



INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES

Essais de réception d'un analyseur THERMO ENVIRONMENT DOAS 2000

Rapport Final

COPARLY

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité
de l'Air

Convention 41/2000

Emeric FREJAFON – Amandine FIEVET – Nathalie BOCQUET

Unité Qualité de l'Air – Direction des Risques Chroniques

Décembre 2001

Essais de réception d'un analyseur THERMO ENVIRONMENT DOAS 2000

Rapport final

Coparly

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité
de l'Air

Décembre 2001

Emeric FREJAFON – Amandine FIEVET – Nathalie BOCQUET

Unité Qualité de l'Air – Direction des Risques Chroniques

Ce document comporte 13 pages (hors couverture et annexes).

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Emeric FREJAFON	Rémi PERRET	Martine RAMEL
Qualité	Ingénieur Unité AIRE	Responsable Unité AIRE	Responsable LCSQA
Visa			

1. INTRODUCTION

L'INERIS a réalisé du 4 décembre au 14 décembre 2001, pour le compte de COPARLY, des essais visant à vérifier le bon état de marche et les performances métrologiques d'un analyseur DOAS 2000 de THERMOENVIRONNEMENT INC. commercialisé en France par la société MEGATEC.

Une première évaluation de cet instrument avait eu lieu du 12 au 14 juin 2001. Des résultats non concluants furent obtenus (cf. annexe I) tels que notamment de très fortes variabilités des mesures, tous polluants confondus. En réponse à ces mauvais résultats observés et suite à de nombreuses discussions avec l'Ecole Polytechnique de Lausanne (EPFL) utilisant un instrument du même type, il a été décidé, d'un commun accord entre COPARLY, THERMOENVIRONNEMENT, MEGATEC et l'INERIS de reporter les tests en décembre 2002 et de laisser à THERMOENVIRONNEMENT le temps de modifier le DOAS 2000.

Ainsi le spectromètre présentant vraisemblablement des dysfonctionnements a été changé, une cellule de 50 cm pouvant être montée sur l'appareil fut conçue et enfin les logiciels de traitements de données furent modifiés, afin notamment de prendre en compte le décalage spectral engendré par l'utilisation d'un moyen mécanique de balayage spectral.

Le présent rapport consigne les résultats de ces essais et vise à permettre à COPARLY de prononcer la réception du matériel.

2. DEROULEMENT DES ESSAIS

Le matériel a été réceptionné à l'INERIS le 4 décembre 2001. Il a été déballé en présence de Alexandre THOMASSON le 5 décembre 2001. Un premier contrôle de la conformité des éléments livrés a été réalisé, ainsi qu'une inspection visuelle.

Deux personnes de la société THERMOENVIRONNEMENT ont été présentes durant la durée des essais. Elles ont assuré le bon alignement et le bon fonctionnement de l'appareil. L'INERIS n'est pas intervenu sur le fonctionnement du DOAS 2000.

L'INERIS s'est chargé de la génération des gaz étudiés ainsi que du suivi des concentrations de polluants et des conditions météorologiques dans l'air ambiant de la galerie.

Le matériel a été installé dans la galerie souterraine de l'INERIS sur un trajet optique de 180 mètres (90m x 2). Les paramètres de fonctionnement de l'analyseur ont été modifiés par rapport à leur réglage en usine. Le « zéro » de l'appareil a été modifié en tenant compte de la concentration mesurée dans l'air ambiant de la galerie. Un calibrage en un point a eu lieu pour les gaz NO₂ et SO₂.

Le programme des essais réalisés était conforme au projet AFNOR de guide pour l'utilisation d'appareils de type UV-DOAS (document AFNOR X43D N 148 du 27 juillet 2000, réf. 014-98) à l'exception de la mise en œuvre des calculs statistiques tels qu'ils sont proposés dans le projet de guide.

3. DEBALLAGE DU MATERIEL

Au cours du déballage, diverses vérifications ont été réalisées.

