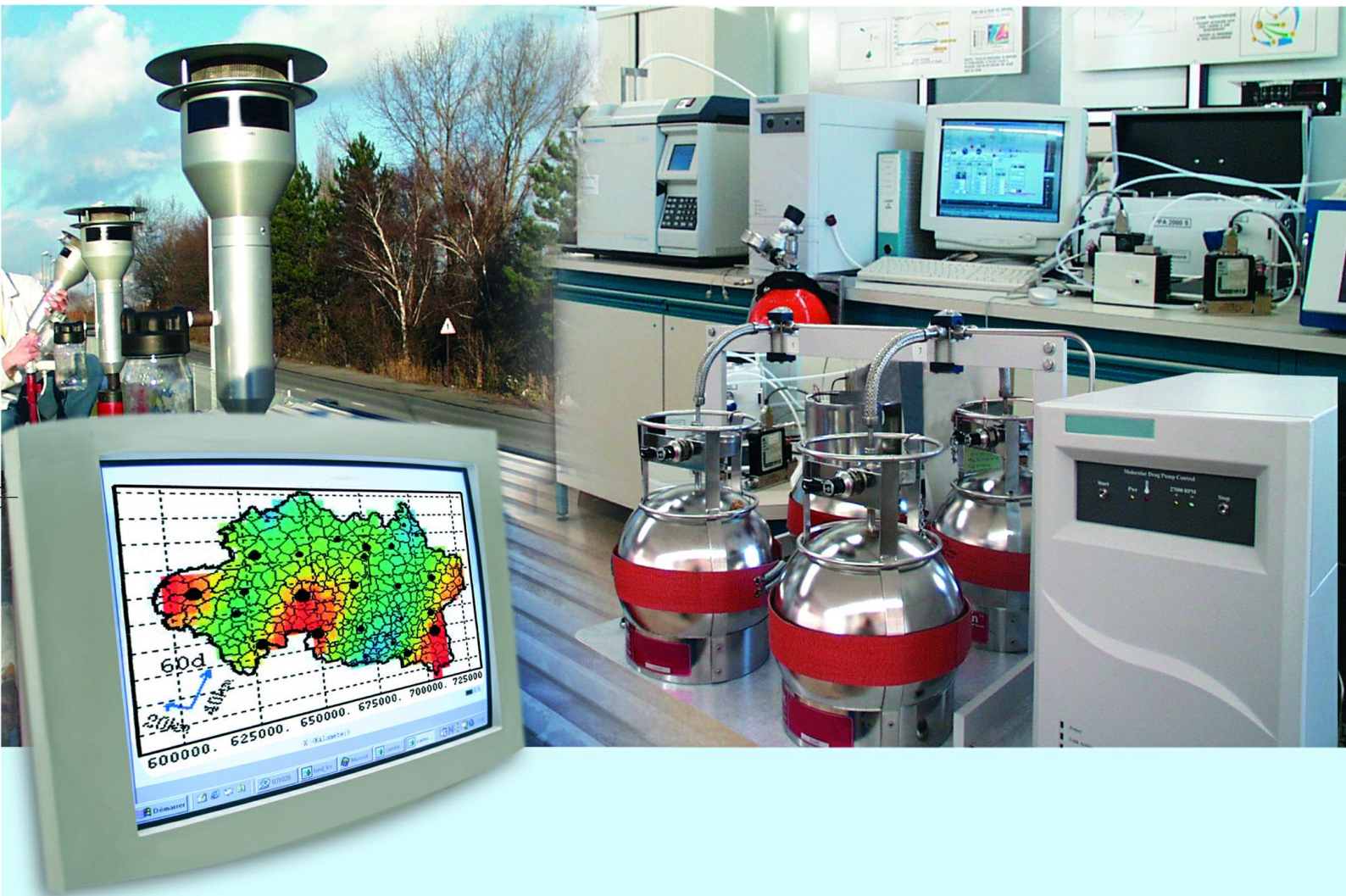




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Métrologie – Etude des performances des appareils de mesure

Evaluation au laboratoire de l'analyseur d'ozone miniaturisé conçu par 2B Technologies (modèle 202).

Décembre 2010

Programme 2010

N.BOCQUET





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'Énergie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère de l'Écologie, 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.



Evaluation au laboratoire de l'analyseur d'ozone miniaturisé conçu par **2B Technologies (202)**

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Métrologie – Etude des performances des appareils de mesure

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

2010

N.BOCQUET et O.FAVEZ

Ce document comporte 24 pages (hors couverture et annexes)

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	N.BOCQUET O. FAVEZ	E. LEOZ	M. RAMEL
Qualité	Technicien Ingénieur Direction des Risques Chroniques	Responsable Unité CIME Direction des Risques Chroniques	Responsable LCSQA/INERIS Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIÈRES

RESUME	7
INTRODUCTION	8
1. DESCRIPTION DEL' ANALYSEUR ET DU BANC D'ESSAI	8
1.1 Analyseur testé	8
1.2 Banc d'essai.....	9
2. INFLUENCE DE LA TENSION D'ALIMENTATION	9
2.1 conditions opératoires	10
2.2 Résultats	10
3. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE L'AIR ENVIRONNANT	11
3.1 Conditions opératoires	11
3.2 Résultats	12
4. INFLUENCE DE L'HUMIDITE	13
4.1 Conditions opératoires	13
4.2 Résultats	15
5. ETUDE DE LA LINEARITE	16
5.1 Conditions opératoires	17
5.2 Résultats	18
6. DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE VARIATION DE LA MESURE	18
7. ETUDE DU REDEMARRAGE INTEMPESTIF	20
7.1 Conditions opératoires	21
7.2 Résultats	21
8. TEST SUR LE TERRAIN	21
9. CONCLUSION	23
10. LISTE DES ANNEXES	24

RESUME

L'objectif de cette étude est d'évaluer au laboratoire les performances de mesure d'analyseur d'ozone miniaturisé modèle 202 de *2B Technologies* destiné à priori à la mesure indicative (ex. cartographie).

Les tests réalisés sont basés sur ceux de l'approbation par type, en se limitant toutefois aux paramètres d'influence nous paraissant les plus sensibles pour ce type de mesure: température, humidité, tension d'alimentation et linéarité.

Les analyseurs respectent largement les critères de performance décrits par la norme (NF EN 14625) pour l'influence de la température ambiante ainsi que pour la tension d'alimentation électrique. En revanche, si le critère de sensibilité à l'humidité est respecté, les écarts observés sont élevées (-9,7 ppb et -8,2 ppb pour un critère à 10 ppb au seuil d'alerte de 120 ppb).

Ces derniers résultats sont vraisemblablement dus à un défaut de linéarité, notamment pour des humidités relatives élevées. En effet, si on compare ces valeurs à celles mesurées à 120 ppb sans humidité, l'écart tombe alors respectivement à 1,8 ppb et 0,1 ppb.

De plus, l'un des deux appareils testés ne répond pas au critère de linéarité des essais en laboratoire pour l'approbation par type (résidu de 4,38% à 50 ppb alors que la norme demande un résidu maximal de 4% pour les concentrations différentes de zéro).

Cet écart de linéarité ne remet pas en cause l'utilisation de ce type d'analyseur pour la mesure indicative. Il est toutefois recommandé de réaliser les mêmes tests de contrôle que pour les analyseurs d'ozone utilisés pour la mesure fixe et d'entreprendre les mesures correctives s'avérant nécessaires. La période de moyennage recommandée est de 5 minutes afin de s'affranchir du bruit instrumental (de l'ordre de 10 ppb sur les appareils testés).

