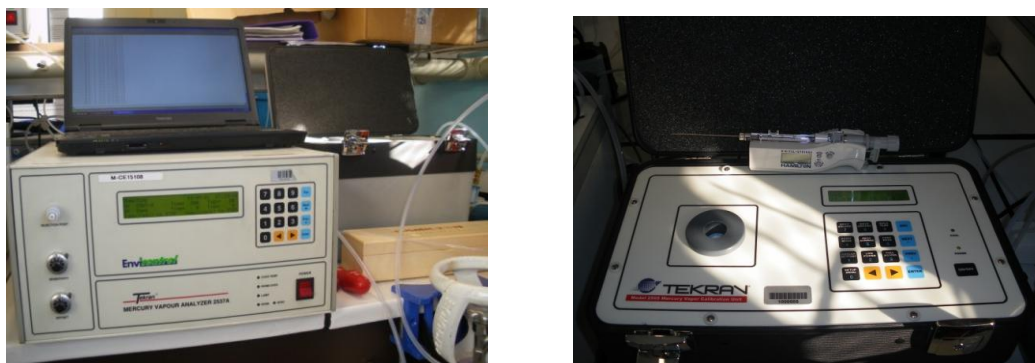


Figure 1 : vues de l'analyseur 2537A et de la valise de calibration externe 2505

Son principe de fonctionnement nécessite de l'argon de haute pureté et de l'air zéro pour sa calibration. La consommation d'argon est estimée à une B20 par mois en utilisation continue. L'air zéro peut être obtenue par filtration de l'air ambiant sur charbon actif, cependant il est préférable, notamment dans un contexte de surveillance en proximité industrielle, d'utiliser de l'air synthétique en B20. La consommation est fonction de la fréquence programmée de la calibration automatique. Il est recommandé de régler cette fréquence à 3 jours. Dans ces conditions, l'autonomie d'une B20 d'air synthétique de haute pureté est d'environ 2 mois.

L'appareil est destiné à être installé dans un local climatisé à +/- 2°C. Le fonctionnement de l'appareil n'est pas immédiat suite à son installation. Après transport, il faut en effet attendre au minimum 12 h avant que l'appareil et sa source à perméation interne soit stabilisées en température et fournissent des calibrations répétables.

La pompe et la lampe sont à surveiller et susceptibles d'être remplacées annuellement.

Le modèle testé ne dispose pas de mémoire interne et nécessite d'être connecté à un PC en permanence pour stocker les données de mesure.

Les données sont stockées sous forme de fichiers journaliers permettant d'identifier tout défaut de fonctionnement et comprenant les paramètres essentiels à la validation de données (date, heure, temps de prélèvement, débit, volume, allure des pics, surface des pics, code mesure...)

Il dispose en outre de 2 sorties analogiques programmables permettant de suivre l'évolution des mesures à distance, en plus d'un paramètre de fonctionnement.

*NB : Le prix de cet analyseur est de l'ordre de 46 k€, source de calibration (à perméation) interne comprise. La valise de calibration (par injection) externe coûte de l'ordre de 7 k€. Il est distribué par Envicontrol qui en assure le SAV.*

*Une nouvelle version (2537X), sortie fin 2011, est équipée en complément de mémoire interne, port série, ports USB, port ethernet, et écran tactile (figure 2).*



Figure 2 : Vue de l'analyseur 2537X

## 2.2 LUMEX RA915AM

L'analyseur Lumex RA915AM est basé sur la détection du mercure gazeux selon le principe de l'absorption atomique à effet Zeeman. Cette technique de mesure optique est directe (pas d'étape de pré-concentration de l'échantillon prélevé), et ne nécessite pas de gaz vecteur. La forme de mercure quantifiée est le mercure gazeux libre ( $\text{Hg}^0$ ). La gamme de mesure s'étend de 0,5 à 2000  $\text{ng}/\text{m}^3$ .

Destiné à être mis en œuvre dans des locaux climatisés à  $\pm 2^\circ\text{C}$ , l'appareil est rapidement opérationnel (environ 1 h avant de valider les mesures). La mesure du mercure s'effectue dans une cellule à long trajet optique balayée par un débit d'échantillonnage de 7 à 9 l/min.

Cette mesure est continue avec une résolution de 2 secondes. Ces données instantanées sont utilisées pour le calcul de la concentration moyenne sur une durée paramétrable. Le paramétrage habituel est de 5 à 10 minutes. Les données 2 s et moyennées sont stockées dans des fichiers distincts, journalier pour les instantanées et annuel pour les moyennées. Ils comprennent les paramètres de fonctionnement de l'appareil et d'état de chaque donnée (T, P, Débit, PMT, statut,...).

L'analyseur effectue un contrôle systématique de dérive du zéro durant quelques dizaines de secondes après chaque cycle de mesures moyennées.

Un contrôle périodique d'étalonnage peut être programmé en automatique à une fréquence donnée à l'aide d'une cellule interne contenant une quantité connue de mercure venant s'intercaler dans le trajet optique. L'étalonnage s'effectue en 2 points, un point zéro, un point d'échelle fixe de plusieurs centaines de  $\text{ng}/\text{m}^3$ . Il dure très peu de temps (quelques mn).

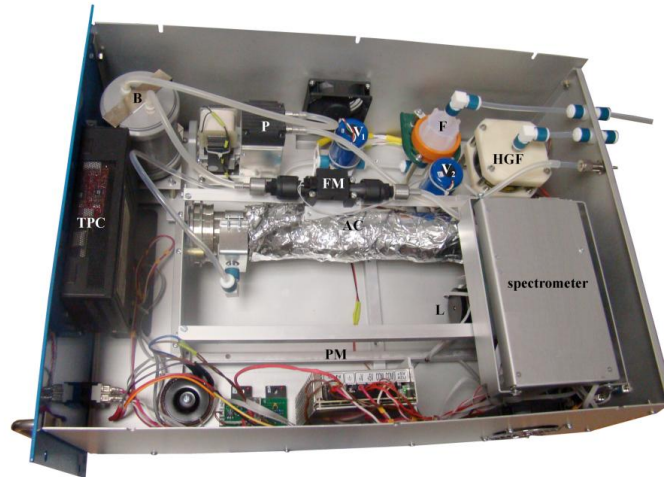
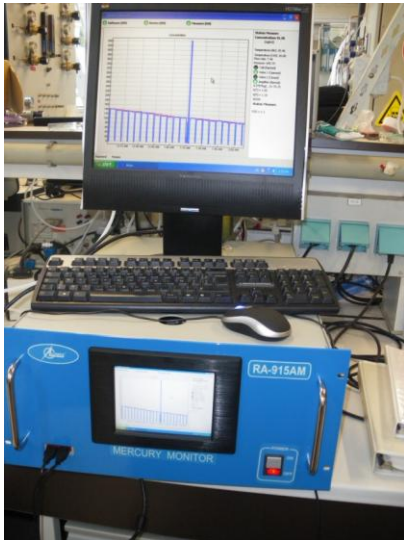


Figure 3 : vues de l'analyseur Lumex RA915AM

La figure 3 permet de juger de l'apparence générale de l'appareil et de la simplicité de son circuit fluide.

Il dispose d'un système Windows embarqué et d'un écran tactile. Des ports USB permettent de connecter clavier, souris (facultatifs) et clé USB pour la récupération des données. On note également un port ethernet et vidéo. Le modèle testé n'était pas pourvu de sortie analogique ni numérique.

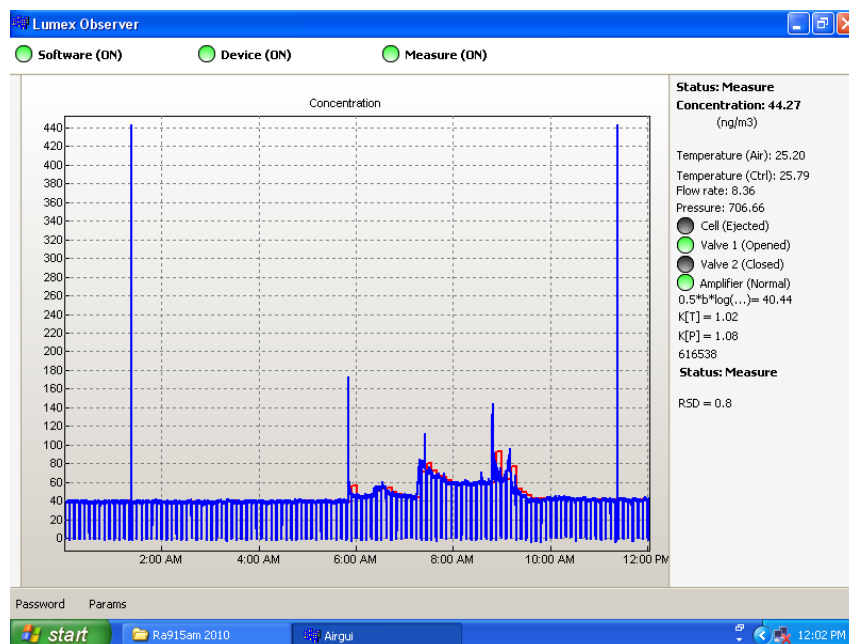


Figure 4 : Vue des informations disponibles en temps réel.

Sur la figure 4, l'historique des mesures 2 s (en bleu) et moyennées (en rouge) est visualisé sur l'écran. Il est possible de zoomer une zone pour visualiser un évènement particulier. Cet écran affiche en permanence les paramètres d'état de l'appareil :

- En haut d'écran les voyants de fonctionnement du logiciel, de l'appareil, du mode mesure,
- Le statut de l'analyseur, qui peut être en mode mesure, en mode calibration zéro ou span, en mode mesure de dérive du zéro, et la concentration mesurée,
- La température de l'échantillon et de la cellule de mesure,
- Le débit de prélèvement et la pression atmosphérique,
- L'activation de l'électrovanne et de la cellule de calibration,
- Les coefficients de température et pression atmosphérique utilisés pour fournir la concentration dans les conditions normales.

A noter que l'appareil bascule automatiquement en mode calibrage lorsqu'un dysfonctionnement est détecté sur l'un des paramètres de fonctionnement, jusqu'à résolution du problème. Un panneau de paramétrage donne accès aux différents seuils d'alarme.

Cet appareil russe, dont la prise en main est immédiate, est distribué au prix de 35 k€ par Equipements Scientifiques qui dispose d'un SAV pour la maintenance classique. Une agence en Allemagne prend le relais pour les interventions plus délicates.

*NB : Le LCSQA/INERIS s'est doté de cet appareil moyennant la modification de l'implantation des ports vidéo et ethernet, et l'ajout de ports USB, série et analogique.*

### **2.3 MERCURY INSTRUMENTS UT3000**

Cet analyseur fonctionne sur le principe de l'amalgamation du mercure gazeux total sur un piège d'or suivi d'une désorption thermique. La détection du mercure est effectuée par spectrométrie d'absorption atomique ce qui évite d'avoir recours à un gaz vecteur pour la phase d'analyse. L'ensemble du cycle prélèvement/analyse s'effectue sous air, un filtre interne fournissant l'air zéro nécessaire à l'analyse (figure 5).

Il est équipé d'une seule cartouche de piégeage et délivre donc un signal discontinu. Selon le niveau de mercure recherché, le volume de prélèvement peut être paramétré entre 0,1 et 10 l. La gamme de mesure est fonction du volume prélevé et s'étend de 1 – 10 000 ng/m<sup>3</sup> pour 1l à <0,1– 2 000 ng/m<sup>3</sup> pour 10 l. Le débit de prélèvement étant de l'ordre de 0,7 l/mn, le temps de prélèvement varie dans les mêmes proportions de 10 s à 15 min. Il en résulte un compromis à rechercher entre la fréquence des mesures et la sensibilité de l'appareil. En règle générale, le temps de prélèvement est fixé à 5 ou 10 minutes de manière à avoir des mesures rapprochées et un volume d'échantillon suffisamment représentatif. Dans ces conditions, la gamme de mesure est de 0,5 – 1500 ng/m<sup>3</sup>.



L'entrée et le filtre échantillon sont en face avant de l'analyseur ce qui n'est pas des plus pratiques lorsqu'il est installé dans une baie d'analyse, en raison du risque de décrochement de la ligne d'échantillonnage lors du passage d'un opérateur.



Figure 5 : Vues de l'analyseur UT3000 et son unité de calibration automatique

L'appareil peut être calibré automatiquement via la connexion avec une unité de calibrage (figure 6). Cette unité fonctionne par injection d'un volume connu de mercure gazeux contenu dans un récipient maintenu à température contrôlée. L'injection est effectuée à l'aide d'une seringue automatique. Le calibrage peut comprendre jusqu'à 12 points. Sachant que chaque point doit être répété au moins trois fois pour vérifier la répétabilité des injections (la première injection étant systématiquement sous-évaluée), il est donc possible de faire la calibration sur 4 points de concentration (dont le zéro). Le calibrage automatique peut être programmé à une fréquence variable entre 1 et 24 h soit tous les jours à heure fixe, sa durée est de l'ordre de 30 minutes.

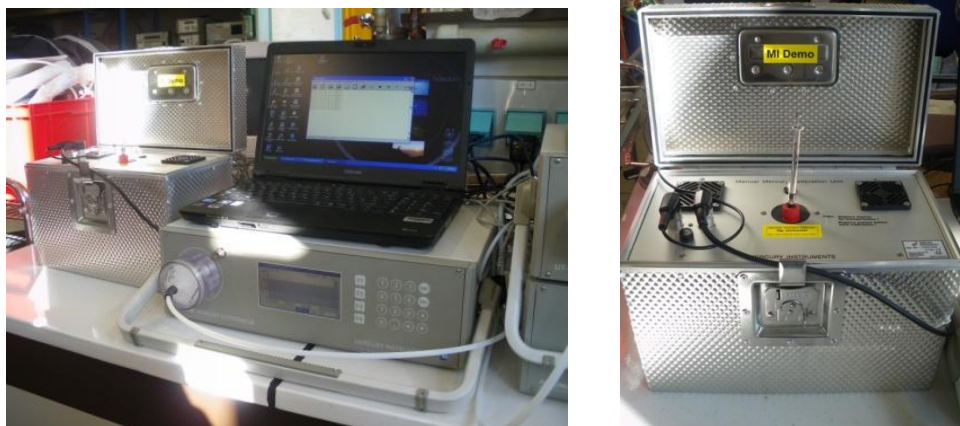


Figure 6 : Vues de l'analyseur UT3000 et son unité de calibration externe

La calibration peut être effectuée manuellement, sur le même principe de l'injection de mercure gazeux. Pour ce faire, il faut utiliser la valise de calibration et une microseringue manuelle. Dans ce cas le nombre de points n'est pas limité. Les quelques tentatives effectuées se sont révélées décevantes de par la variabilité des résultats obtenus. Il conviendra d'effectuer des essais supplémentaires afin d'identifier toutes les difficultés et de les maîtriser.