Au niveau du télescope

état visuel du miroir	OK
fonctionnement de l'alimentation (allumage de la lampe pendant 5 minutes)	OK

Au niveau du rétro réflecteur

état visuel du miroir	OK
-----------------------	----

D'une manière plus générale, aucun problème notable n'a été identifié au cours de l'inspection visuelle pendant le déballage du DOAS 2000 et du matériel informatique.

4. ESSAIS METROLOGIQUES

4.1 INSTALLATION DU MATERIEL

Les essais ont été faits avec les cellules en verre amenées par la société THERMOENVIRONNEMENT. Ces cellules ont une longueur de 0,5 mètre et un diamètre de 0,05 mètre. Elles étaient placées l'une derrière l'autre devant le rétro réflecteur, le tout étant chauffé à 25°C. En effet, suite aux essais réalisés en juin, la société THERMOENVIRONNEMENT pense qu'il faut chauffer à 25°C le rétro réflecteur ainsi que les cellules pour avoir une mesure correcte, le problème d'instabilité rencontré en juin étant sans doute lié à la température ainsi qu'à l'humidité rencontrée dans la galerie.

Les dimensions des cellules (50 cm) et leur diamètre (5 cm) sont telles que seule 15% de la surface active du rétro réflecteur est utilisée.

La présence de ces cellules engendre une difficulté d'alignement et d'optimisation du système. Les techniciens de la société THERMOENVIRONNEMENT ont en effet mis plusieurs heures à optimiser le signal, alors qu'un alignement général sans cellule fut effectué par la suite en moins d'une heure.

4.2 REALISATION DES ESSAIS.

Ces essais ont consisté à injecter des concentrations connues des polluants à mesurer dans deux cellules de calibration placées en série sur le trajet optique de l'appareil. Les concentrations générées dans ces cellules furent contrôlées en sortie au moyen d'analyseurs haute concentration. Les concentrations visées sur le trajet optique de l'appareil sont reportées dans le tableau I ci-dessous.

	NO ₂	SO ₂	O ₃
C ₀	0	0	0
C ₁	3,7	3,2	7,6
C ₂	16,2	16	10,3
C ₃	26,2	26,3	34
C ₄	38,9	38,8	46,2
C ₅	74,4	75	53,8
C ₆	96,6	90,7	76,8

concentrations générées dans les cellules en ppm

Tableau I

Le programme d'application de ces concentrations était conforme au projet AFNOR de guide pour l'utilisation d'appareils de type UV-DOAS (document AFNOR X43D N 148 du 27 juillet 2000, réf. 014-98), avec des paliers d'une heure pour la mesure du NO₂, du SO₂ et de l'Ozone.

Il est à noter que la société THERMOENVIRONNEMENT a procédé à un calibrage du DOAS 2000 en un point pour les gaz NO₂ (16 ppm), SO₂ (16 ppm) et O₃ (76,8 ppm).

Pour mesurer l'ozone, la procédure a été modifiée. Dans une des deux cellules, de l'ozone était généré et dans l'autre de l'air zéro était injecté.

Le spectromètre, qui effectue un balayage de type piézo-électrique sur une gamme de longueur d'onde de l'ordre de 20 nm, ne peut analyser qu'un polluant à la fois. Une analyse de manière séquentielle des polluants a donc été effectuée. Les valeurs des concentrations des polluants mesurés sont donc délivrées l'une après l'autre. Il faut 5 minutes à l'analyseur pour délivrer une valeur sur un polluant. La durée des essais se trouve alors allongée. Les paliers sur chaque concentration durent 1h30 de manière à obtenir, pour chaque concentration générée, 10 valeurs mesurées. Une moyenne de ces valeurs est ensuite calculée. Ce temps d'acquisition de 5 minutes fut décidé à la demande de THERMOENVIRONNEMENT, afin d'optimiser la qualité des résultats.