Une mise en parallèle avec des analyseurs classiques a été réalisée lors de la campagne d'intercomparaison de moyens mobiles de Lyon. Cette campagne a permis d'identifier un problème de perte totale d'étalonnage sur un des appareils et un simple décalage de zéro sur l'autre. Ainsi, pour une utilisation lors de campagnes de cartographie, un étalonnage sur site est préconisé, avant et après chaque utilisation (et ce quelque soit la durée de la campagne).

INTRODUCTION

En complément à la mesure fixe (au sens de la Directive intégrée 2008/50/CE), la mesure indicative des concentrations massiques de polluants réglementés dans l'air ambiant répond à un réel besoin avec le développement récent de la cartographie, mais aussi en termes d'exposition des personnes ou de surveillance de sites industriels.

De nouveaux analyseurs d'ozone miniaturisés, basés sur une technique similaire à la méthode de référence (norme NF EN 14625), sont disponibles sur le marché. Ces analyseurs, modèle 202, fabriqués aux USA, par l'entreprise *2B Technologies* ne bénéficient pas d'une approbation par type conforme aux normes en vigueur pour la mesure fixe dans le cadre de l'application de la directive européenne.

Toutefois, ces analyseurs présentent un certain nombre d'avantages : bas prix (environ 4 500 euros à l'heure actuelle), fonctionnement sur batterie, légers et peu encombrants...

Ces analyseurs semblent donc pouvoir correspondre, à minima, à des besoins de mesure indicative.

Les tests réalisés dans cette étude sont basés sur les tests d'approbation par type, en se limitant toutefois aux paramètres d'influence à priori les plus sensibles pour une utilisation des appareils en mesure indicative.

Ainsi, les tests réalisés sont l'influence de la température, de la tension d'alimentation et de l'humidité complétés par une étude de l'influence de redémarrages intempestifs ainsi qu'une étude de la linéarité.

Une mise en parallèle avec des analyseurs classiques a été faite lors des essais d'intercomparaison moyens mobiles. Le dopage en ozone de l'air ambiant permet d'obtenir différentes concentrations d'ozone afin d'étudier le comportement des 2 appareils miniatures en parallèle de 2 analyseurs classiques.

1. DESCRIPTION DE L' ANALYSEUR ET DU BANC D'ESSAI

1.1 ANALYSEUR TESTE

Les tests ont été réalisées sur 2 appareils d'ozone modèle 202 de marque *2B Technologies* (M-CE15120 et M-CE15121). Ils sont conçus pour fonctionner sur une plage de 1.5 ppb à 100 ppm en utilisant la technique d'absorption dans l'UV à 254 nm. Ils sont compacts (21x 27 x 9 cm, pour un poids de 2,1 kg) et ont une faible consommation électrique (0,33 A ; 4 W). Ils fonctionnent sur secteur (220 V) ou sur batterie externe de (12 V).

1.2 BANC D'ESSAI

Les essais réalisés sont basés sur les essais en laboratoire décrits par la norme NF EN 14625.

La Figure 1 représente le schéma du banc d'essai.

Le temps de réponse des analyseurs n'étant pas indiqué par le constructeur, un temps de réponse de 180 secondes a été utilisé par défaut.

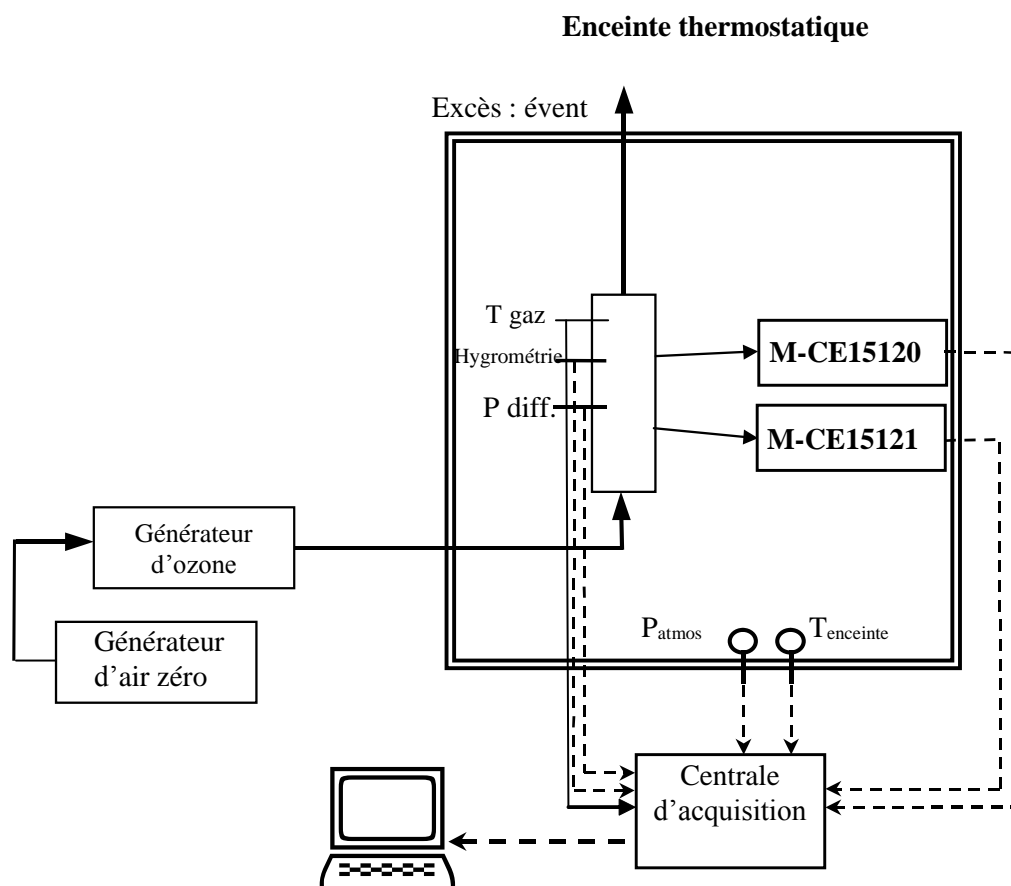


Figure 1 : Schéma du banc d'essai

2. INFLUENCE DE LA TENSION D'ALIMENTATION

Dans la norme EN 14625, le critère de performance pour la sensibilité à la tension est de 0,3 ppb par volt quand il est déterminé aux deux extrémités de la plage de tension spécifiée, à la concentration de zéro et à une concentration de l'ordre de 200 ppb d'ozone.

Un mesurage indépendant suivi de deux mesurages élémentaires doivent être effectués pour chaque tension et pour chaque concentration.

L'influence de la tension est calculée comme suit :

$$b_v = \frac{\overline{Y_{V_{\max}}} - \overline{Y_{V_{\min}}}}{V_{\max} - V_{\min}}$$

où

b_v est l'influence de la tension (ppb/V) ;

$\overline{Y_{V_{\max}}}$ est la lecture moyenne de concentration des mesurages à la tension V_{\max} (ppb) ;

$\overline{Y_{V_{\min}}}$ est la lecture moyenne de concentration des mesurages à la tension V_{\min} (ppb) ;

V_{\max} est la tension maximale (V);

V_{\min} est la tension minimale (V).

Pour un analyseur alimenté en courant continu, l'essai de sensibilité à la tension pour l'approbation de type doit être effectué dans la plage correspondant à $\pm 10\%$ de la tension nominale. Le test de fonctionnement sur batterie sera réalisé courant 2011 en même temps que les tests sur les analyseurs miniaturisés de NOx, lors d'une campagne sur le terrain.