Dans les deux cas, à l'issue de la phase d'injections, un récapitulatif des différents points est affiché afin de permettre à l'utilisateur d'écarter les points aberrants ou non cohérents. Sans intervention, l'analyseur élimine de lui-même les points non cohérents entre eux sur la base de la répétabilité, d'où l'importance de reproduire plusieurs fois chaque point du calibrage.

Les résultats des mesures des douze dernières heures sont affichés sur un LCD sous forme de graphique à barres (figure 7). Il est possible de visualiser les mesures antérieures en jouant sur la pagination de l'écran. Une mémoire interne stocke les données uniquement sous la forme date/heure, concentration. Les versions des analyseurs testés ne permettaient pas de stocker plus de 5 jours de mesures.

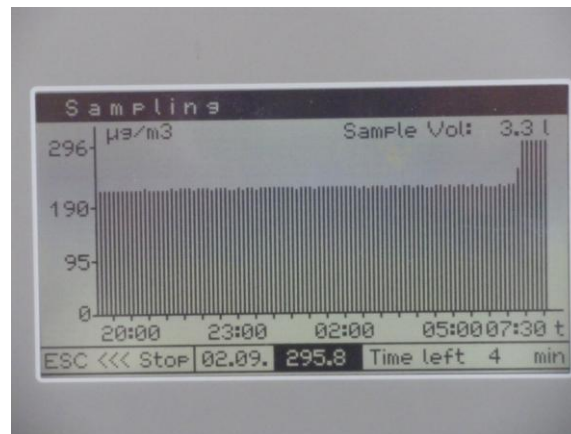


Figure 7 : Vues des informations disponibles en temps réel.

L'appareil dispose d'une interface série pour le transfert de données en temps réel sur PC. Ces données mentionnent date/heure, concentration et un code de statut qui permet de repérer les dysfonctionnements éventuels et la validation des mesures.

Il dispose également d'une sortie analogique (paramètre concentration).

L'historique des calibrages et des équations de conversion est stockée séparément dans une mémoire non volatile.

*NB : Deux appareils ont fait l'objet des essais : l'un étalonné manuellement via la valise de calibration externe, l'autre via l'unité de calibration automatique. Les appareils testés étaient des analyseurs de démonstration qui ne bénéficiaient pas des dernières évolutions. A noter que cet appareil peut être adapté sur demande à des besoins spécifiques en matière de communication et transfert de données.*

*Ces appareils sont simples et rapides de prise en main. Les menus et le manuel d'utilisateur sont clairs. Cet appareil est distribué par ACW au prix de 24 k€ pour l'analyseur, 20 k€ pour le calibrateur automatique et 3 k€ pour la valise de calibration externe. Le siège social de Mercury Instruments est situé en Allemagne.*

## 2.4 LUMEX RA915+

En marge des équipements présentés plus-haut et plus spécifiquement destinés à être utilisés en station de mesure, il convient de mentionner l'existence d'un analyseur portable fonctionnant sur batterie dont l'intérêt est dans son utilisation en amont de la surveillance, en prospection et identification de sites contaminés, ou lors de campagne de mesures indicatives.



Figure 8 : Vues générales de l'analyseur RA915+.

Cet appareil n'a pas fait l'objet de tests en 2011 mais a été à de multiples reprises mis en œuvre par les AASQA lors de la conduite de campagnes de mesure. La cohérence à +/- 20 % des mesures de cet appareil avec celles d'un analyseur Tekran a été vérifiée par l'INERIS en 2009 dans une gamme limitée de concentration (0 – 250 ng/m<sup>3</sup>) (Campagne tripartite de mesures du mercure dans l'air ambiant autour du site Arkema Jarrie. Rapport DRC-10-106485-02956A).

L'analyseur Lumex 915+ est basé sur la détection du mercure gazeux selon le principe de l'absorption atomique à effet Zeeman (figure 8). Cette technique de mesure optique ne nécessite pas d'étape de pré-concentration de l'échantillon prélevé. La mesure du mercure s'effectue dans une cellule à long trajet optique balayée par un débit d'échantillonnage élevé de 15 l/min qui nécessite l'utilisation de lignes d'échantillonnage de diamètre intérieur supérieur à 4 mm. Cette mesure est continue avec une résolution de 10 secondes. L'analyseur effectue un contrôle de zéro en automatique toutes les 10 minutes. Un contrôle périodique d'étalonnage peut être effectué manuellement à l'aide d'une cellule interne contenant une quantité de mercure connue.

La résolution temporelle de cette méthode en continu est au minimum de 10s. La limite de détection est > 2 ng/m<sup>3</sup> et la limite de la gamme de mesure est de 20 000 ng/m<sup>3</sup>. La forme de mercure quantifiée est le mercure gazeux libre (Hg<sup>0</sup>).

Le fonctionnement sur batterie est possible avec à une autonomie de l'ordre de 4h.

Les données sont stockées dans une mémoire interne dont la capacité est de 72 h, passé ce délai les données les plus anciennes sont écrasées par les nouvelles. Ces données comprennent le statut des mesures.

*NB : Cet appareil est distribué par Equipements Scientifiques au prix de 20 k€. Il est très facile d'usage.*

### 3. TESTS METROLOGIQUES

En l'absence de procédure de contrôle dans la norme NF EN 15852, les tests métrologiques simplifiés destinés à préciser les caractéristiques métrologiques des appareils ont été définis en s'inspirant de ceux habituellement mis en œuvre pour les analyseurs de polluants classiques, à savoir, la linéarité, la dérive à court terme, la limite de détection et la sensibilité aux interférents (ozone, benzène, température, humidité).

#### 3.1 LINEARITE

La génération de concentrations stabilisées en mercure métallique a été réalisée à l'aide d'un générateur Tekran dont le principe est basé sur la perméation d'un tube de haute capacité et d'un jeu de débitmètres qui permet de moduler la quantité de mercure injectée dans la boucle de dilution. Les concentrations générées sont à considérer comme des références virtuelles. En effet, l'appareillage utilisé n'est pas un étalon de référence, les valeurs générées ne correspondent donc pas à des valeurs vraies.

Concentration générée en ng/m <sup>3</sup>	UT 3000 manuel	UT 3000 Automatique	Tekran 2537A (modèle 2002)	Lumex RA915AM
15,25	14,87	14,51	16,45	13,29
4,63	3,39	2,81	3,54	2,17
44,95	44,01	43,69	49,66	39,07
103,50	101,55	102,01	115,35	90,87
218,94	215,26	218,33	248,19	198,74
300,76	291,49	296,15	340,03	269,39
245,87	243,73	245,98	279,92	224,56
9,94	9,73	8,30	9,43	7,29
437,07	423,66	432,27	498,83	-
653,38	615,41	634,25	752,45	-

Tableau 1 : Test de linéarité des différents analyseurs

La linéarité a été testée en 10 points pour les analyseurs Mercury Instruments et Tekran, en 8 points pour le Lumex RA915 AM, son débit d'alimentation plus élevé que les autres limitant les possibilités des points de concentration dans les fortes teneurs (tableau 1). Les différents appareils ont été configurés pour effectuer des prélèvements uniformes de 5 minutes et étalonnés dans cette configuration. Pour chaque concentration générée, les premières mesures ont été écartées jusqu'à obtention de mesures stables. Dix mesures consécutives ont été utilisées pour les calculs de régression.

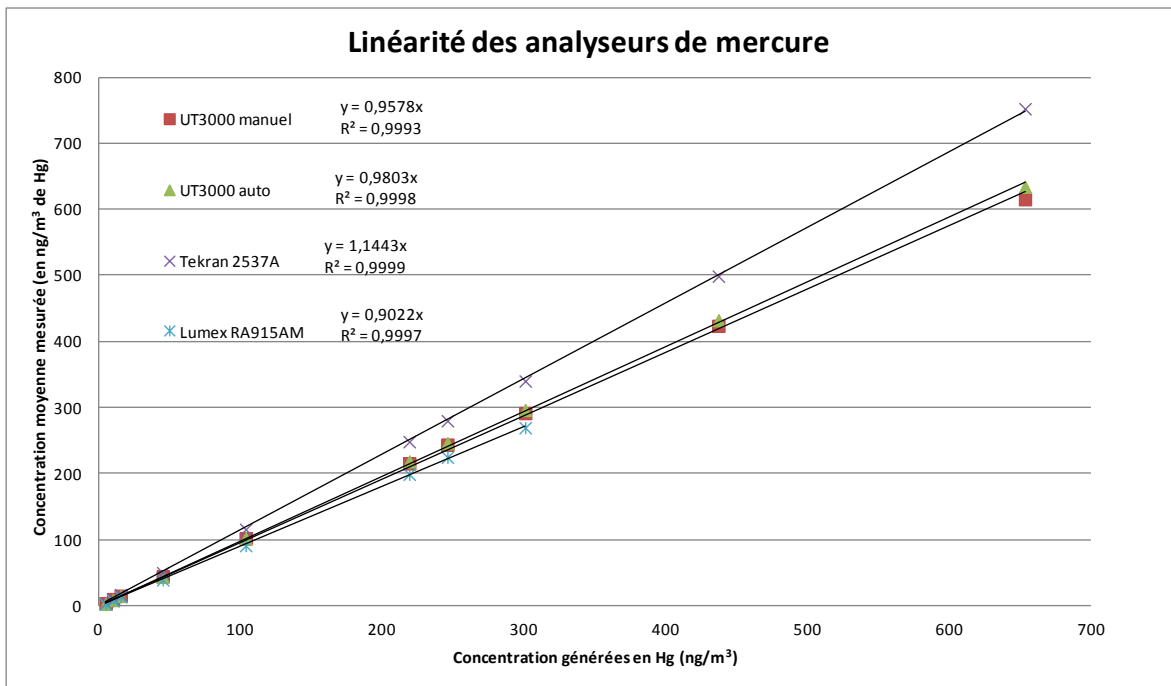


Figure 9 : Régression linéaire des différents modèles d'analyseurs

La figure 9 reprend les données du tableau 1 et permet de visualiser la réponse linéaire des différents analyseurs. On note une différence de pente assez significative qui, si l'on prend le Tekran comme référence, conduit à un écart de +15-20 % avec les analyseurs Mercury Instruments et de +25 % avec le Lumex. Les analyseurs UT3000 sont bien en phase malgré des techniques d'étalonnage et des points d'échelle différents. On rappellera que le point d'échelle des appareils est fixé à 440 ng/m<sup>3</sup> pour le Lumex, et a été fixé à 18,2 ng/m<sup>3</sup> pour le Tekran, 42,5 ng/m<sup>3</sup> (10 µl) pour l'UT3000 manuel et 303 ng/m<sup>3</sup> pour l'automatique.

Le résultat du calcul des résidus est présenté ci-dessous :

Concentration générée en ng/m <sup>3</sup>	UT 3000 manuel	UT 3000 Automatique	Tekran 2537A (modèle 2002)	Lumex RA915AM
15,25	2,45	2,69	7,25	3,76
4,63	21,84	37,14	38,65	44,16
44,95	2,85	0,64	4,63	4,01
103,50	3,06	0,73	3,67	3,13
218,94	3,26	1,89	1,76	0,16
300,76	1,86	0,63	2,06	1,36
245,87	4,07	2,21	1,27	0,40
9,94	2,83	14,33	20,25	17,57
437,07	1,88	1,07	0,98	-
653,38	0,87	0,76	0,05	-

Tableau 2 : Résidus de linéarité des différents analyseurs (en %)

Les normes des analyseurs classiques tolèrent un résidu maximal de 6 %. Si l'on utilise cette base pour interpréter les données du tableau 2, on relève plusieurs écarts de linéarité situés principalement dans les basses concentrations. Le point à 4,63 ng/m<sup>3</sup> présente des résidus systématiquement élevés. Le point à 9,94 ng/m<sup>3</sup> est quasiment dans le même cas de figure, ce qui soulève la question de la fiabilité du générateur de Hg dans ce domaine des basses concentrations. En effet, dans la gamme de concentration 0 – 15 ng/m<sup>3</sup>, l'un des DBM du générateur de Hg fonctionne entre 99 et 95 % d'ouverture, donc avec une incertitude élevée. Dans ces conditions, il est préférable de ne pas tenir compte de ces écarts que l'on peut considérer systématiques pour un niveau de concentration inférieur ou égal à 15 ng/m<sup>3</sup>. Pour les concentrations plus élevées, les résidus restent dans la tolérance maximale de 6 %, traduisant ainsi l'absence de défaut de linéarité inhérents aux principes des analyseurs.

Compte-tenu des considérations ci-dessus, le générateur de Hg fera l'objet d'une maintenance et d'un contrôle par le SAV de Tekran Canada avant de procéder à de nouveaux tests en laboratoire.

### 3.2 LIMITE DE DETECTION

Les analyseurs de Hg fonctionnant sur le principe de l'amalgamation ne délivrent pas de signal lors de la génération d'une concentration nulle en mercure, ce qui ne permet pas d'accéder à un écart-type de mesure. La limite de détection a donc été estimée à partir des écart-types observés lors de la mesure de concentrations faibles inférieures à 10 ng/m<sup>3</sup>. Par souci d'homogénéité, l'analyseur Lumex (au principe de mesure optique) a été testé dans les mêmes conditions. Les résultats sont regroupés dans le tableau 3.

Concentration générée en ng/m <sup>3</sup>	UT 3000 manuel	UT 3000 Automatique	Tekran 2537A (modèle 2002)	Lumex RA915AM
4,63	0,3	0,2	0,6 – 0,4	0,8
9,94	0,3	0,2	0,5 – 0,5	1,2

Tableau 3 : Limite de détection des différents analyseurs

La limite de détection a été calculée sur la base de 3 fois l'écart-type d'une série de 10 mesures consécutives. Pour le Tekran, les 2 cellules de mesure ont été distinguées.

On note que les analyseurs UT3000 présentent les limites les plus faibles. Celles du Tekran sont légèrement supérieures, les 2 cellules donnent des résultats cohérents. Le niveau de concentration retenu pour le calcul n'influence pas les limites de détection des analyseurs Tekran et Mercury Instruments.

On note des valeurs plus élevées et décalées pour l'analyseur Lumex.