4.2.1 Résultats en SO₂

La moyenne des valeurs 5 minutes mesurées par l'appareil en dehors des périodes d'alimentation des cellules de calibrage s'élève à 4,2 ppb (sur gaz réel, dans les conditions standards de température et de pression), pour un écart-type expérimental de 1,1 ppb. Ces résultats dits «de fond» furent obtenus la nuit avec une concentration en SO₂ dans l'air ambiant de la galerie qui était de 3,8 ppb (dans les conditions standard de température et de pression), pour un écart expérimental de 0,6 ppb.

Au cours de la période d'essais, l'intensité lumineuse moyenne reçue par le spectromètre dans les plages de longueur d'onde caractéristiques du SO₂ était de 4,1 Volt pour un écart type de 1,1 Volt. Il est à noter qu'une intensité de 5 Volt est qualifiée d'optimale.

On trouvera en annexe A l'ensemble des résultats obtenus pour le polluant SO₂.

Les droites de calibrage en SO₂ correspondantes sont reportées ci-dessous, pour les essais en présence de NO₂ et avec la cellule de calibrage intégrée à l'appareil.

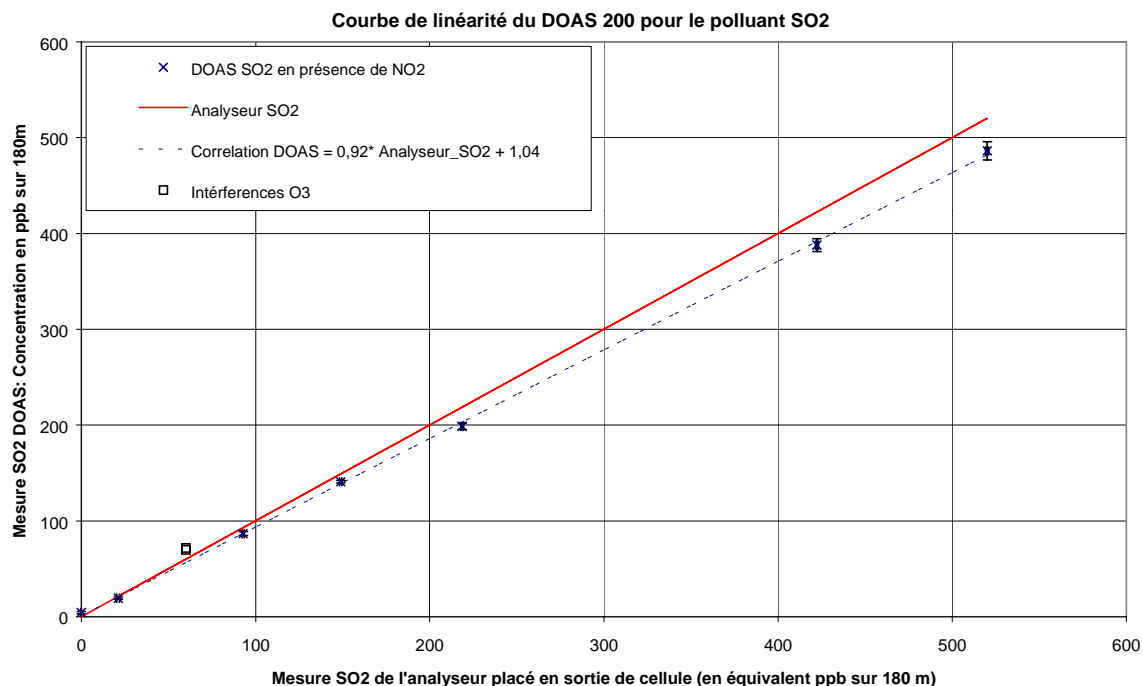


Figure 1: courbe de linéarité pour SO₂ en présence de NO₂ et O₃

Les limites de décision, détection et de quantifications obtenues pour de faibles concentrations en SO₂ (C₀ et C₁), en présence de NO₂ (C₀ et C₁) sont respectivement:

- Limite de décision = 1,86 ppb
- Limite de détection = 2,01 ppb
- Limite de quantification = 4,02 ppb