2.1 CONDITIONS OPERATOIRES

L'essai s'est déroulé selon les conditions opératoires décrites dans le Tableau 1.

Paramètres d'essai	Valeurs
Tensions de test	230V / 210V / 250V / 230V
Concentrations du gaz d'essai	0 et 200 ppb
Nombre d'essais	1 à chaque tension et à chaque concentration
Nombre de mesurages à chaque tension de test et à chaque concentration	1 mesurage indépendant + 2 mesurages élémentaires
Fréquence d'acquisition	Toutes les 10 secondes

Tableau 1: Conditions opératoires pour la détermination de l'influence de la tension

2.2 RESULTATS

Les résultats sont résumés dans le Tableau 2. Le détail des résultats est disponible en annexe 1.

Il semble que l'influence de la tension soit plus marquée sur l'analyseur MCE15120 que sur le MCE15121 tant à 0ppb qu'à 200ppb d'ozone. Mais les résultats sont en deçà de la valeur limite fixée par la norme EN14625 qui est de 0,3 ppb/V.

Niveau de Concentration ppb	Saut de tension en Volt	MCE15121 en ppb/V	MCE15120 en ppb/V
0	40	0,00	0,04
198,6	40	-0,03	0,08

Tableau 2 : Influence de la tension sur la réponse des analyseurs

3. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE L'AIR ENVIRONNANT

L'étude de l'influence de la température a également été réalisée à 200 ppb. Les températures auxquelles ont été soumis les appareils sont de 20°C (température du laboratoire), 0°C et 30°C, comme la norme le prévoit. Le critère de performance est alors ≤ 3 ppb/°C.

A chaque température, un mesurage indépendant et deux mesurages élémentaires ont été effectués pour une concentration de zéro et 200 ppb d'ozone.

Afin d'exclure toute dérive éventuelle due à des facteurs autres que la température, les mesurages à T_{enceinte} sont moyennés, ce qui conduit à la formule suivante pour le calcul de l'influence de la température de l'air environnant :

$$b_{\text{st}} = \left| \frac{\overline{Y}_T - \frac{\overline{Y}_1 + \overline{Y}_2}{2}}{T - T_{\text{enceinte}}} \right| \text{ pour l'essai à } T ;$$

où

b_{st} est l'influence de la température de l'air environnant au zéro ou en concentration, et à la température de l'essai T (ppb/K) ;

\overline{Y}_T est la moyenne des mesurages à T(ppb) ;

\overline{Y}_1 est la première moyenne des mesurages à T_{enceinte} (ppb) ;

\overline{Y}_2 est la seconde moyenne des mesurages à T_{enceinte} (ppb) ;

T_{enceinte} est la température de l'air environnant dans le laboratoire (°C) ;

3.1 CONDITIONS OPERATOIRES

L'essai s'est déroulé selon les conditions opératoires décrites dans le Tableau 3.

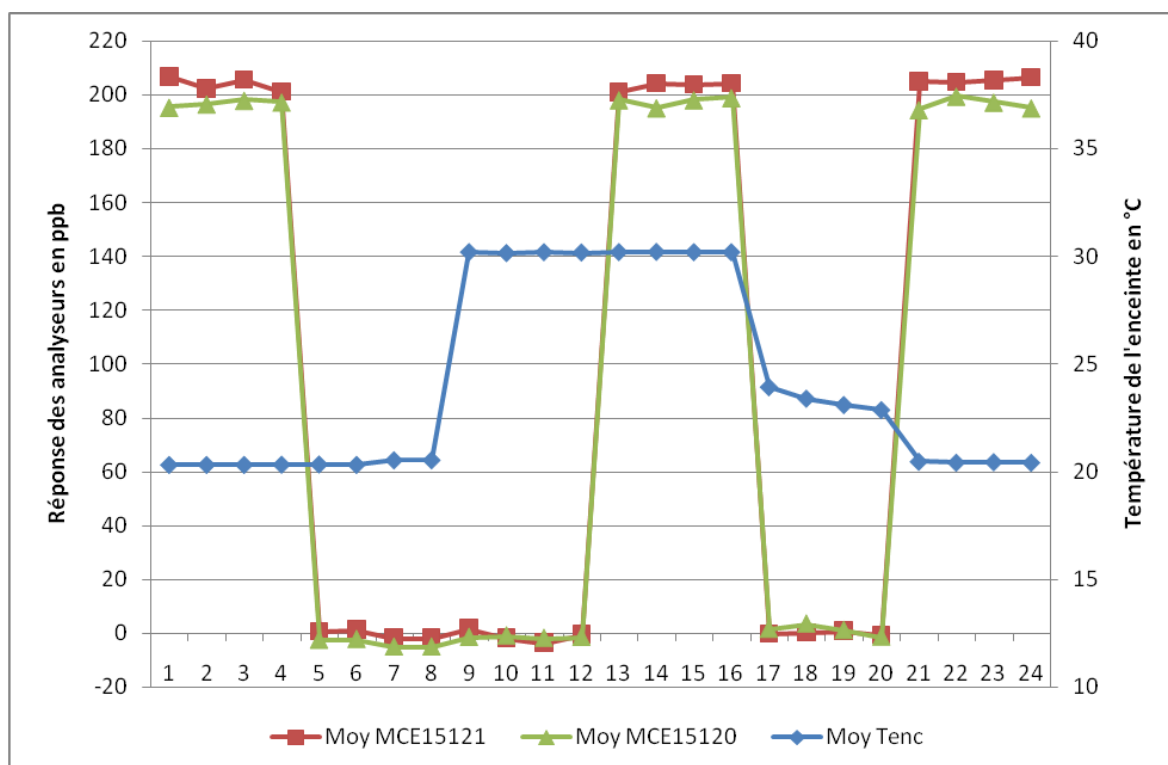
Paramètres d'essai	Valeurs
Températures testées	20°C, 0°C et 30°C
Concentrations du gaz d'essai	0 et 200 ppb
Nombre d'essais	1 à chaque température et à chaque concentration
Nombre de mesurages à chaque température de test et à chaque concentration	1 mesurage indépendant + 2 mesurages élémentaires
Fréquence d'acquisition	Toutes les 10 secondes

Tableau 3: Conditions opératoires pour la détermination de l'influence de la température

3.2 RESULTATS

Les résultats sont résumés dans le Tableau 4. Le détail des résultats est présenté en annexe 2. Le Graphique 1 est la représentation de la réponse des analyseurs lors du test d'influence de la température.

Les résultats indiquent une influence de la température bien inférieure au critère de performance de la norme. Toutefois, il semble que l'influence de la température soit légèrement plus élevée à 30°C pour l'analyseur MCE15121 alors qu'elle reste du même ordre de grandeur pour l'analyseur MCE15120 pour les 2 températures.



Graphique 1 : Réponse moyennée des analyseurs lors du test d'influence de la température de l'enceinte

Niveau de Concentration ppb	Température en °C	b _{st} MCE15121 en ppb/°C	b _{st} MCE15120 en ppb/°C
0	0	0,00	0,04
198,6	0	-0,03	0,08
0	30	0,10	0,02
198,6	30	0,13	0,09

Tableau 4 : Influence de la température sur la réponse des analyseurs

4. INFLUENCE DE L'HUMIDITE

Selon la norme NF EN 14625, le critère de performance de l'influence de l'humidité est déterminé pour une humidité relative de 80% et une concentration en ozone de zéro et à une concentration proche de la valeur du seuil d'alerte (120ppb). L'influence de l'humidité doit être inférieure à 10ppb.