### 3.3 DERIVE

La dérive a été estimée à la concentration générée de 220 ng/m<sup>3</sup> sur une durée de 15h. Le calcul prend en compte les 20 premières et les 20 dernières mesures stabilisées de cette période.



Concentration générée en ng/m <sup>3</sup>	UT 3000 manuel	UT 3000 Automatique	Tekran 2537A (modèle 2002)	Lumex RA915AM
219	0,66	0,48	1,07 –1,06	-0,45

Tableau 4 : Dérive des différents analyseurs en %

La dérive observée est d'un niveau très faible. La plus forte dérive (1%) est observée pour le Tekran ce qui peut être considéré comme plutôt satisfaisant compte-tenu de l'âge de cet appareil (10 ans).

### 3.4 SENSIBILITE AUX INTERFERENTS

Seuls les appareils UT3000 et Lumex ont subis ces tests en raison de la non disponibilité du Tekran (prêt aux AASQA). Ce dernier fera l'objet de contrôles complémentaires en 2012, en même temps que les autres analyseurs du même type équipant les réseaux.

#### 3.4.1 BENZENE

Le benzène à forte concentration peut créer une interférence sur la mesure de mercure, soit par encrassement des cartouches et diminution de la capacité de fixation du mercure pour les appareils à amalgamation, soit par interférence optique pour le Lumex. Les analyseurs ont été soumis à une concentration de 2 ppb en benzène. Les résultats sont présentés sur les figures 10, 11 et 12. On note l'absence d'interférence significative de ce polluant à un niveau de concentration représentatif d'un air ambiant contaminé. En effet, les différents appareils répondent de manière identique en présence d'air zéro.

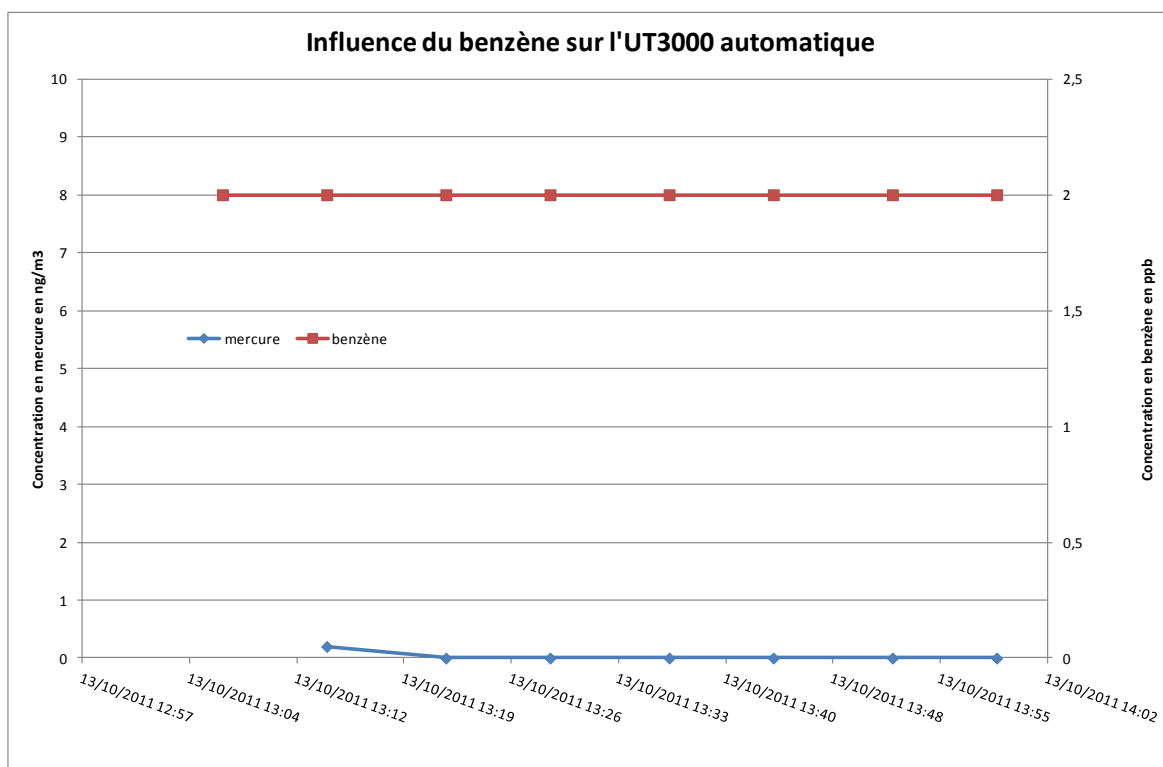


Figure 10 : Sensibilité au benzène de l'UT3000 automatique

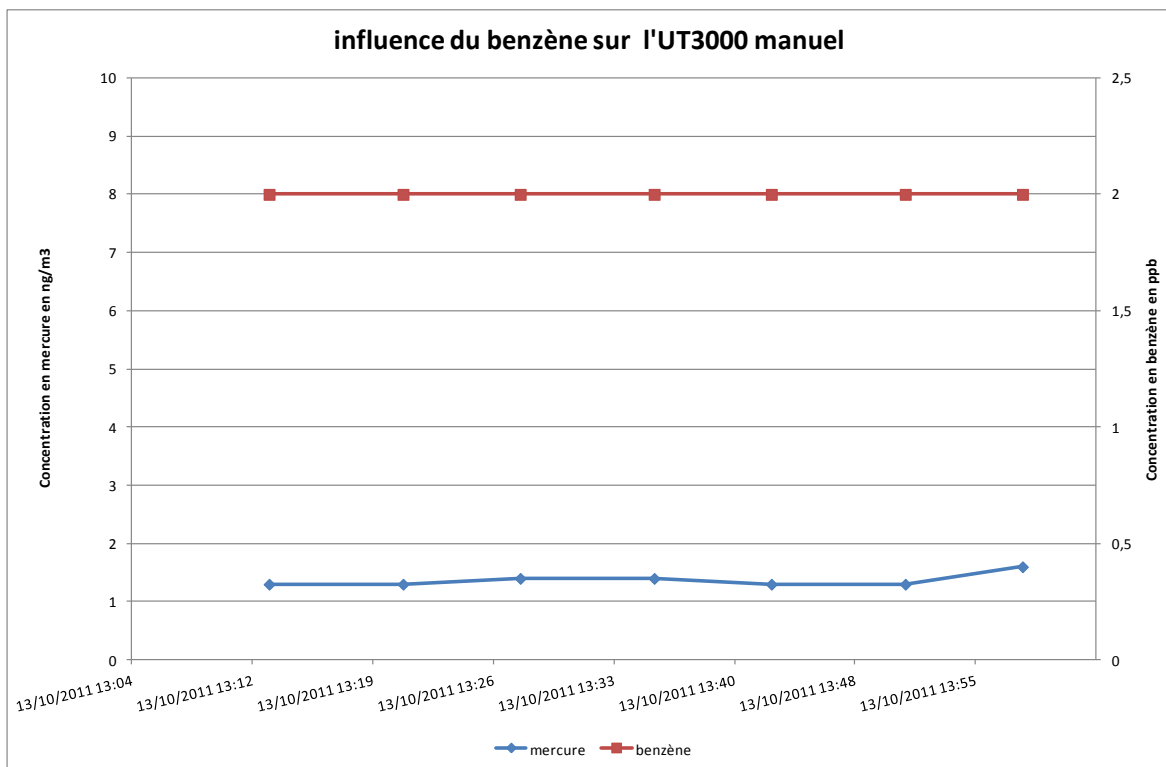


Figure 11 : Sensibilité au benzène de l'UT3000 manuel

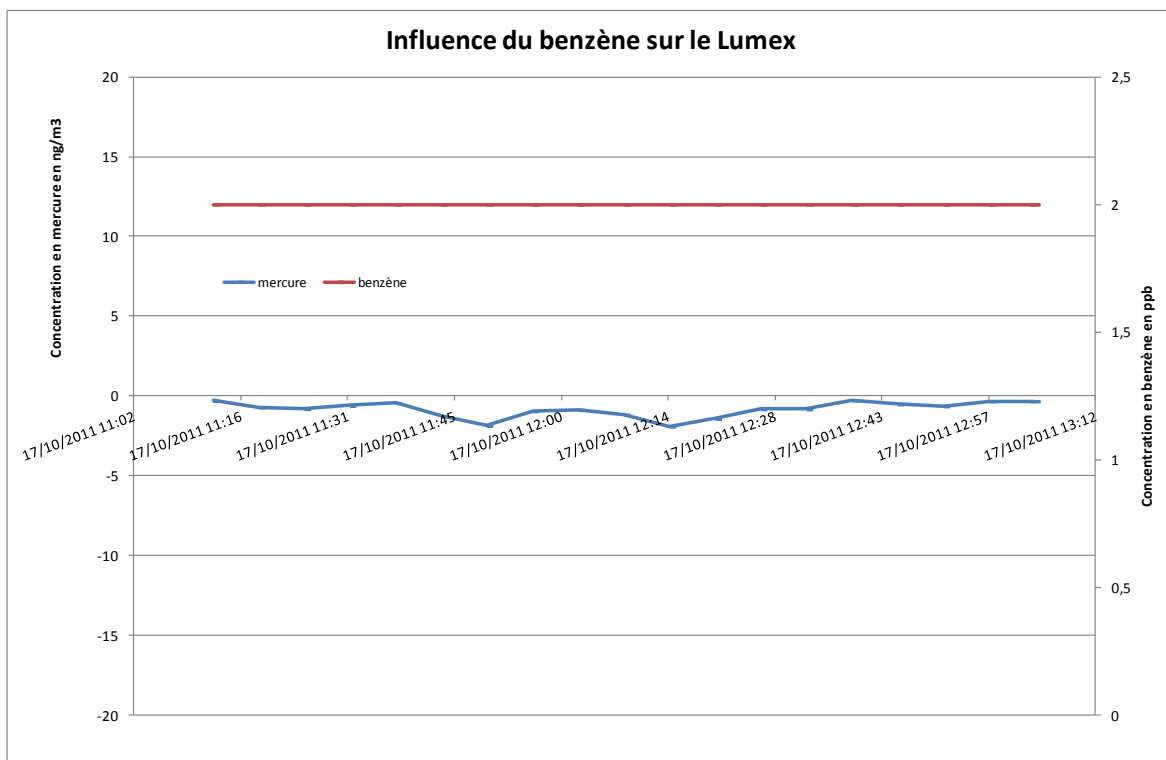


Figure 12 : Sensibilité au benzène du Lumex 915AM



### 3.4.2 HUMIDITE

L'influence de l'humidité de l'échantillon a été testée par balayage d'un flux de mercure gazeux de concentration connue sur un film d'eau soumis à une température croissante.

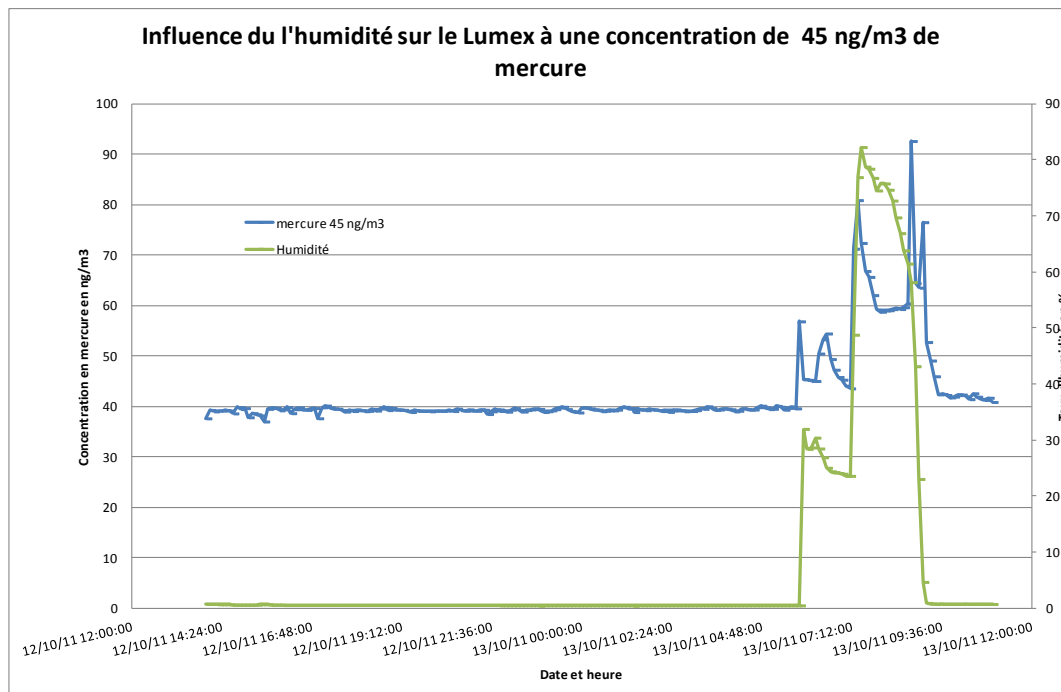


Figure 13 : Sensibilité du Lumex 915AM à l'hygrométrie de l'échantillon

Les figures 13 et 14 présentent les résultats de l'analyseur Lumex. Selon la concentration considérée (45 ou 103 ng/m<sup>3</sup>) on observe un comportement différent de l'analyseur. Dans le premier cas on note une interférence importante lors d'un changement brutal d'hygrométrie de l'échantillon puis un retour rapide à des mesures normales lors du retour à un échantillon sec. Dans le second cas, on ne relève aucune influence de l'humidité. L'interférence de l'humidité est provoquée par un dépôt de buée sur la surface des miroirs et fenêtres de la cellule de mesure lorsque la variation d'hygrométrie est très rapide avec des températures de l'analyseur et de l'échantillon différentes. Ce phénomène est visible uniquement en laboratoire et ne peut se produire lors de mesures sur site.