La courbe de linéarité du SO₂ en présence de NO₂ a pour équation :

$$C_0 = 0,92C_r + 1,03 \text{ (SO}_2 \text{ en présence de NO}_2 \text{)}$$

où :

- C₀ est la concentration mesurée par le DOAS 2000 TEI de Mégatec
- C_x la concentration réelle équivalente sur 180 mètres (distance aller-retour), déduite de la concentration mesurée au moyen des analyseurs INERIS haute concentration (calibrés préalablement) grâce à la relation :

$$c_r \text{ (ppb)} = c_m \text{ (ppm)} \times 1000 \times \frac{l_{\text{cellule}}}{D_{\text{Trajet_optique}}} \times N_{\text{Passage_cellule}}$$

avec l la longueur de la cellule de calibrage en mètre, D la distance optique en mètre (180 m dans notre cas) et N le nombre de passage du faisceau dans cette cellule (deux fois dans notre cas).

La courbe obtenue et la limite de détection calculée montre que cet appareil possède des spécifications correctes, qui pourraient néanmoins être améliorées en effectuant une calibration du système (pente de 0,92 soulignant un très léger défaut de calibrage).

Des essais d'interférences ont été réalisés avec les polluants NO₂ et O₃. Sur le graphique de la figure 1 sont représentées les concentrations en SO₂ obtenues en présence de NO₂ ou d'O₃ à différentes concentrations. Compte tenu des écarts types expérimentaux observés, on peut conclure que la présence de NO₂ n'influe pas sur la mesure du SO₂ et donc aucune interférence du NO₂ ou de l'O₃ sur la mesure du SO₂ n'a pu être constatée.

4.2.2 Résultats en NO₂

La moyenne des valeurs 5 minutes mesurées par l'appareil en dehors des périodes d'alimentation des cellules de calibrage s'élève à 0,5 ppb (sur gaz réel, dans les conditions standards de température et de pression), pour un écart-type expérimental de 1,9 ppb. Ces résultats dits «de fond» furent obtenus la nuit avec une concentration en NO₂ dans l'air ambiant de la galerie qui était de 2,5 ppb (dans les conditions standards de température et de pression), pour un écart expérimental de 0,4 ppb.

Au cours de la période d'essais, l'intensité lumineuse moyenne reçue par le spectromètre dans les plages de longueur d'onde caractéristiques du NO₂ était de 4,1 Volt pour un écart type de 1,1 Volt. Il est à noter qu'une intensité de 5 Volt est qualifiée d'optimale.

On trouvera en annexe B l'ensemble des résultats obtenus pour le polluant NO₂.