L'influence au niveau de concentration zéro c_0 et à la concentration c_j est calculée comme suit :

$$X_{\text{int},z} = \overline{Y}_0$$

où $X_{\text{int},z}$ est l'influence de l'interférent au niveau de concentration zéro (ppb) ;
 \overline{Y}_0 est la moyenne des mesurages au zéro (ppb).

et :

$$X_{\text{int},c_j} = \overline{Y}_j - c_j$$

où X_{int,c_j} est l'influence de l'interférent à la concentration c_j (ppb) ;
 \overline{Y}_j est la moyenne des mesurages à la concentration c_j (ppb) ;
 c_j est la concentration en ozone (ppb).

4.1 CONDITIONS OPERATOIRES

La configuration du banc d'essai est schématisée sur la Figure 2 :

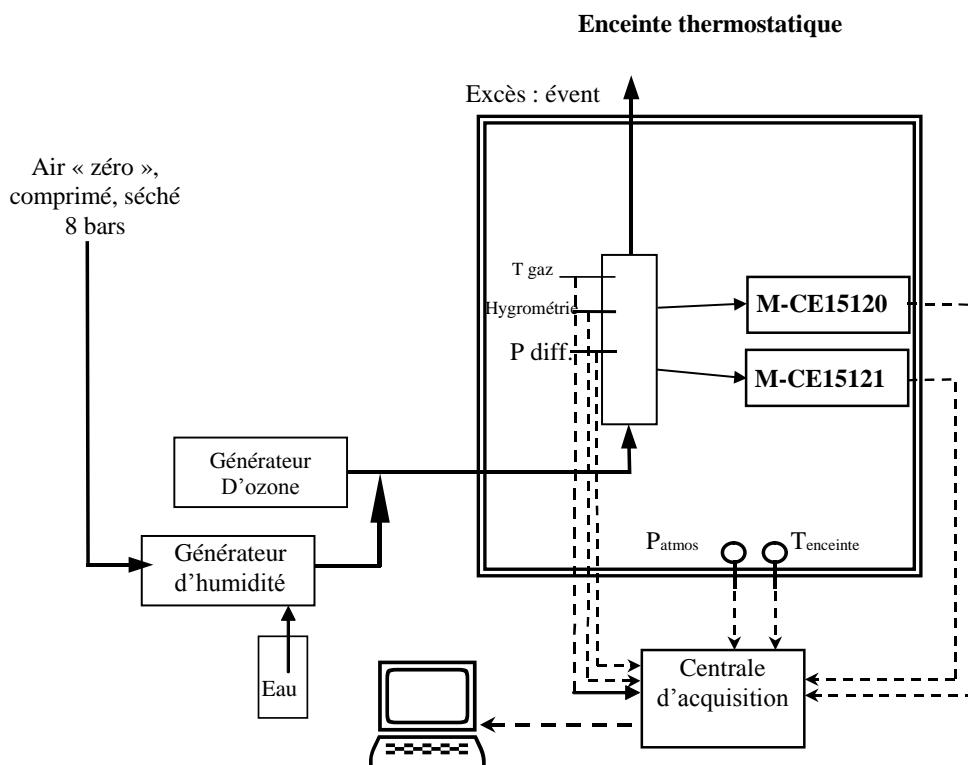


Figure 2 : Schéma du montage utilisé lors de l'essai d'humidité

Un débit d'air humide est généré par un générateur d'humidité Hovocal digital 411 puis introduit dans l'ampoule où il est mélangé à l'air sec contenant l'ozone. Le mélange ainsi obtenu a une humidité relative mesurée en continu.

Pour l'essai sans interférent (i.e. sans humidité), le flux d'air humidifié est remplacé par un flux d'air zéro sec, de débit égal à celui de l'air humidifié, afin d'avoir la même dilution de l'air contenant l'ozone.

L'essai s'est déroulé selon les conditions opératoires décrites dans le Tableau 5.

Après calibrage de l'analyseur au zéro et en concentration (198,6 ppb d'ozone), un mélange d'ozone et d'air sec est introduit dans les analyseurs. Avec ce mélange, un mesurage indépendant puis quatre mesurages élémentaires sont effectués. Cette opération est répétée pour les deux concentrations d'ozone (0 et 114 ppb) testées. Puis la même opération est répétée en humidifiant l'air.

Paramètres d'essai	Valeurs
Taux d'humidité testés	0 et 80%
Concentrations du gaz d'essai	0 et 113,25 ppb
Nombre d'essais	1 à chaque taux d'humidité
Nombre de mesurages à chaque humidité de test et à chaque concentration	1 mesurage indépendant + 4 mesurages élémentaires
Fréquence d'acquisition	Toutes les 10 secondes

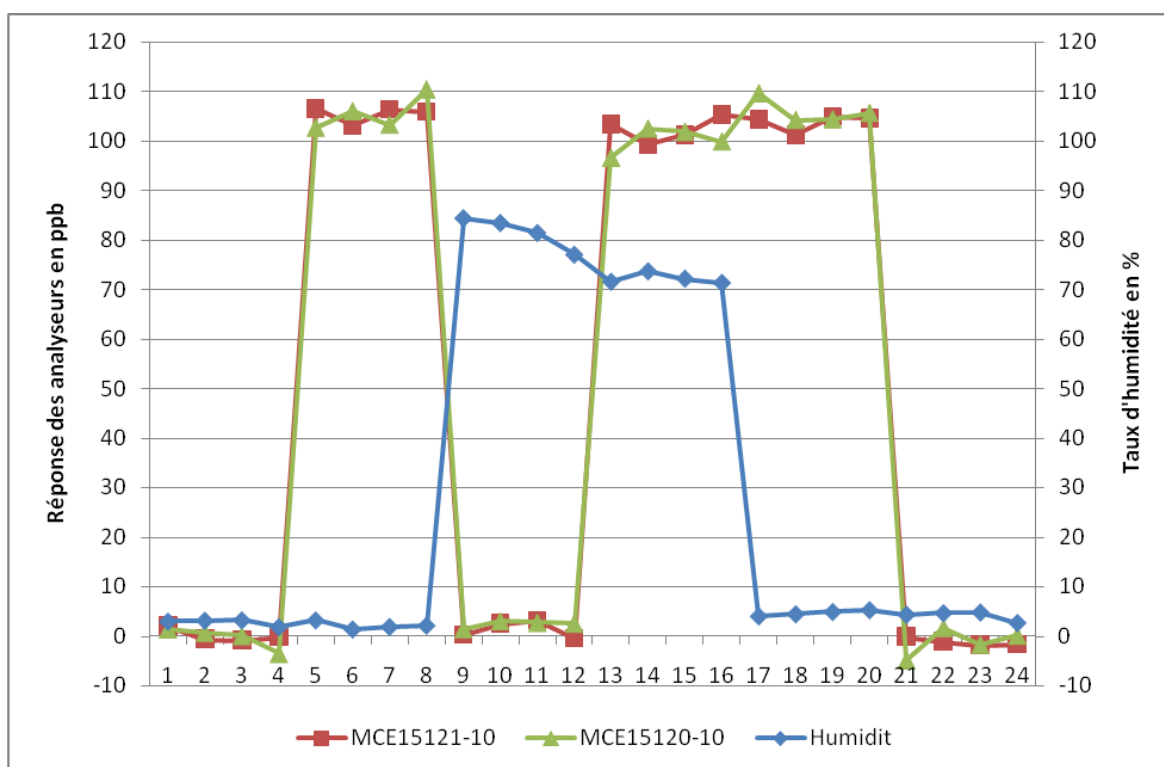
Tableau 5: Conditions opératoires pour la détermination de l'influence de l'humidité

4.2 RESULTATS

Les résultats sont résumés dans le Tableau 6. Le détail des résultats est présenté en annexe 3. Le Graphique 2 est la représentation de la réponse des analyseurs lors du test d'influence de l'humidité.