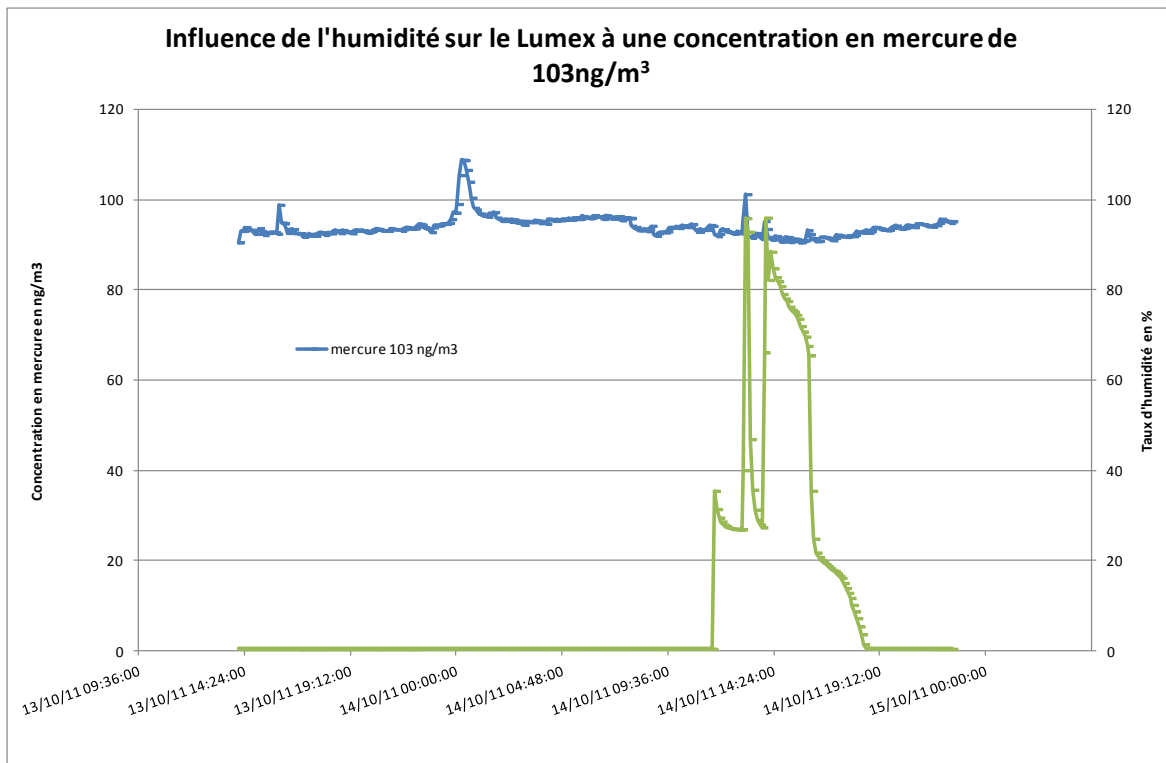


Figure 14 : Sensibilité du Lumex 915AM à l'hygrométrie de l'échantillon

Les figures 15 et 16 présentent les résultats des analyseurs UT3000. On note une influence de l'humidité de l'échantillon qui se traduit globalement par une diminution du signal de mesure et des artéfacts (pics) lors des changements de niveau d'hygrométrie. Le retour à la normale prend plusieurs heures.

L'influence de l'humidité, estimée lors des phases stabilisées, est de l'ordre de - 0,1 à -0,2 ng/% d'humidité.

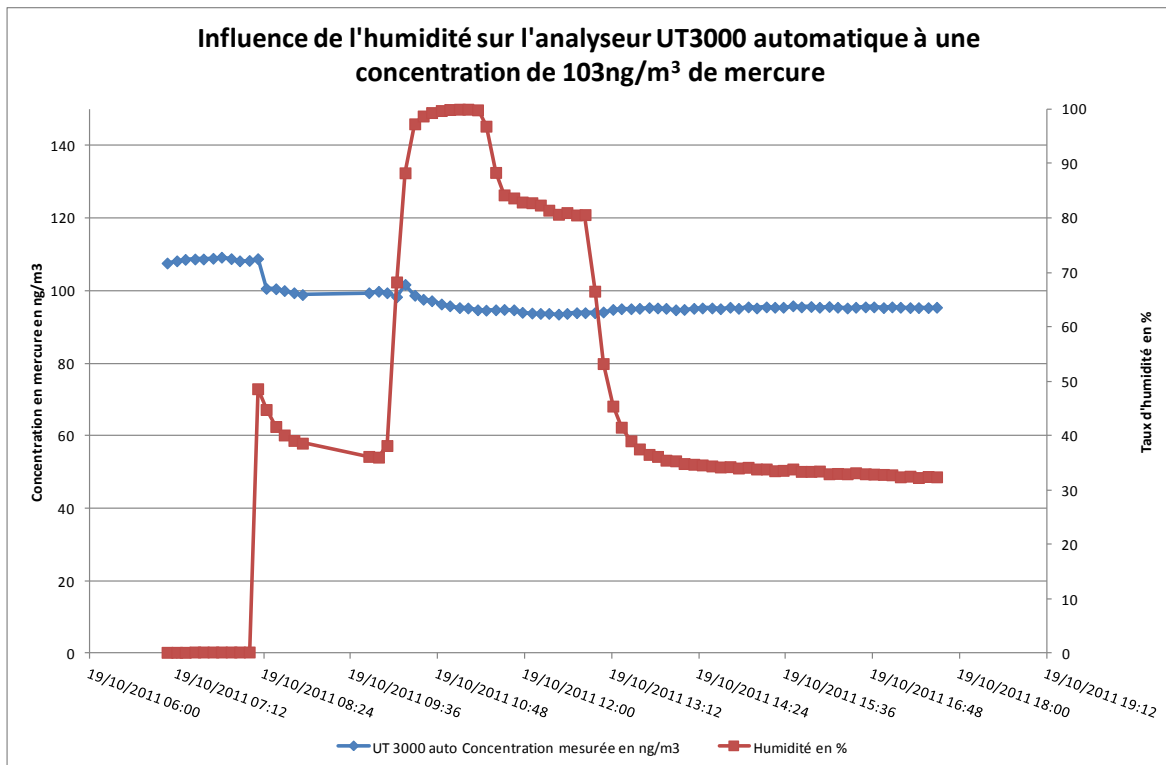


Figure 15 : Sensibilité de l'UT3000 automatique à l'hygrométrie de l'échantillon

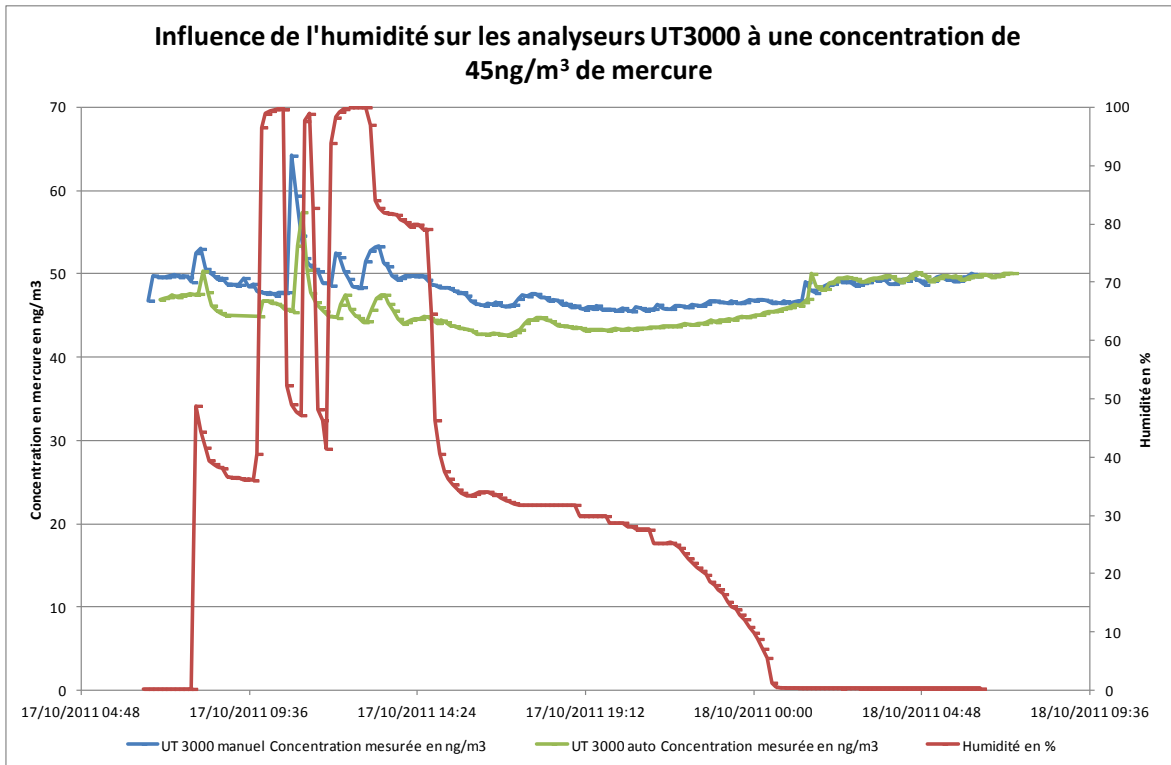


Figure 16 : Sensibilité de l'UT3000 automatique à l'hygrométrie de l'échantillon

### 3.4.3 OZONE

Les appareils ont été soumis à un échantillonnage d'air chargé en ozone par l'intermédiaire d'un générateur d'ozone étalon. Des concentrations de 100, 200 et 400 ppb ont été générées. Les résultats de ces essais sont repris sur les graphiques ci-dessous. On relève l'absence d'interférence significative, les différents appareils répondant de manière identique en présence d'air zéro exempt d'ozone.