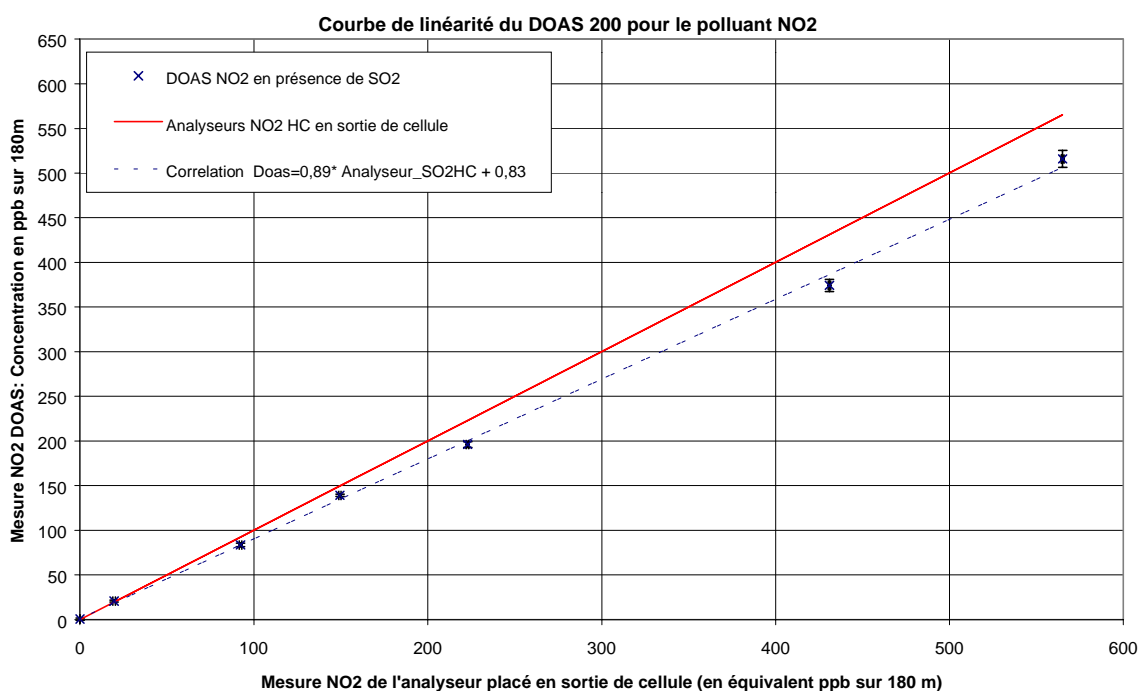


Figure 2 courbe de linéarité pour NO₂ en présence de SO₂ et O₃

Les limites de décision, de détection et de quantifications obtenues pour de faibles concentrations en NO₂ (C₀ et C₁), en présence de SO₂ (C₀ et C₁) sont respectivement:

- Limite de décision = 2,70 ppb
- Limite de détection = 3,02 ppb

- Limite de quantification = 6,04 ppb

La courbe de linéarité du NO₂ en, présence de SO₂ a pour équation :

$$- C_0 = 0,89C_x + 0,83$$

où :

- C₀ est la concentration mesurée par le DOAS 2000 TEI de Mégatec
- C_x la concentration réelle équivalente sur 180 mètres (distance aller-retour), déduite de la concentration mesurée au moyen des analyseurs INERIS haute concentration (calibrés préalablement) grâce à la relation :

$$c_r (ppb) = c_m (ppm) \times 1000 \times \frac{l_{cellule}}{D_{Trajet_optique}} \times N_{Passage_cellule}$$

avec l la longueur de la cellule de calibrage en mètre, D la distance optique en mètre (180 m dans notre cas) et N le nombre de passage du faisceau dans cette cellule (deux fois dans notre cas).

La courbe obtenue et la limite de détection calculée montre que cet appareil possède des spécifications correctes, qui pourraient néanmoins être améliorées en effectuant une calibration du système (pente de 0,89 soulignant un léger défaut de calibrage)

Des essais d'interférences ont été réalisés avec les polluants NO₂ et O₃. Sur le graphique de la figure 1 sont représentées les concentrations en SO₂ obtenues en présence de NO₂ ou d'O₃ à différentes concentrations. Compte tenu des écarts types expérimentaux observés, on peut conclure que la présence de NO₂ n'influe pas sur la mesure du SO₂ et donc aucune interférence du NO₂ ou de l'O₃ sur la mesure du SO₂ n'a pu être constatée.

4.2.3 Résultats en ozone

4.2.3.1 Mise en place de l'évaluation, instruments utilisés

L'évaluation du DOAS pour le polluant ozone, nécessite l'utilisation de matériel adapté. N'ayant pas reçu le générateur d'ozone haute concentration commandé auprès de la société LNI, nous avons donc dû trouver une instrumentation de secours:

- Le générateur haute concentration LNI 6000, stable mais dont la concentration n'est pas générée de manière répétitive. Il nous fallait donc trouver un analyseur haute concentration précis.
- Un analyseur d'ozone haute concentration (0-200 ppm), fournit par la société Mégatec. Cet analyseur est un modèle 49C modifié pour les besoins de la campagne: une cellule de type étalon de transfert haute concentration issue du 49PS fut installée dans cet appareil et le filtre de référence, très sensible aux fortes concentrations, fut remplacé par une pompe directement connectée à cet étalon de transfert. Un tel instrument possède ainsi sa propre référence qui est adaptée à notre gamme de mesure. Néanmoins une vérification de zéro fut effectuée. Pour se faire, nous avons généré du gaz de zéro dans la cellule et nous avons mesuré en sortie de cellule une concentration de -0,008 ppm associée à un écart type expérimental de 0,001 ppm, données jugées très satisfaisantes