Les résultats indiquent que l'humidité a une interférence négative sur la réponse des 2 analyseurs à 113ppb d'ozone. Ils répondent au critère de performance tel qu'il est donné par la norme NF EN 14625 (≤ 10 ppb) au zéro et au niveau du seuil d'alerte, mais les résultats obtenus sont très proches du critère de performance (-9,7 et -8,2ppb).

Il est à noter lors de l'injection de 113.25 ppb d'ozone sans interférent, que l'analyseur MCE15121 mesure 105.31 ppb et l'analyseur MCE15120 mesure 104.97 ppb. Si une correction de la réponse avant interférence est appliquée, l'influence de l'humidité est toujours négative, mais bien moindre. En effet, les analyseurs répondent alors parfaitement au critère de performance de la norme (au niveau du seuil d'alerte). Un phénomène similaire a déjà été observé sur des analyseurs d'ozone classiques⁽¹⁾, et fera l'objet d'une étude spécifique du LCSQA en 2011. Ces résultats conduisent également à s'interroger sur la linéarité des instruments testés (la calibration étant réalisée à 200 ppb).



Graphique 2 : Réponse moyennée des analyseurs lors du test d'influence de l'humidité

⁽¹⁾ Rapport LCSQA 2007 (N. Bocquet, G. Aymoz et C. Raventos), téléchargeable à l'adresse suivante: <http://www.lcsqa.org/rapport/2007/ineris/etude-performance-appareils-mesure-automatiques>

Concentration en ozone (ppb)		Humidité relative (% vol)	Paramètre	MCE15121	MCE15120
C ₀	0,0	64,03	X _{int,c0}	-0,3	1,4
C ₁	113,25	85,66	X _{int,c1}	-9,7	-8,2
Influence humidité après correction (en ppb)			X _{int,c0}	-0,3	-0,2
			X _{int,c1}	-1,8	0,1

Tableau 6 : Influence de l'humidité sur la réponse des analyseurs

X_{int,cx} est l'influence de l'interfèrent au niveau X

Corr par soustraction écart sans interfèrent : $coeff = (C_{int,mes} - C_{int,inj}) - (C_{mes} - C_{inj})$

5. ETUDE DE LA LINEARITE

Les résultats donnés lors du test de l'influence de l'humidité nous ont amené à émettre des réserves quant à la linéarité des analyseurs.

Un test de linéarité a donc été réalisé. Le test vise précisément à déterminer les écarts de linéarité de l'analyseur à différents niveaux de concentration. Pour chaque concentration (notamment zéro), au moins cinq lectures indépendantes sont effectuées. Les concentrations sont appliquées dans l'ordre suivant : 198,6, 99,7, 0, 149, 50,3 ppb. Le calcul de la fonction de régression linéaire et des résidus est réalisé comme décrit ci-dessous.

Etablissement de la droite de régression

Une fonction de régression linéaire sous la forme $Y_i = A + B \times c_i$ est établie à l'aide du calcul de la fonction $Y_i = a + B \times (c_i - \bar{c})$, .

Pour le calcul de la régression, toutes mesures, y compris le zéro sont pris en considération. Le nombre total de mesures n est égal au nombre de niveaux de concentration p multiplié par le nombre de répétitions m à chaque niveau de concentration (au moins 5).

Le coefficient « a » est obtenu comme suit : $a = \sum_{i=1}^n Y_i / n$

où Y_i : valeurs mesurées lors des m répétitions à chacun des p niveaux de concentration

n : nombre total de mesures

Le coefficient B est obtenu comme suit : $B = \left(\sum_{i=1}^n Y_i (c_i - \bar{c}) \right) / \sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2$

où c_i : concentrations générées lors des m répétitions à chacun des p niveaux de concentration

\bar{c} : concentration moyenne générée calculée comme suit : $\bar{c} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n c_i$

La fonction $Y_i = a + B(c_i - \bar{c})$ est convertie en $Y_i = A + B \times c_i$ à l'aide du calcul de A :

$$A = a - B \times \bar{c}$$

Calcul des résidus de moyennes pour $c_i \neq 0$

Les résidus de moyenne de chaque concentration d'essai (excepté au niveau zéro) sont calculés comme suit :

Calcul de la valeur moyenne \bar{Y}_j au niveau de concentration c_j :

$$\bar{Y}_j = \sum_{k=1}^m Y_{k,j} / m \quad \text{en ppb}$$

où $Y_{k,j}$: k^{ième} valeur mesurée au niveau de concentration c_j

m : nombre de répétitions de mesures au niveau de concentration c_j

Calcul du résidu de chaque moyenne dc_j à chaque niveau de concentration c_j (excepté au point zéro) :

$$dc_j = \bar{Y}_j - (A + B \times c_j) \quad \text{en ppb}$$

Calcul de la valeur relative du résidu $(dr)_{c_j}$ à chaque niveau de concentration c_j :

$$(dr)_{c_j} = \frac{dc_j}{\bar{Y}_j} \times 100 \quad \text{en \% du niveau de concentration}$$

La plus grande valeur de résidu relatif est donnée comme résultat de l'essai, et est prise en compte lors de l'établissement du budget d'incertitude.

Calcul du résidu au niveau zéro

Le résidu correspond à la différence entre la valeur moyenne mesurée \bar{Y}_0 et la concentration générée ($c_j=c_0$), soit $\bar{Y}_0 - c_0$.

5.1 CONDITIONS OPERATOIRES

L'essai s'est déroulé selon les conditions opératoires décrites dans le Tableau 7.

Paramètres d'essai	Valeurs
Concentrations du gaz d'essai	198,6 ; 99,7 ; 0 ; 149 ; 50,3 ppb
Nombre d'essais	1
Nombre de mesurages par concentration d'essai	5 mesurages indépendants
Fréquence d'acquisition	Toutes les 10 s

Tableau 7 : Conditions opératoires pour la détermination de la linéarité

5.2 RESULTATS

Les résultats sont résumés dans le Tableau 8 et détaillés en annexe 4.

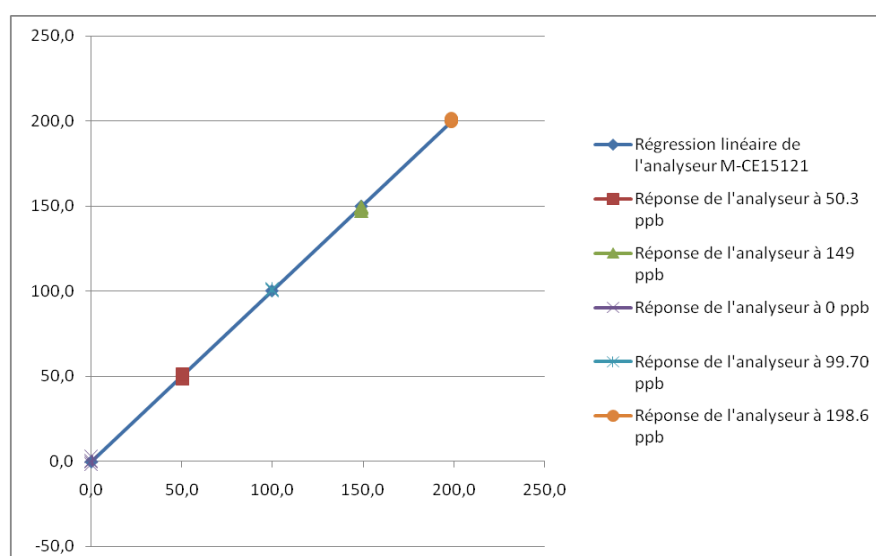
L'analyseur M-CE15121 répond aux critères de performance donnés par la norme pour la linéarité. L'analyseur M-CE15120 répond au critère de performance au zéro mais il a un résidu maximal de 4,58% à 50 ppb. Il n'y a qu'à 50 ppb que l'analyseur dépasse le critère de performance de la linéarité ($\leq 4\%$ de la valeur mesurée). Mais ce résidu reste malgré tout inférieur à 6% qui est la valeur tolérée lors des tests de contrôle d'écart de linéarité effectués sur site. Si cet analyseur devait être utilisé sur site, un contrôle annuel de linéarité devrait être réalisé.