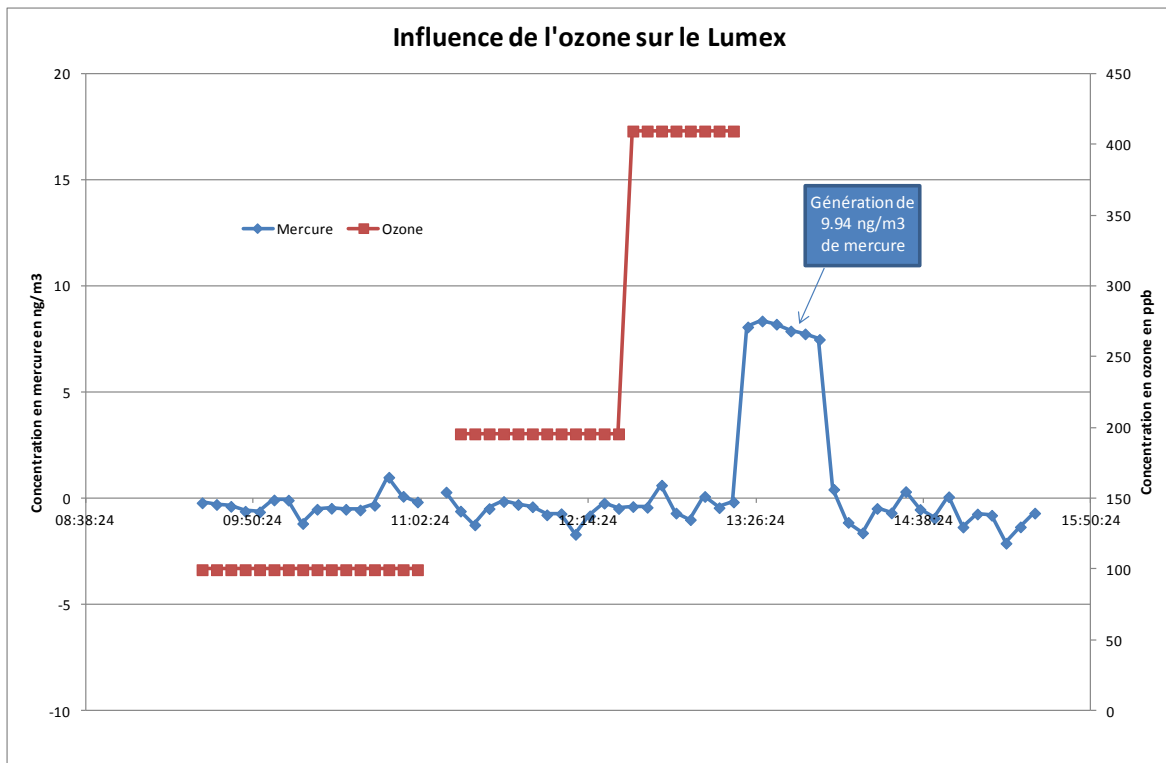


Figure 17 : Sensibilité de Lumex 915 AM à l'ozone

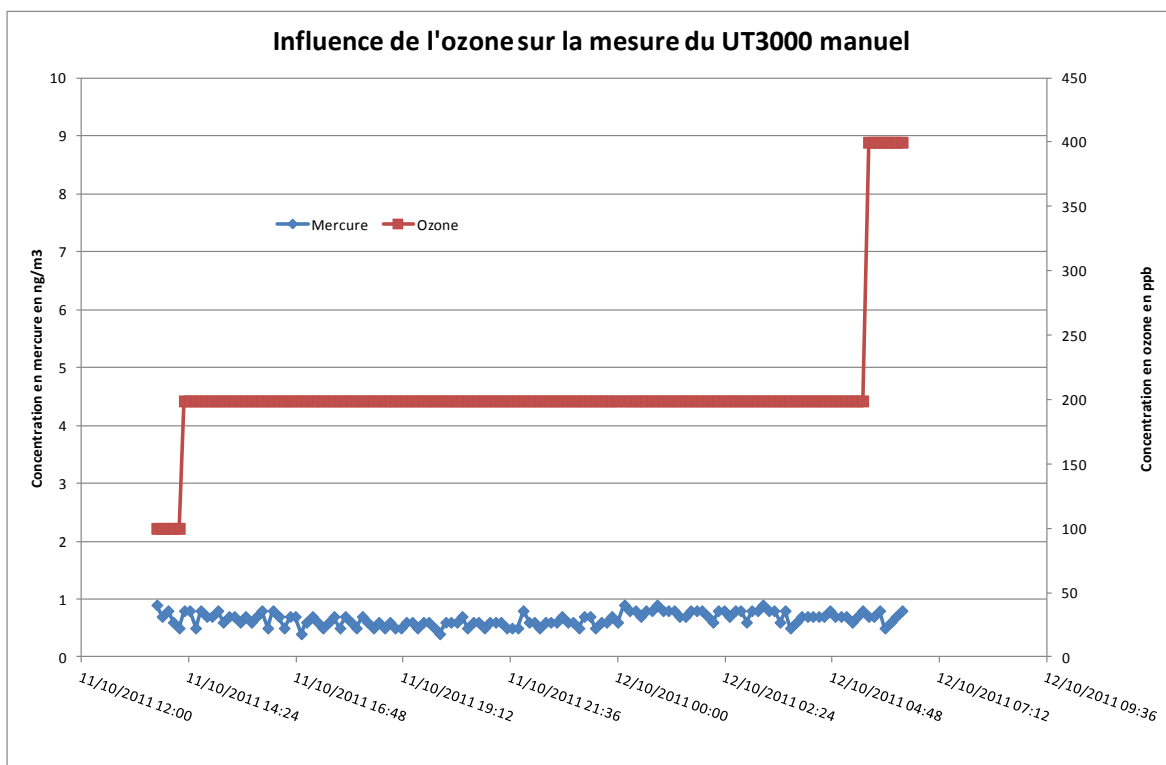


Figure 18 : Sensibilité de l'UT3000 manuel à l'ozone

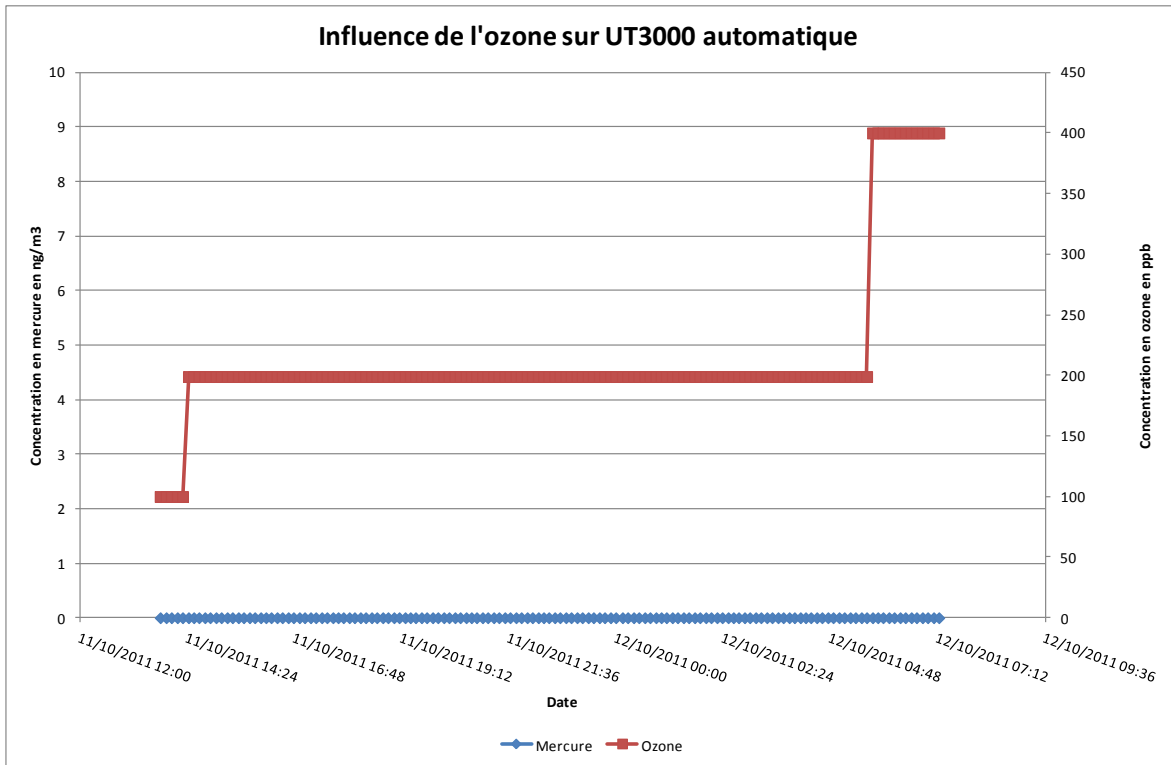


Figure 19 : Sensibilité de l'UT3000 automatique à l'ozone

### 3.4.4 TEMPERATURE

Ce test de sensibilité à la température ambiante a été mené en enceinte climatique, les appareils étant alors immergés dans une ambiance régulée en température et alimentés en mercure à une concentration constante.

Ils ont consisté à faire varier la température de 10 à 35 °C en passant par des phases de transition de 1h30 et des paliers proches des 10, 22 et 35 °C durant 2h30 chacun.

Les résultats obtenus sur le Lumex sont présentés sur la figure 20. La variation de concentration lors du palier à 10 °C est peu visible. On note par contre une baisse significative de la concentration lors du palier à 35 °C.

Le tableau 5 regroupe les résultats de l'essai.

Température en °C		Concentration en mercure en ng/m <sup>3</sup>	
Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type
24,12	0,70	39,33	1,13
11,83	0,10	39,11	0,36
23,54	0,16	38,51	0,32
36,49	0,12	34,69	0,17
23,63	0,06	38,89	0,43

Tableau 5 : Evolution de la concentration de mercure du Lumex 915AM avec la température ambiante

L'influence de la température sur le Lumex 915AM est de :

- 0,02 ng/°C aux environs des 10 °C
- - 0,31 ng/°C aux environs des 35 °C

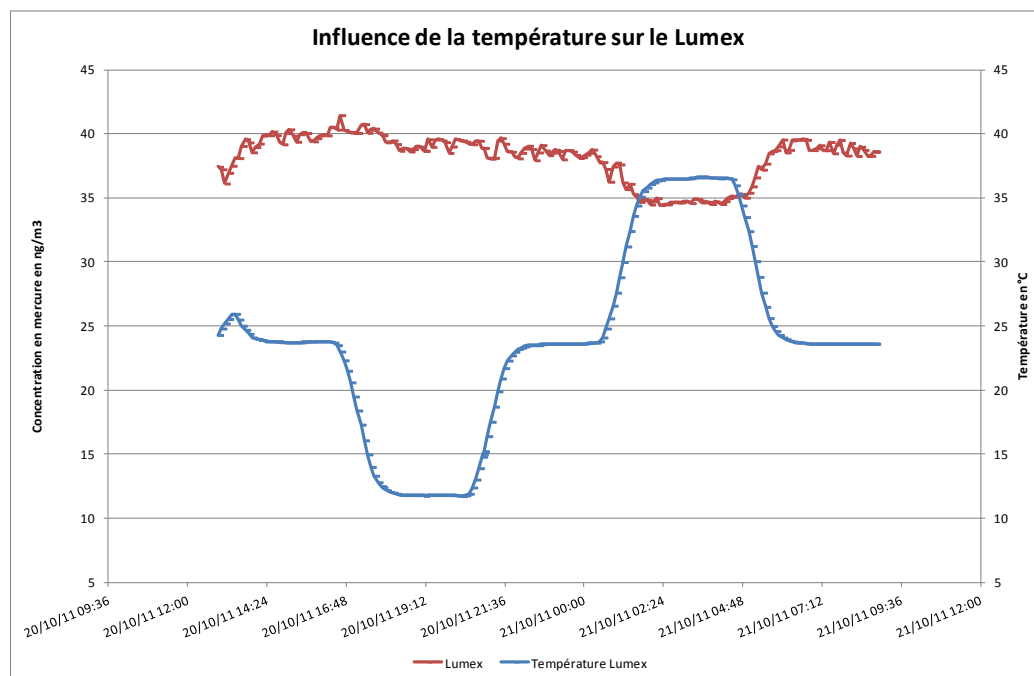


Figure 20 : Sensibilité du Lumex 915 AM à la température ambiante

Concernant les appareils UT3000, seul un essai à température élevée a pu être exploité sur l'appareil automatique en raison du claquage systématique des fusibles des appareils lors de leur branchement dans l'enceinte climatique. Là encore, on relève une légère diminution du signal de mesure lorsque la température augmente. Le tableau 6 reprend les données du graphique de la figure.

Concentration en mercure en ng/m3		Température en °C	
Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type
42,5	0,2	21,8	0,0
41,1	0,2	35,0	0,0
42,2	0,1	21,8	0,0

Tableau 6 : Evolution de la concentration de mercure de l'UT3000 avec la température ambiante

L'influence de la température sur la mesure de mercure est de -0.09 ng/°C à 35 °C.

De ces essais, il ressort que ces appareils présentent une sensibilité à la température ambiante qui peut amener un écart entre 1 et 3 ng/m<sup>3</sup> selon les appareils pour une variation de 10 °C. Lors de l'implantation en station de mesure, il convient de considérer cet écart potentiel par rapport au niveau de concentration mesuré et d'engager les actions nécessaires pour limiter la variation de la température ambiante (climatisation) en particulier lors de la mesure de niveaux de fonds ruraux et urbains.

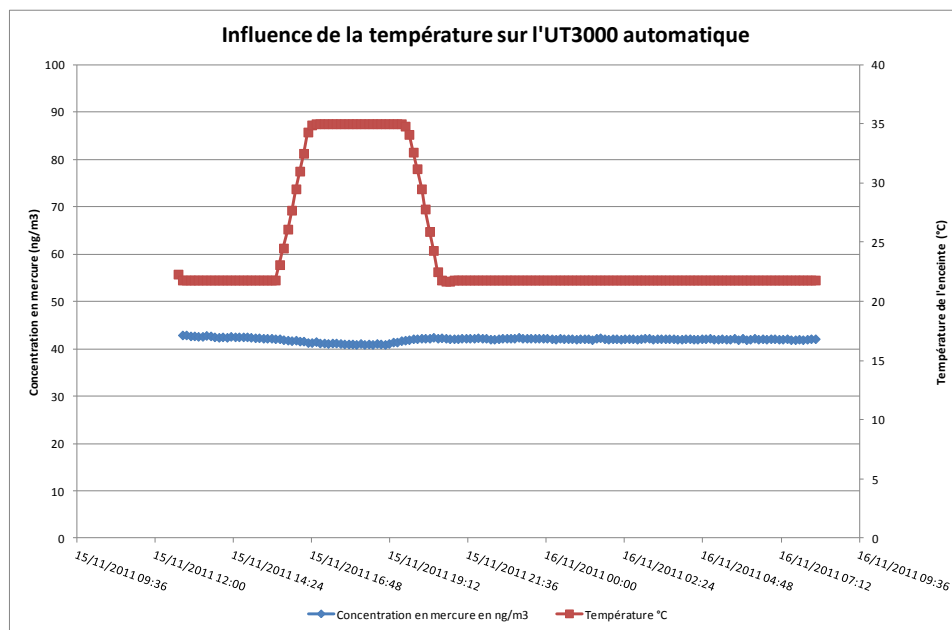


Figure 21 : Sensibilité du Lumex 915 AM à la température ambiante

#### 4. CAMPAGNES DE MESURE

Les analyseurs de mercure ont été comparés sur le terrain lors de plusieurs campagnes de mesure. Le tableau ci-dessous résume le dispositif déployé pour chacune d'entre elles.

Appareil	ASPA Juin 2011	ATMO Picardie Juillet 2011	ASPA Septembre 2011	AIR PACA Sept/Oct 2011
Tekran 2537 A		X	X	X
Tekran 2537 B	X		X	
Mercury Instruments UT3000 manuel		X		
Mercury Instruments UT3000 automatique	X	X	X	X
Lumex RA915+	X			
Lumex RA915AM			X	X

## 4.1 ASPA

Le site de Vieux-Thann a été mis à notre disposition par l'ASPA et la mairie de Vieux-Thann afin de procéder à des mesures comparatives en situation de proximité d'un site chlorier.

Une première campagne menée en juin 2011 concernait un analyseur Tekran, un appareil Mercury Instruments équipé d'un calibrateur automatique, et un appareil Lumex portable (RA915+, loué par l'ASPA). Les lignes d'échantillonnage en PFA étaient neuves, passivées, et de longueur identique.

Les résultats des mesures sont présentés sur la figure 22.

On relève sur la figure que les analyseurs sont bien en phase et présentent des profils d'évolution identiques. Toutefois, le décalage des appareils au niveau des concentrations mesurées est tout aussi visible. Les figures 23-24 illustrent les différentes corrélations entre appareils. On note que les appareils sont bien corrélés entre eux, mais avec des écarts systématiques de l'ordre de 60 % entre l'analyseur Tekran et l'analyseur Mercury Instruments, et de 30 % entre l'analyseur Tekran et l'analyseur Lumex portable.

Concernant l'analyseur UT3000, il a été vérifié, notamment par le biais de l'historique des données de calibration mémorisées, que les calibrages effectués sur place étaient cohérents avec les précédents. De plus, dans l'objectif de réduire l'écart avec le Tekran, son temps de prélèvement a été ponctuellement modifié à 10 puis 15 minutes, sans effet notable. Le retrait du filtre échantillon, neuf, qui aurait pu contribuer à cet écart par l'adsorption d'une partie du mercure, n'a pas amélioré les résultats.

Concernant le Lumex 915+, il n'est pas possible d'intervenir sur les paramètres de fonctionnement ni sur le calibrage de l'analyseur.