4.2.3.2 Récapitulatif général de l'évaluation du DOAS pour l'ozone

L'appareil qui nous a été livré fut une version modifiée vis-à-vis de celui reçu lors de la première évaluation (juin 2001). Les nombreuses modifications effectuées nécessitaient la mise en place d'une procédure de calibrage de l'appareil par le constructeur, avant cette période d'évaluation. Ce calibrage n'a pu être fait et l'évaluation de l'appareil a donc été effectuée sur un instrument non calibré. Dans un deuxième temps un calibrage sur le point C₆ a été effectué, puis les données DOAS ont été retraitées. Enfin, une évaluation de la réponse de l'appareil pour une faible concentration d'ozone fut effectuée après enlèvement des cellules, permettant d'évaluer si la limite de détection de l'appareil était fonction de l'intensité lumineuse reçue.

4.2.3.3 Résultats obtenus sans calibrage de l'appareil par le constructeur

La moyenne des valeurs 5 minutes mesurées par l'appareil en dehors des périodes d'alimentation des cellules de calibrage s'élève à 18,3 ppb (sur gaz réel, dans les conditions standards de température et de pression), pour un écart-type expérimental de 15,1 ppb. Ces résultats dits «de fond» furent obtenus la nuit avec une concentration en O₃ dans l'air ambiant de la galerie qui était de 0 ppb (dans les conditions standards de température et de pression), pour un écart expérimental de 0,3 ppb. Ces résultats, obtenus sur un appareil non calibré, sont mauvais, notamment pour ce qui concerne l'écart type expérimental, directement lié à la limite de détection de l'appareil.

Au cours de la période d'essais, l'intensité lumineuse moyenne reçue par le spectromètre dans les plages de longueur d'onde caractéristiques de O₃ était de 3,7 Volt pour un écart type de 1,3 Volt. Il est à noter qu'une intensité de 5 Volt est qualifiée d'optimale.

On trouvera en annexe C l'ensemble des résultats obtenus pour le polluant O₃. avant calibrage de l'appareil.