	M-CE15121	M-CE15120	Critère de performance
Résidu maximal	0,67	4,58	$\leq 4\%$ de la valeur mesurée
Résidu au zéro	0,14	1,43	≤ 5 ppb

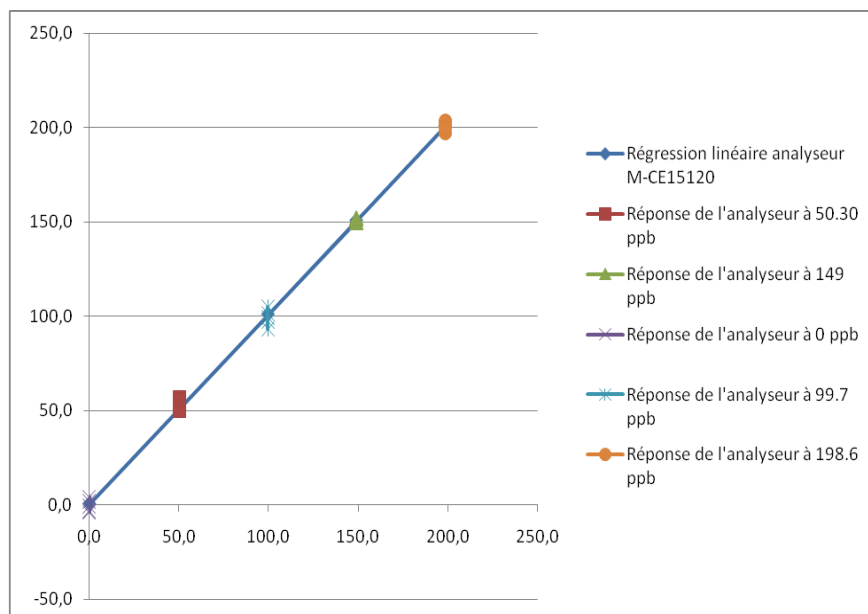
Tableau 8: Résultat de l'écart de linéarité

6. DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE VARIATION DE LA MESURE

Comme illustré par les Graphique 3 et 4, l'étude de la linéarité a également permis de mettre en évidence une différence de comportement des deux analyseurs testés quant à la variabilités de leurs mesures. En effet, on peut observer une variation plus importante de la réponse de l'analyseur M-CE15120 autour de chaque concentration générée.



Graphique 3 : Réponse de l'analyseur M-CE15121



Graphique 4 : Réponse de l'analyseur M-CE15120

Le calcul du coefficient de variation, $CV^{(2)}$, nous permet d'évaluer cette variation et d'affirmer que cette variation est de 2 à 3 fois plus élevée pour l'analyseur M-CE15120 (Tableau 9).

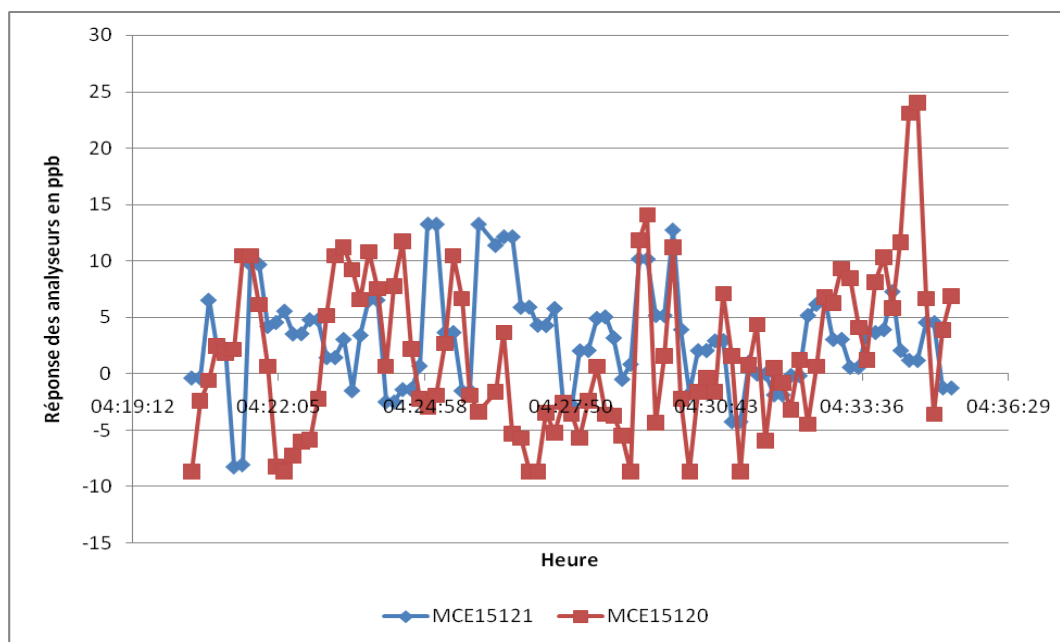
Durée	MCE15121			MCE15120		
	Moyenne ppb	Ecart-type ppb	CV	Moyenne ppb	Ecart-type ppb	CV
5 min	51,23	3,88	0,08	51,38	11,35	0,22
15 min	50,42	3,41	0,07	53,17	11,56	0,22
30 min	50,22	3,67	0,07	53,54	10,34	0,19
1 heure	49,99	4,28	0,09	53,03	10,19	0,19
2 heures	49,84	4,42	0,09	52,36	9,64	0,18

Tableau 9 : Détermination du coefficient de variation à 50,3 ppb d'ozone

Durée	MCE15121			MCE15120		
	Moyenne ppb	Ecart-type ppb	CV	Moyenne ppb	Ecart-type ppb	CV
5 min	2,88	5,02	1,74	2,02	6,54	3,24
15 min	3,08	4,49	1,46	1,66	7,03	4,24
30 min	2,30	5,05	2,19	0,13	6,88	53,19
1 heure	2,36	4,88	2,06	0,09	6,36	72,74

Tableau 10 : Détermination du coefficient de variation à 0ppb d'ozone

⁽²⁾ Le coefficient de variation est le rapport de l'écart-type à la moyenne. Plus la valeur du coefficient de variation est élevée, plus la dispersion autour de la moyenne est grande.