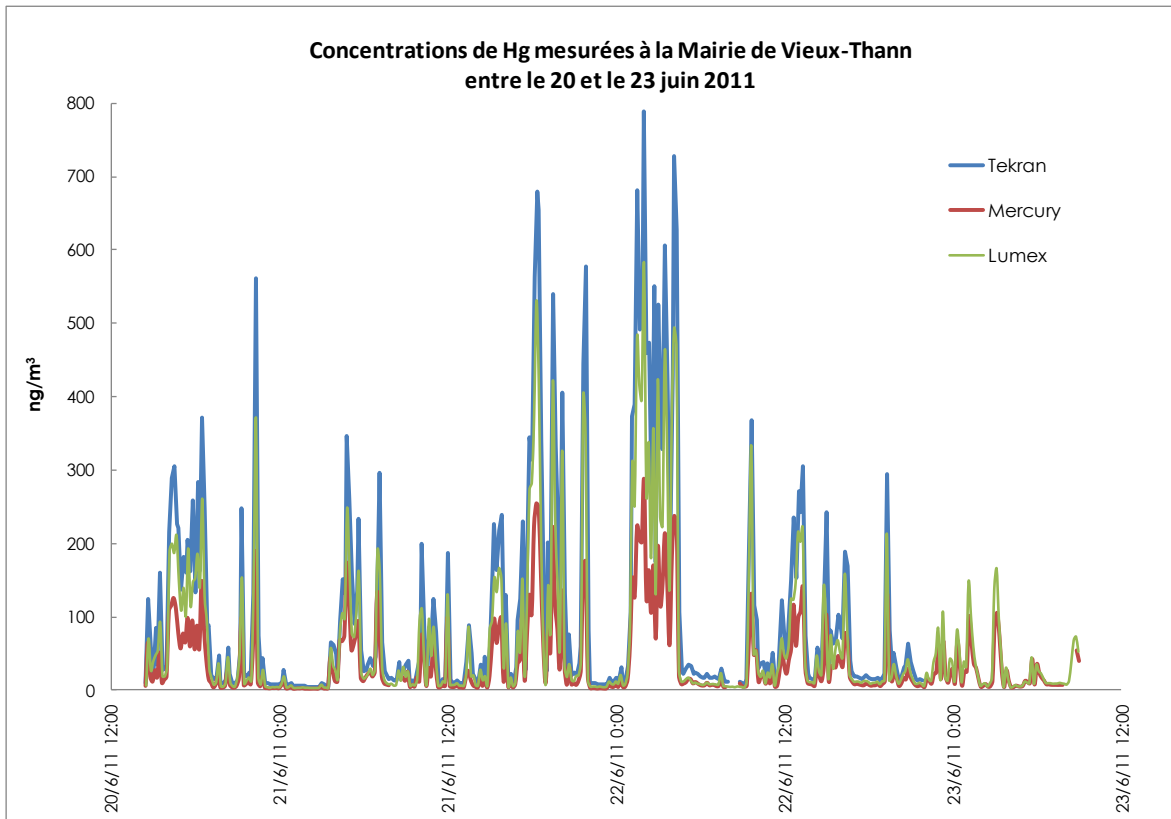


Figure 22 : Evolution des concentrations mesurées par un analyseur UT3000, un analyseur Tekran (2537A) et un Lumex 915+

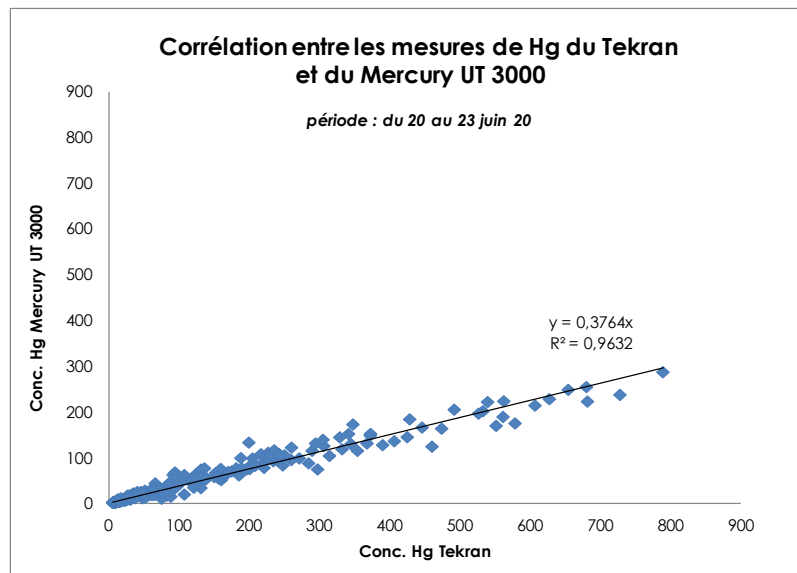
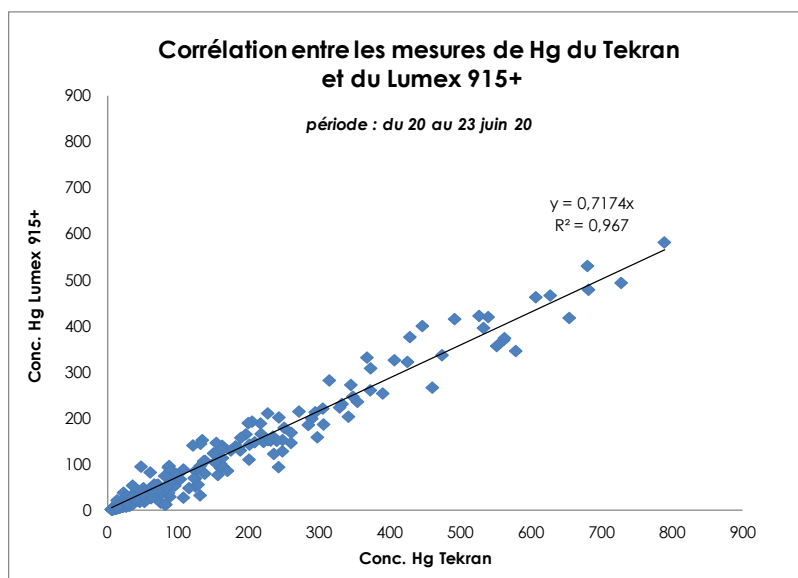


Figure 23 : Droite de corrélation des données du Tekran 2537A et de l'UT3000



*Figure 24 : Droite de corrélation des données du Tekran 2537A et du Lumex portable 915+*

La seconde campagne a été effectuée en septembre 2011 et a mis en œuvre 2 analyseurs Tekran (un modèle ancien et un modèle récent), un analyseur Mercury Instruments et un appareil Lumex fixe (RA915AM). La figure 25 illustre l'implantation des différents analyseurs dans la station.



*Figure 25 : Vue interne du site de mesure*

Les figures 26-27 présentent l'évolution des concentrations en mercure. On note une bonne synchronisation des profils, avec des décalages selon les appareils. L'analyseur Tekran le plus récent (2537B de 2011) présente les valeurs les plus élevées alors que l'analyseur UT3000 présente systématiquement les plus faibles niveaux de concentration. Le décalage entre les analyseurs Tekran et Lumex sont moins importants. L'interversion des lignes d'échantillonnage n'a eu aucun effet sur les décalages constatés.

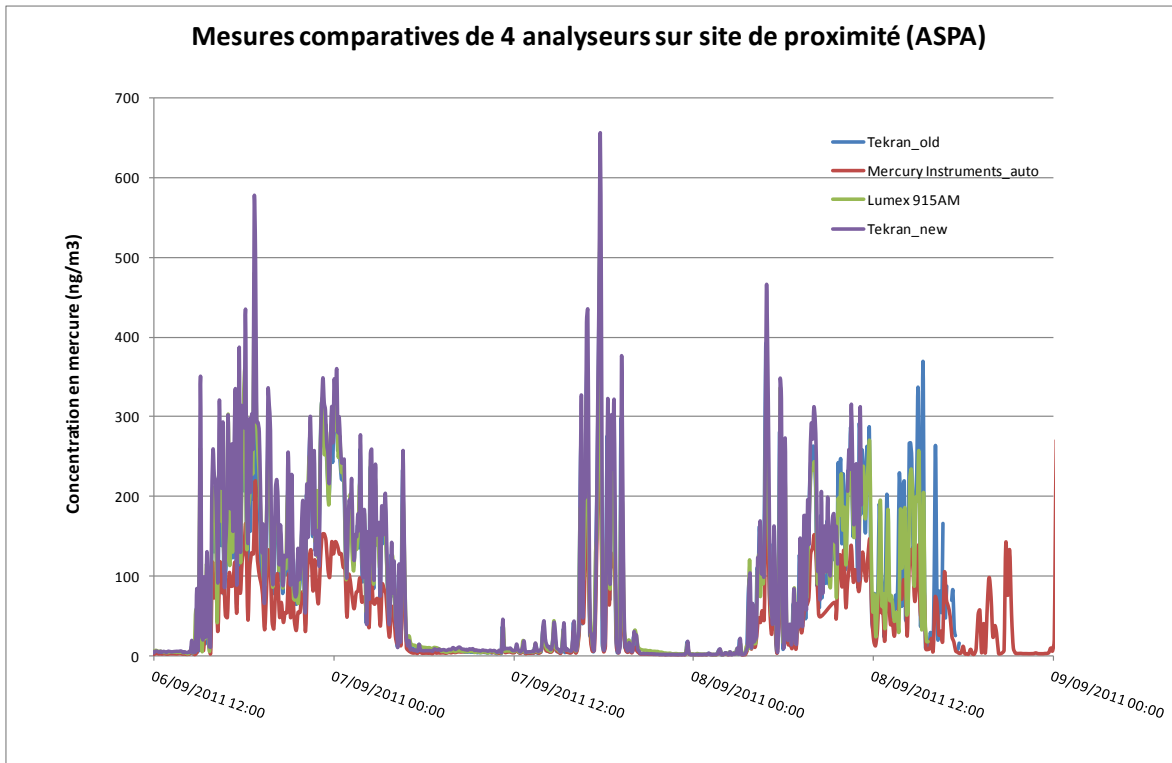


Figure 26 : Evolution des concentrations mesurées par un analyseur UT3000, deux analyseurs Tekran (2537A, 2537B) et un Lumex 915AM (partie 1).

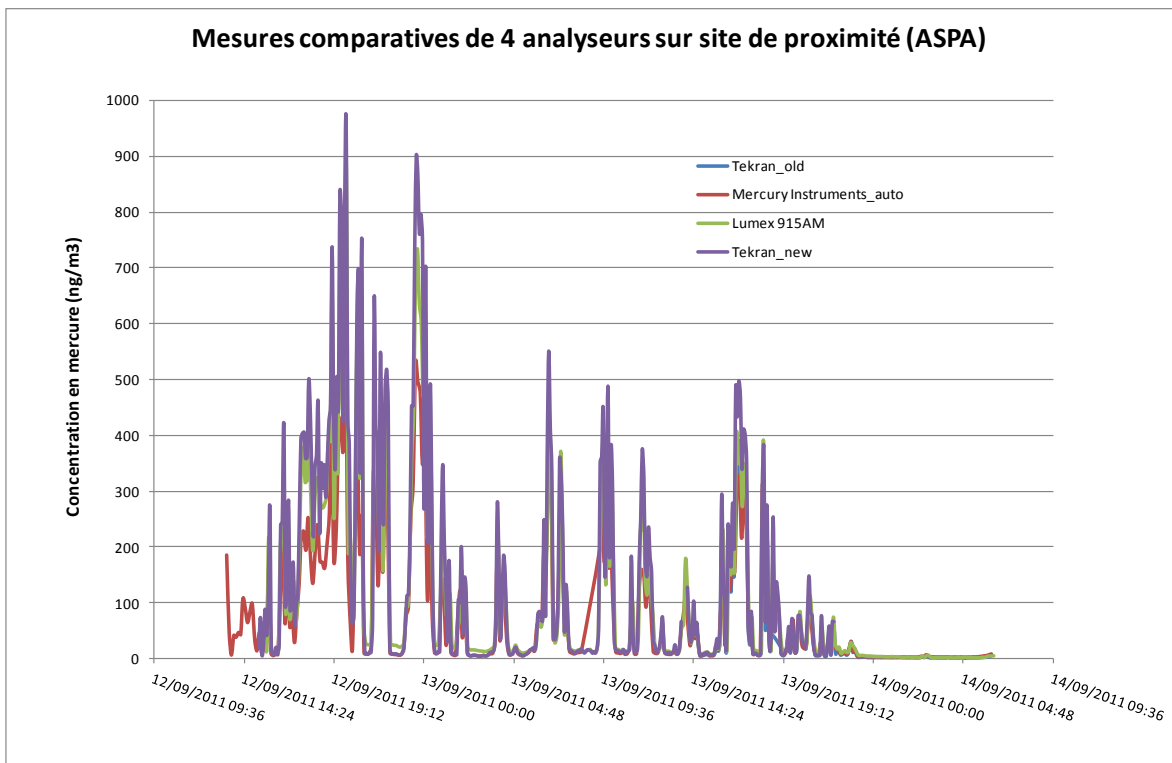


Figure 27 : Evolution des concentrations mesurées par un analyseur UT3000, deux analyseurs Tekran (2537A, 2537B) et un Lumex 915AM (partie 2).

Les corrélations entre appareils sont présentées sur les figures 28-29-30. Comme lors de la précédente campagne de mesure, on constate une bonne corrélation entre les différents analyseurs. On relève cependant des écarts systématiques de 10 % entre les analyseurs Tekran, de 50 % entre le Tekran (modèle récent) et le UT3000, et de 12 % entre le même Tekran et le Lumex 915 AM.

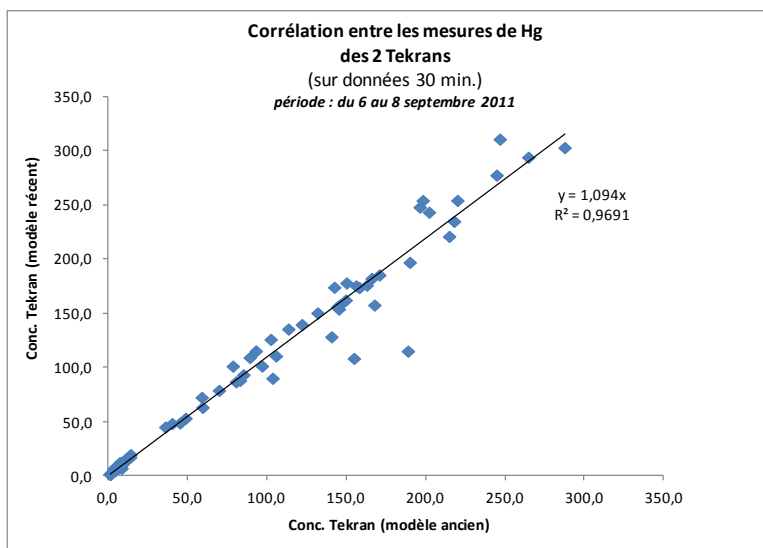


Figure 28 : Droite de corrélation des données moyennées sur 30 mn entre le Tekran 2537A et le Tekran 2537B

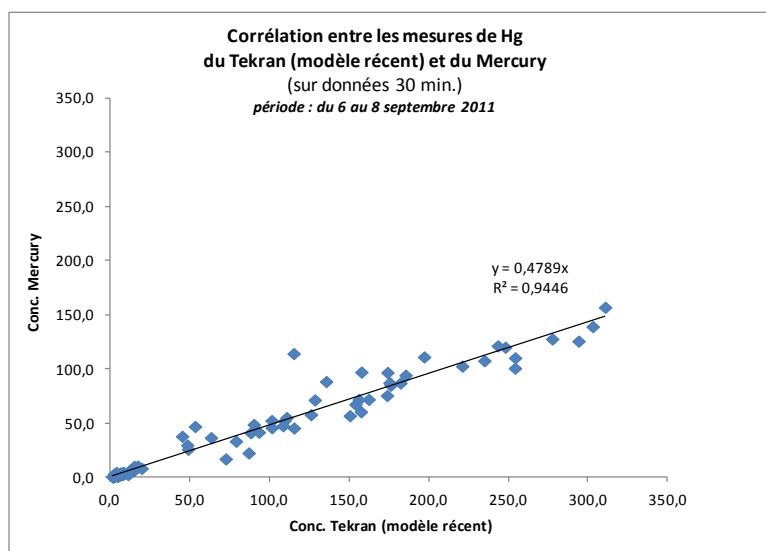
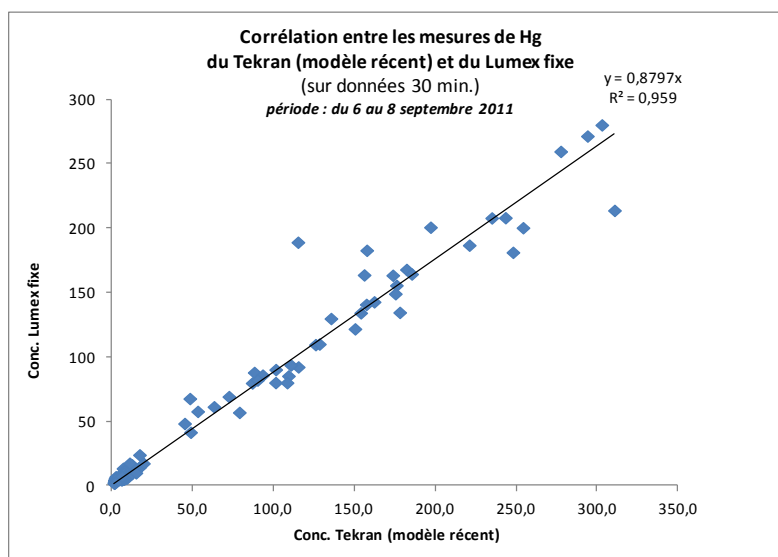


Figure 29 : Droite de corrélation des données moyennées sur 30 mn entre le UT3000 et le Tekran 2537B



*Figure 30 : Droite de corrélation des données moyennées sur 30 mn entre le Lumex 915AM et le Tekran 2537B*

Des décalages de l'ordre de 10-15 % sur ce type d'analyseur ne sont pas surprenant. Ce décalage de 50 % de l'UT3000 n'a pas trouvé d'explication.

## 4.2 ATMO PICARDIE

Une campagne de mesures comparatives a été effectuée en juillet 2011 à proximité du site chlorier SPCH d'Harbonnières. Elle a mis en œuvre 2 analyseurs UT3000 et un analyseur Tekran 2537A (ancien modèle). Les lignes d'échantillonnage individuelles en PFA étaient neuves et passivées.

Les données de campagnes sont présentées sur la figure 31.

On note des profils d'évolution des concentrations similaires, les différents appareils réagissant de manière identique à la présence de pointes de pollution au mercure. On relève cependant que les appareils UT3000 affichent des valeurs systématiquement inférieures à celles du Tekran (ancien modèle).

On précisera que devant ce constat, les appareils UT3000 ont fait l'objet lors de cette campagne de multiples calibrations avec différents niveaux concentrations pour le point en haut de gamme, ce sans observer d'évolution significative. La variation du niveau de concentration retenu lors de l'étalonnage n'a pas d'influence significative sur la mesure,

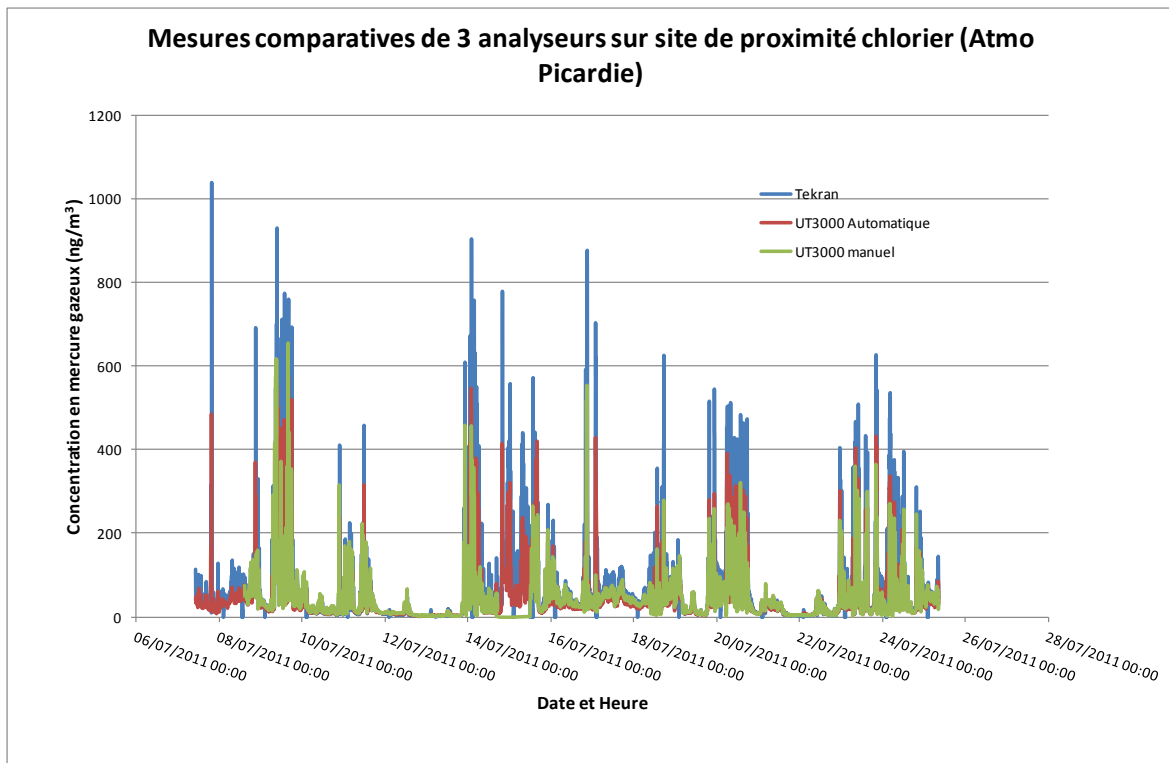
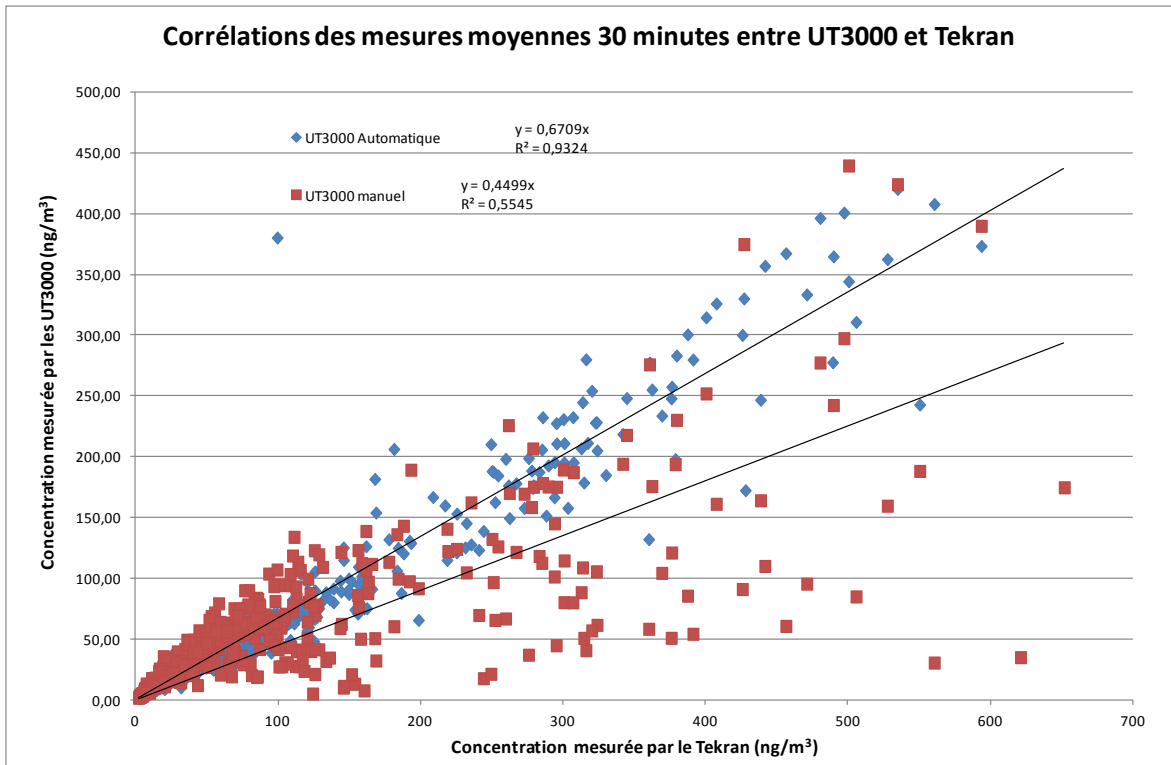


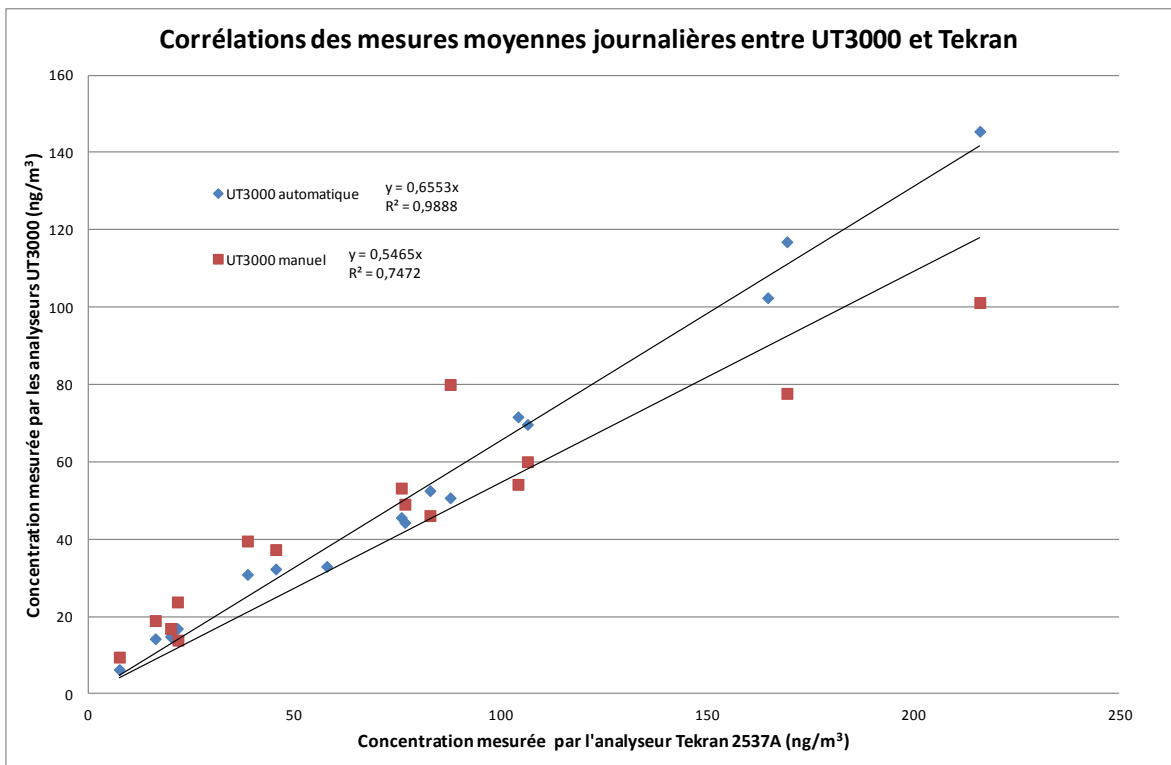
Figure 31 : Evolution des concentrations mesurées par les analyseurs UT3000 et Tekran 2537A

Les corrélations des mesures moyennées sur 30 minutes sont présentées sur la figure 32. On constate la dispersion importante des mesures, notamment dans le cas de l'UT3000 manuel au-delà de  $100 \text{ ng/m}^3$ , qui conduit à une mauvaise corrélation. Dans ces conditions, les appareils UT3000 présentent une sous-estimation des concentrations de 30 à 55 % par rapport au Tekran.

Les appareils UT3000 fonctionnant avec un pas de temps décalé par rapport au Tekran (1 mesure toutes les 7 minutes pour 5 minutes de prélèvement réel), la corrélation a été refaite sur des moyennes journalières, permettant ainsi de limiter le biais du décalage (Figure 33). Cette fois, la corrélation est améliorée pour l'UT3000 manuel, mais les écarts sont du même ordre de grandeur avec 35 % pour l'UT3000 automatique et 45 % pour l'UT3000 manuel.



*Figure 32 : Droites de corrélations des données moyennées sur 30 mn entre les analyseurs UT3000 et Tekran 2537A*



*Figure 33 : Droites de corrélations des données journalières entre les analyseurs UT3000 et Tekran 2537A*

### 4.3 AIR PACA

Une campagne de mesures comparatives a été effectuée avec la collaboration d’AIR PACA sur un site urbain proche d’un site chlorier démantelé. Les analyseurs mis en œuvre étaient un Tekran (ancien modèle), un Mercury Instruments avec calibrage automatique, un Lumex fixe (915AM).

Les données de mesures sont présentées sur la figure 34. On note la similitude des profils de concentration sur plusieurs jours, en particulier lors des périodes de pointes de concentration. On observe sur ces périodes de pointes un décalage de l’appareil Mercury Instruments, alors que le Tekran et le Lumex semblent relativement équivalents.

La figure 35 présente les corrélations entre les données du Lumex et du Mercury Instruments comparées à celles du Tekran. On constate une bonne corrélation entre le Lumex et le Tekran sur l’ensemble de la gamme de concentrations mesurées. Pour ce qui est de l’appareil Mercury Instruments, on note une sous-estimation des concentrations de l’ordre de 20 % par rapport aux mesures du Tekran, à laquelle s’ajoute une dispersion assez importante des mesures autour de la droite de régression.