Graphique 5 : Réponse des analyseurs à 0ppb d'ozone

Le même type de test a été réalisé pour une injection de gaz zéro (cf, Tableau 10 et Graphique 5),

Bien que les fluctuations observées soient très élevées (± 10 ppb), la valeur moyennée sur 5 minutes n'est pas sensiblement différente de la valeur moyennée sur 15 minutes,

Les moyennes des réponses de chaque analyseur sur 5, 15, 30 et 60 minutes sont présentées dans les Tableaux 9 et 10, Pour l'analyseur M-CE15121, à 0 ppb et à 50 ppb d'ozone les écarts entre les moyennes sont de l'ordre de 1 ppb. Les écarts constatés sur l'analyseur M-CE15120 sont légèrement plus élevés (de 1,5 à 2 ppb),

Il semble donc raisonnable de prendre un temps de moyennage de 5 minutes afin d'avoir une mesure robuste mais rapide,

7. ETUDE DU REDEMARRAGE INTEMPESTIF

Ce type d'analyseurs ayant une vocation d'utilisation à titre indicatif, il est important d'étudier si l'analyseur peut être déplacé rapidement, c'est-à-dire être arrêté et remis en route sans perdre de temps afin d'optimiser le nombre de point de mesure,

Des moyennes ont été effectuées à partir du mesurage indépendant suivi de 4 mesurages élémentaires qui ont été réalisés pour chaque palier de concentration,

7.1 CONDITIONS OPERATOIRES

Dans cette optique, un test de redémarrage intempestif a été réalisé, Après vérification de l'étalonnage, l'analyseur a subi les cycles suivants :

- Injection de gaz zéro puis 198,6 ppb d'ozone
- Arrêt durant 20 secondes
- Remis en route
- Injection 198,6 ppb d'ozone puis de gaz zéro
- Arrêt durant 1 heure
- Remise en route
- Injection de gaz zéro puis 198,6 ppb d'ozone

7.2 RESULTATS

Les résultats sont résumés dans le Tableau 11. Le détail des résultats est présenté en annexe 5,

	Analyseur M-CE15121	Analyseur M-CE15120
Ecart relatif sur la réponse après 20s de coupure (%)	0,26	0,34
Ecart relatif sur la réponse après 1h de coupure (%)	-0,14	0,11

Tableau 11 : Ecart relatif sur les analyseurs lors du test de redémarrage intempestif

Les écarts constatés entre les réponses des analyseurs avant et après coupure de courant sont inférieurs à 0,34%,

Le fait d'avoir réalisé un mesurage indépendant puis 4 mesurages élémentaires a suffi pour s'affranchir d'une éventuelle interférence due à une coupure d'alimentation électrique. La coupure électrique n'interfère donc pas dans la continuité de la mesure.

8. TEST SUR LE TERRAIN

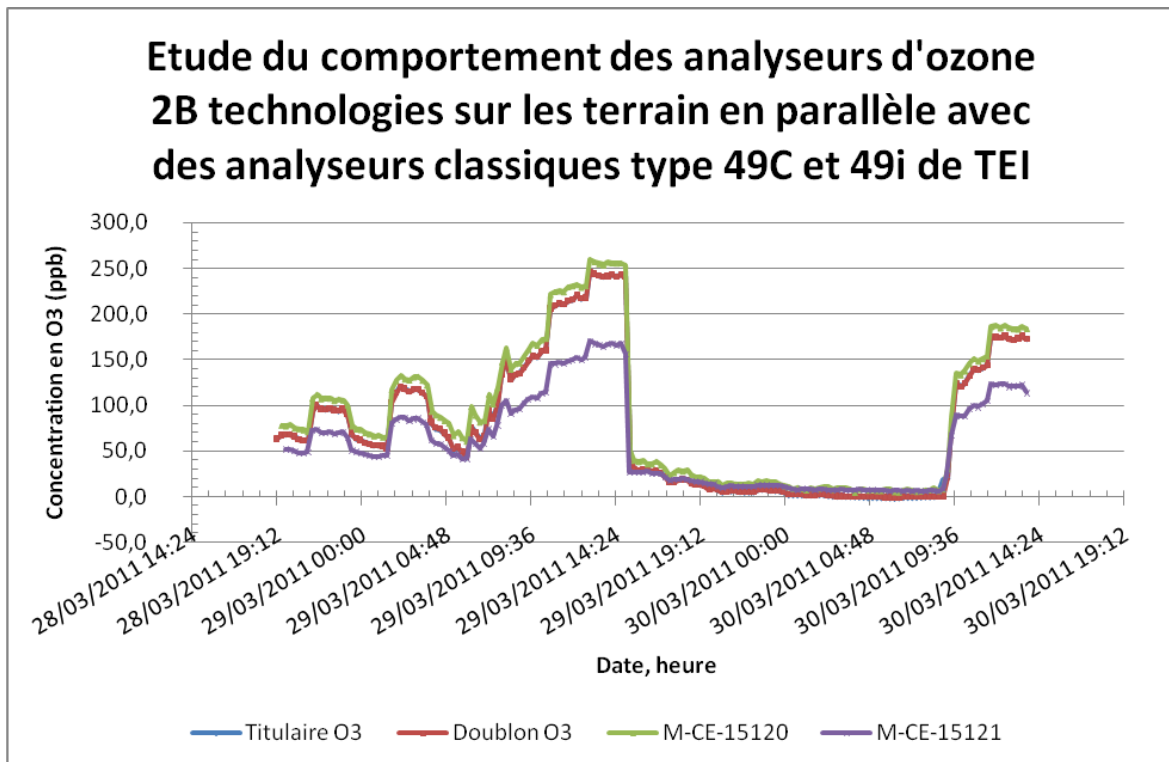
Afin de tester d'étudier leur comportement sur le terrain, les appareils ont été placés dans le moyen mobile de l'INERIS en parallèle des 2 appareils classiques (49C et 49i de TEI) lors de l'intercomparaison moyens mobiles qui s'est déroulé à Lyon en mars 2011.

L'étalonnage avait été réalisé préalablement au laboratoire, afin de mimer une éventuelle utilisation lors d'une campagne de cartographie ne permettant pas un étalonnage sur site). Les appareils étaient branchés sur le secteur dans le moyen

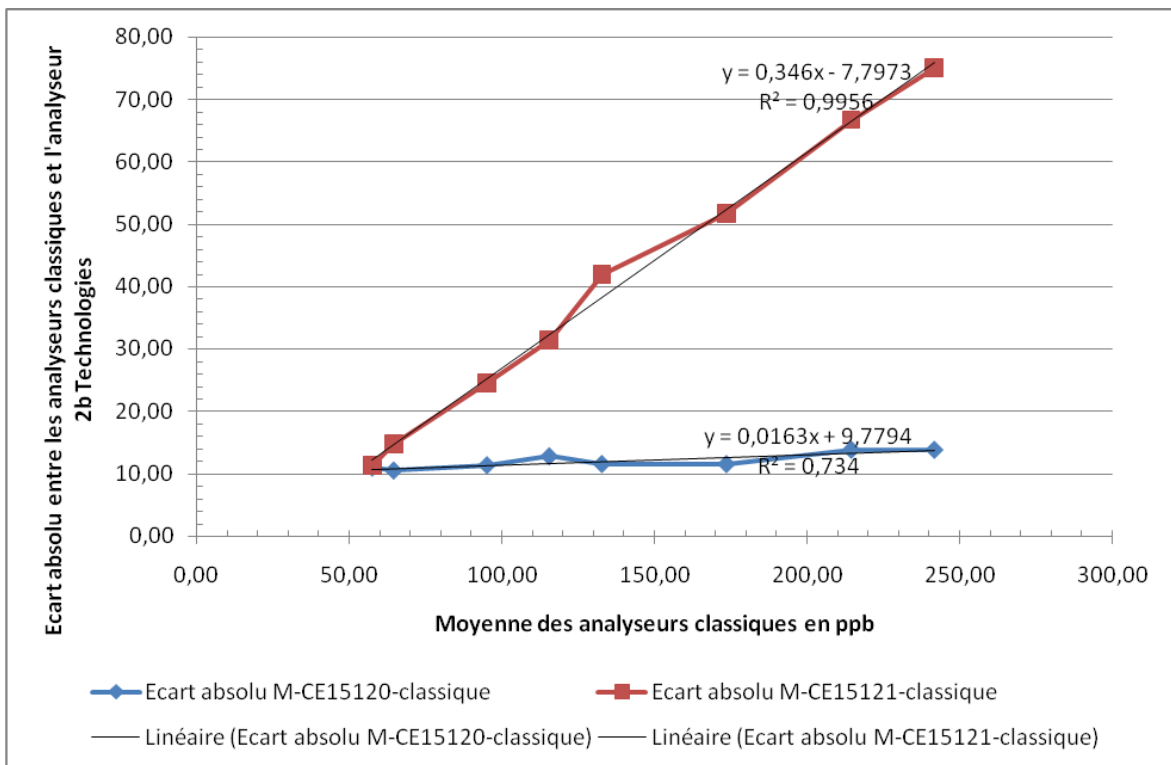
mobile. L'acquisition des données s'est faite via leur mémoire interne sur un pas de temps d'une minute. Afin de pouvoir comparer les données de ces deux appareils aux données d'analyseurs classiques, un moyennage quart horaire a ensuite été réalisé, permettant par ailleurs de s'affranchir des oscillations du signal caractéristiques de cet analyseur miniaturisé.