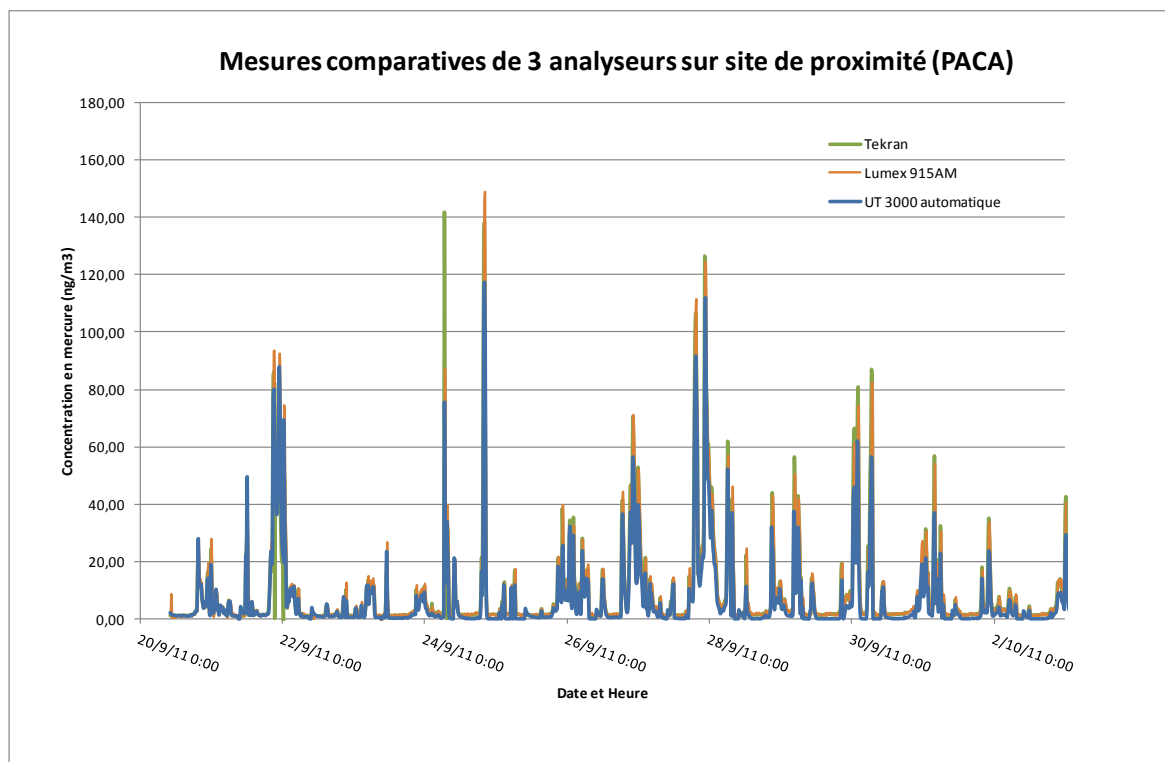


Figure 34 : Evolution des concentrations de mercure des appareils Lumex 915AM, Tekran 2537A, UT3000.



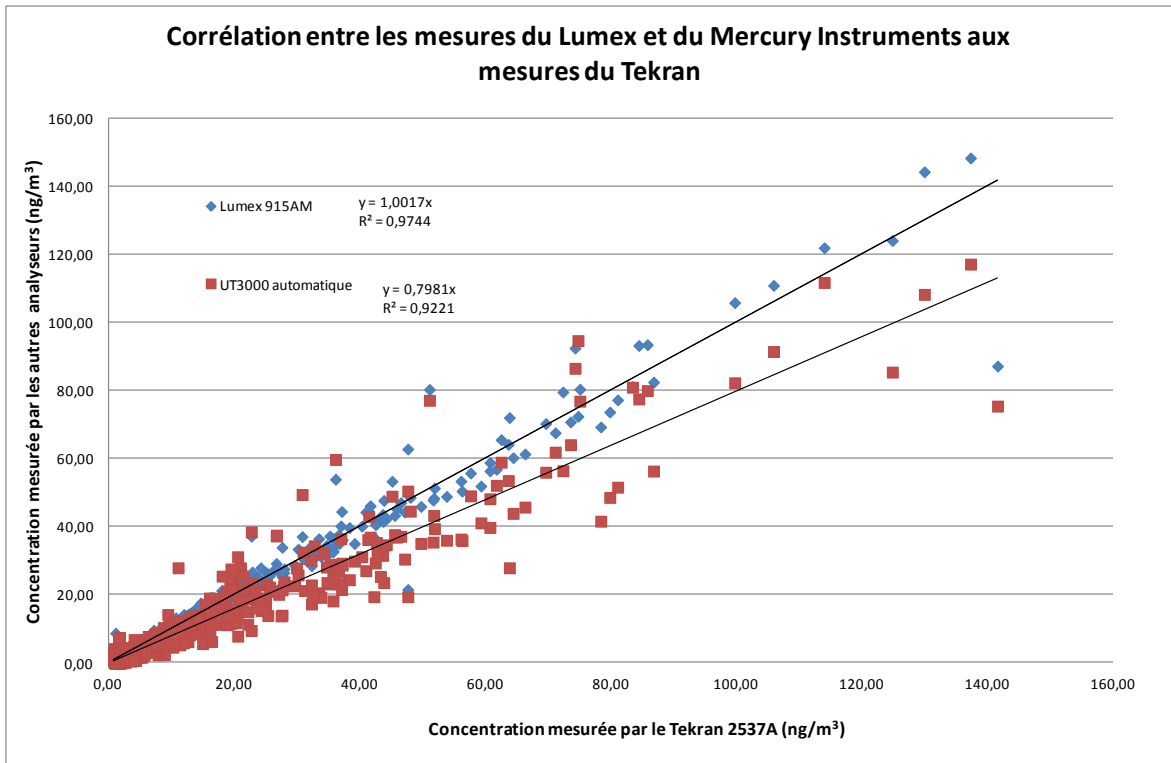


Figure 35 : Droites de corrélations entre les analyseurs Lumex 915AM, UT3000 et Tekran 2537A.

## 5. BILAN ET PERSPECTIVES

Cette étude avait pour objectif de procéder à une série de tests en laboratoire et sur site afin de mettre en évidence les avantages/inconvénients de plusieurs analyseurs en provenance de constructeur différents.

Les appareils UT3000 de Mercury Instruments, 915AM et 915 + de Lumex, et 2537 de Tekran ont été retenus pour ces essais.

Pour les essais en laboratoire, les appareils ont été soumis à des tests simplifiés inspirés de ceux effectués lors des contrôles métrologiques classiques, permettant ainsi de faire ressortir leurs caractéristiques métrologiques :

- Les appareils présentent des caractéristiques de mesure linéaires. On note cependant des écarts entre les réponses des appareils de 15 à 25 %,
- La limite de détection a été estimée à partir de la variation du signal à faible concentration. On relève 0,2-0,3 ng/m<sup>3</sup> pour les appareils Mercury Instruments, 0,5 ng/m<sup>3</sup> pour l'analyseur Tekran, et 1 ng/m<sup>3</sup> pour l'appareil Lumex,
- Les différents analyseurs sont peu sensibles à la dérive. Estimée sur 15h, elle est de 0,5 % pour les UT3000 et Lumex 915AM, de 1 % pour le Tekran 2537A,
- Les appareils ne sont pas sensibles au benzène (2 ppb) et à l'ozone (100, 200, 400 ppb),

- L'influence de l'humidité est de l'ordre de -0,1 à -0,2 ng/% d'humidité pour l'UT3000. Le comportement du Lumex 915AM n'a pas été répétable lors de ces essais. Il semble insensible aux variations d'humidité pour peu qu'il n'y ait pas condensation sur les miroirs et fenêtres de mesure. L'analyseur Tekran n'a pas pu être soumis à ce test,
- L'influence de la température sur la mesure de mercure de l'UT3000 est de -0.09 ng/°C à 35 °C. Pour le Lumex 915AM, l'influence est de 0,02 ng/°C aux environs de 10 °C et -0,31 ng/°C aux environs de 35 °C. L'analyseur Tekran n'a pas pu être soumis à ce test.

On constate globalement que les appareils testés répondent de manière positive aux exigences des tests métrologiques (linéarité, limite de détection, sensibilité faible voire nulle aux interférents) pour être utilisés dans le cadre d'une surveillance du mercure gazeux dans l'air ambiant. On notera qu'il est préférable de placer ces analyseurs dans un environnement stabilisé en température.

Des écarts systématiques entre appareils, allant jusqu'à 25 %, ont cependant été observés dans les niveaux de concentrations mesurés. Ils ne peuvent s'expliquer uniquement par la différence de principe de mesure ou de niveau d'étalonnage. Les constructeurs seront interrogés sur ce point.

Les essais sur site ont été effectués avec la collaboration de L'ASPA, d'ATMO Picardie et d'AIR PACA. Ils ont consisté à procéder à des mesures comparatives sur des sites de proximité d'industries chlore/soude en activité ou démantelée (cas d'AIR, PACA).

Quatre campagnes ont été réalisées entre juin et novembre 2011.

Il en ressort globalement que les analyseurs mis en œuvre présentent des profils d'évolution de concentration comparables, avec une détection simultanée des pics de concentration et un retour rapide au niveau de fond. Toutefois, on notera que les observations faites lors des essais en laboratoire se sont confirmées voire accentuées pour certains en terme de décalage systématique entre appareils. On aura ainsi relevé des écarts de l'ordre de :

- -20 à -60 % des mesures des appareils UT3000 comparées à celles d'un Tekran 2537,
- de -10 à -15 % entre le Lumex 915AM et le Tekran 2537,
- de -30 % entre un Lumex 915+ et un Tekran 2537,
- de 10 % entre deux Tekran 2537.

NB : il est précisé que les écarts présentés par les appareils UT3000 n'ont pu être réduit malgré les changements effectués dans les paramètres d'étalonnage (point d'échelle) et de durée de prélèvement.

On rappellera que les constructeurs et utilisateurs s'accordent pour tolérer un écart de l'ordre de 10 % entre deux appareils compte tenu des différences de principes de mesure, de technologie (âge de l'appareil) et d'étalonnage. Malgré le fait que les analyseurs testés répondent positivement aux exigences concernant les caractéristiques métrologiques testées, les écarts de mesures, constatés notamment sur le terrain et en particulier sur les appareils Mercury Instruments, demandent à être clarifiés afin d'envisager leur déploiement dans le cadre d'une surveillance en station. On notera également qu'il est préférable de placer ces analyseurs dans un environnement stabilisé en température.

Ces travaux seront poursuivis en 2012 en se focalisant plus particulièrement sur les analyseurs Tekran équipant les AASQA. Il sera proposé de procéder aux contrôles de ces analyseurs sur la base de ceux réalisés en 2011.

L'étalonnage « absolu » par injection manuelle de vapeur de mercure sera évaluée et comparé à l'étalonnage interne automatique en vue de la mise place d'une chaîne d'étalonnage nationale.

Des mesures simultanées en laboratoire sur le générateur de mercure, et lors de campagnes de mesures sur site en collaboration avec les AASQA permettront d'estimer les incertitudes de mesure expérimentales.

## **6. LISTE DES ANNEXES**

<b>Repère</b>	<b>Désignation</b>	<b>Nombre de pages</b>
Annexe 1	Programme « mercure » du LCSQA/INERIS	2



# **ANNEXE 1**

---

Programme « mercure » du LCSQA/INERIS



## **Etude n° 4/4 : Elaboration de recommandations pour la surveillance du mercure dans l'air ambiant**

**Responsable de l'étude : INERIS**

### **Objectif**

Le principal objectif de cette étude est de répondre aux exigences de la Directive Européenne en matière de suivi du mercure dans l'air ambiant prévu à partir de 2010.

### **Contexte**

Le LCSQA/INERIS a développé une compétence dans le suivi du mercure dans l'air ambiant depuis de nombreuses années. Des travaux d'évaluation d'analyseurs automatiques ainsi que des campagnes de caractérisation des niveaux de concentration dans l'air ambiant ont été menés entre 1999 et 2002. Plus récemment le LCSQA/INERIS a participé aux travaux de normalisation CEN concernant la mesure du mercure gazeux et la mesure des dépôts de mercure dans l'air ambiant.

La Directive Européenne décrit les éléments à mettre en place pour le suivi du mercure dans l'air ambiant. Contrairement aux HAP et métaux particuliers, le document ne fixe pas de valeur cible. Elle préconise cependant la mise en place des mesures dans l'air ambiant et les dépôts ainsi que l'information du public, ce qui renvoie implicitement aux missions des AASQAs.

### **Travaux réalisés en 2010**

Les travaux 2010 ont principalement consisté en la rédaction d'un guide de recommandations de manière à garantir la mise en place d'une surveillance du mercure conforme aux exigences de la Directive Européenne. Ce guide sera validé au sein de la CS «benzène, HAP, métaux» ainsi que par le GT stratégie. S'appuyant notamment sur la Directive Européenne, les futures normes CEN et le retour d'expérience des campagnes menées récemment par certaines AASQAs, il propose :

- les sites nécessitant une surveillance ou les campagnes de mesures à mettre en place,
- les conditions de cette surveillance (couverture temporelle),
- les conditions de réalisation d'éventuelles campagnes de mesures,
- les moyens techniques à mettre en œuvre.

Les travaux 2010 ont également intégré les actions de soutien (avantages/inconvénients des différentes méthodes de mesure, stratégie de mesure, formation sur analyseur) aux AASQAs (Atmo PACA, ASPA, Atmo NPDC, Atmo Picardie, Airparif) impliquées dans des campagnes de mesures suite à la circulaire « mercure » du 23/03/09.

### **Travaux proposés en 2011**

Il est prévu, en 2011, de poursuivre ces actions d'accompagnement et de soutien auprès des AASQA.

Le projet de rapport de recommandations pour la mise en place d'une surveillance du mercure conforme aux exigences de la Directive Européenne sera présenté pour avis à la CS « benzène, hap, métaux » et le GT stratégie, et amendé selon les observations recueillies.

Des travaux complémentaires viseront à affiner les préconisations sur les analyseurs disponibles sur le marché en fonction par exemple des objectifs de campagnes de mesures. Les instruments identifiés à ce jour sont notamment le LUMEX et le MERCURY INSTRUMENT ayant fait l'objet de tests au niveau européen à l'occasion de la rédaction de la norme du CEN, et pour le LUMEX, testés par l'INERIS dans le cadre d'une étude autour d'un site chlorier en 2009. Des tests complémentaires seront réalisés en laboratoire et en conditions réelles de terrain (si possible lors de campagnes AASQA) afin de définir les avantages et inconvénients, de ces nouveaux appareils récemment présents sur le marché, et d'un coût réduit par rapport au TEKTRAN utilisé en France.

Nous proposons, également, de travailler sur les modalités d'étalonnage, et d'évaluer la cohérence du système de calibration interne des analyseurs TEKTRAN, dont sont équipées les AASQA, en comparaison d'une source externe (calibration absolue, consistant en une injection de vapeur de mercure, système lourd et complexe à mettre en œuvre sur le terrain). Enfin, la méthode d'estimation de l'incertitude de mesure présentée dans la norme européenne se révélant complexe à développer au sein des réseaux. Nous proposons la mise en œuvre d'une méthode alternative basée sur le regroupement de 6 instruments de constructeur divers qui permettra d'évaluer expérimentalement le niveau d'incertitude de mesure lors d'un exercice en laboratoire (sur générateur TEKTRAN) et en situation de terrain.