Le Graphique 6 illustre le comportement des deux appareils parallèlement à celui des analyseurs classiques lors du dopage en ozone.

Les analyseurs classiques (titulaire et doublon) ont une réponse très similaire. Les deux appareils *2B Technologies* suivent le même profil que les analyseurs classiques mais avec un décalage très prononcé. L'analyseur M-CE15120 présente un écart de 8 à 10 ppb quelque soit la concentration d'ozone mesurée alors que les écarts mesurés entre les analyseurs classiques et l'analyseur M-CE15121 semblent proportionnels à la concentration d'ozone. Le Graphique 7 illustre ces écarts. Au vu de l'importance de ces écarts, on peut suspecter un décalage du zéro pour l'analyseur M-CE15120 et une perte de l'étalonnage réalisé en laboratoire sur l'analyseur M-CE15121.



Graphique 6 : Etude du comportement des appareils sur le terrain en parallèle avec des analyseurs classiques



Graphique 7 : Représentation des écarts entre les moyennes des analyseurs 2B Technologies et les moyennes des analyseurs classiques

9. CONCLUSION

Les analyseurs d'ozone miniaturisés modèle 202 de 2B technologies sont des instruments simples à mettre en œuvre et à utiliser.

Ils ne présentent pas de sensibilité dépassant le critère de performance de la norme NF 14625 pour la température et la tension électrique.

Le critère d'humidité est respecté même si les écarts restent élevés : -9,7 ppb pour l'un et -8,2 ppb pour l'autre (critère à 10 ppb pour le seuil d'alerte à 120 ppb).

Ces analyseurs semblent adaptés à la réalisation de mesures indicatives. La période de moyennage recommandée est de 5 minutes afin de s'affranchir des oscillations qui peuvent être de l'ordre de 10 ppb.

La perte de l'étalonnage constaté sur un des appareils lors des tests sur le terrain ne peut être généralisée à l'ensemble des appareils. Il convient cependant de se montrer très vigilant quant à la survenue de ce type de problème lors, par exemple, de la réalisation d'exercice de cartographie.

10. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Influence de la tension électrique	1
Annexe 2	Influence de la température	1
Annexe 3	Influence de l'humidité	1
Annexe 4	Etude de la linéarité	1
Annexe 5	Etude du redémarrage intempestif	1

ANNEXE 1

Influence de la tension électrique

Niveau de concentration (ppb)	Tension (V)		MCE15121 (ppb)	MCE15120 (ppb)
0	V _{min}	210,16	0,44	0,57
	V _{max}	250,25	0,26	2,03
		b_v	0,00	0,04

Influence de la tension à la concentration 0 ppb

Niveau de concentration (ppb)	Tension (V)		MCE15121 (ppb)	MCE15120 (ppb)
198,6	V _{min}	210,15	204,97	196,31
	V _{max}	250,25	203,71	199,57
		b_v	-0,03	0,08

Influence de la tension à la concentration 200 ppb

ANNEXE 2

Influence de la température ambiante

Niveau de concentration	Température	Paramètre	MCE15121	MCE15120
0	20,25	x_1	2,06	3,13
		x_2	-0,50	-2,38
	0,68	$x_{(T)}$	1,10	-3,04
		b_{st}	0,02	0,17

Niveau de concentration	Température	Paramètre	MCE15121	MCE15120
198,6	20,24	x_1	202,88	194,49
		x_2	205,42	199,57
	0,70	$x_{(T)}$	207,79	206,23
		b_{st}	0,19	0,47

Niveau de concentration	Température	Paramètre	MCE15121	MCE15120
198,6	21,86	x_1	-0,47	-3,74
		x_2	-0,09	1,18
	30,18	$x_{(T)}$	-1,15	-1,44
		b_{st}	0,10	0,02

Niveau de concentration	Température	Paramètre	MCE15121	MCE15120
198,6	20,36	x_1	204,02	196,74
		x_2	205,43	196,52
	30,20	$x_{(T)}$	203,40	197,54
		b_{st}	0,13	0,09

ANNEXE 3

Influence de l'humidité

	Concentration en mesurande (ppb)	Concentration en interférent (% vol)	Paramètre	MCE15121	MCE15120
Sans interférent	0,00	6,80	$C_{0,mes} =$	-0,01	1,68
	113,25	6,78	$C_{1,mes} =$	105,31	104,97
Avec interférent	0,0	64,03	$C_{0,mes} =$	-0,31	1,45
	113,54	85,66	$C_{1,mes} =$	103,53	105,04
Influence interférent (en ppb)			$X_{int,c0}$	-0,306	1,447
			$X_{int,c1}$	-9,725	-8,212
				<i>Corr par soustraction écart sans interférent</i>	
Influence interférent après correction (en ppb)			$X_{int,c0}$	-0,295	-0,238
			$X_{int,c1}$	-1,784	0,065

Corr par soustraction écart sans interférent : $coeff = (C_{int,mes} - C_{int,inj}) - (C_{mes} - C_{inj})$

Annexe 4

Etude de la linéarité

Concentrations générées Ci	MCE15121				MCE15120			
	(Yi)moy	résidu dc	résidu relatif (dc) _{rel} (% de Ci)	val abs (dc) _{rel} (% de Ci)	(Yi)moy	résidu dc	résidu relatif (dc) _{rel} (% de Ci)	val abs (dc) _{rel} (% de Ci)
198,6	200,48	0,50	0,25	0,25	201,26	0,34	0,17	0,17
99,7	100,94	0,64	0,64	0,64	99,14	-1,99	-1,99	1,99
0,0	-0,04	0,14	0,14	0,14	-0,90	-1,43	-1,43	1,43
149,0	148,99	-1,00	-0,67	0,67	150,97	0,10	0,06	0,06
50,3	50,25	-0,27	-0,54	0,54	53,58	2,30	4,58	4,58
Valeur absolue du résidu relatif max pour Ci différent de 0 (% de Ci)	0,67				4,58			

Au niveau 0 : résidu absolu exprimé en ppb : doit être < 5 ppb

Annexe 5

Etude du redémarrage intempestif

Concentration en ozone générée (ppb)	Analyseur M-CE15121 (ppb)	Analyseur M-CE15120 (ppb)
0,00	0,31	0,66
198,60	199,75	201,81
Coupe électrique de 20 secondes		
198,60	199,24	201,13
0,00	-0,79	0,01
198,60	200,75	202,85
Coupe électrique de 1 heure		
198,60	201,03	202,62
0,00	-1,34	0,85