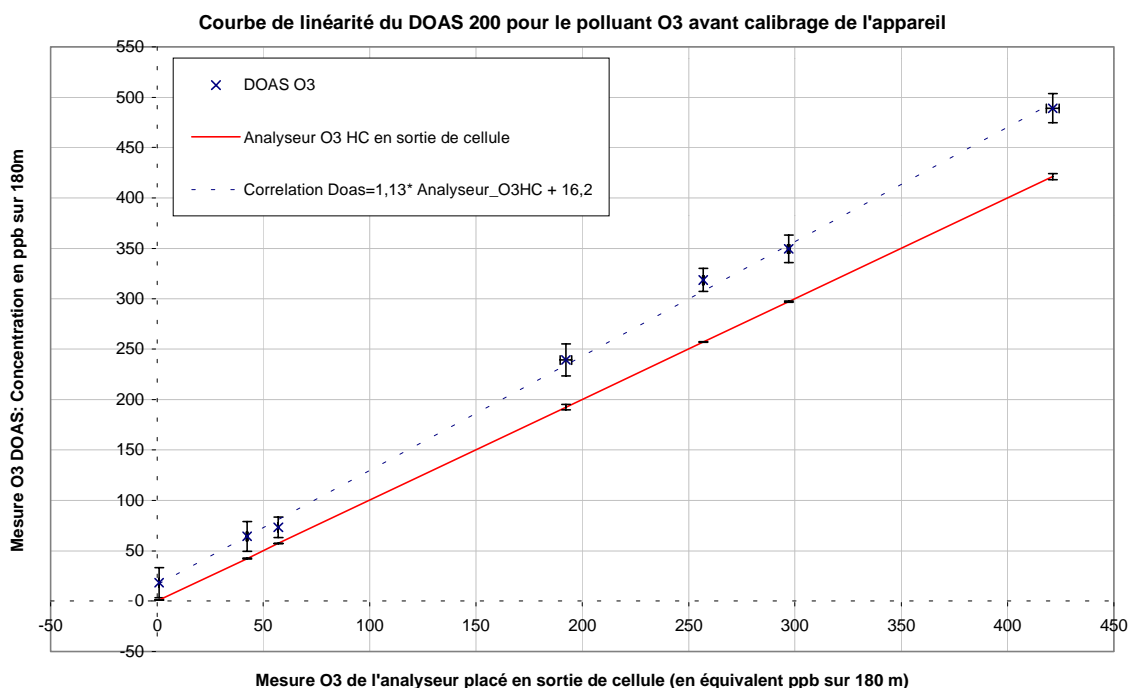


Figure 3 courbe de linéarité pour O₃, DOAS non calibré

Les limites de décision, de détection et de quantifications obtenues pour de faibles concentrations en O₃ (C₀ et C₁) sont respectivement :

- Limite de décision = 25,7 ppb
- Limite de détection = 22,6 ppb
- Limite de quantification = 45,2 ppb

La courbe de linéarité du O₃ en absence de calibrage, a pour équation :

$$- C_0 = 1,13c_r + 16,22$$

où :

- C₀ est la concentration mesurée par le DOAS 2000 TEI de Mégatec
- C_x la concentration réelle équivalente sur 180 mètres (distance aller-retour), déduite de la concentration mesurée au moyen des analyseurs INERIS haute concentration (calibrés préalablement) grâce à la relation :

$$c_r (ppb) = c_m (ppm) \times 1000 \times \frac{l_{cellule}}{D_{Trajet_optique}} \times N_{Passage_cellule}$$

avec l la longueur de la cellule de calibrage en mètre, D la distance optique en mètre (180 m dans notre cas) et N le nombre de passage du faisceau dans cette cellule (deux fois dans notre cas).

La courbe obtenue et la limite de détection calculée montre que cet appareil, sans calibrage rigoureux préalable, possède des spécifications incompatibles avec une mesure de l'ozone dans l'air ambiant. Elles pourraient néanmoins être très fortement améliorées en effectuant une calibration du système (pente de 1,13 et offset important soulignant un lourd défaut de calibrage).

Un calibrage de l'appareil fut donc effectué sur C₀ d'une part pour l'évaluation du zéro, puis sur C₆ afin de déterminer une courbe de tendance de l'appareil. Le paragraphe suivant développe les résultats obtenus suite au calibrage de l'appareil.

4.2.3.4 Résultats corrigés par un calibrage en 1 point (C₆) de l'appareil

La moyenne des valeurs 5 minutes mesurées par l'appareil en dehors des périodes d'alimentation des cellules s'élève à -6,6 ppb (sur gaz réel, dans les conditions standards de température et de pression), pour un écart-type expérimental de 13,9 ppb. Ces résultats dits «de fond» furent obtenus la nuit avec une concentration en O₃ dans l'air ambiant de la galerie qui était de 0 ppb (dans les conditions standards de température et de pression), pour un écart expérimental de 0,3 ppb.

Ces résultats, obtenus sont meilleurs suite au calibrage de l'appareil en C₆. Ainsi notamment la pente de 1,05 constitue un très bon résultat. Néanmoins on constate que la limite de détection reste très élevée, car une forte fluctuation subsiste sur la réponse de l'appareil.

Au cours de la période d'essais, l'intensité lumineuse moyenne reçue par le spectromètre dans les plages de longueur d'onde caractéristiques de O₃ était de 4,1 Volt pour un écart type de 1,1 Volt. Il est à noter qu'une intensité de 5 Volt est qualifiée d'optimale.

On trouvera en annexe E l'ensemble des résultats obtenus pour le polluant O₃ après calibrage de l'appareil en C₆.

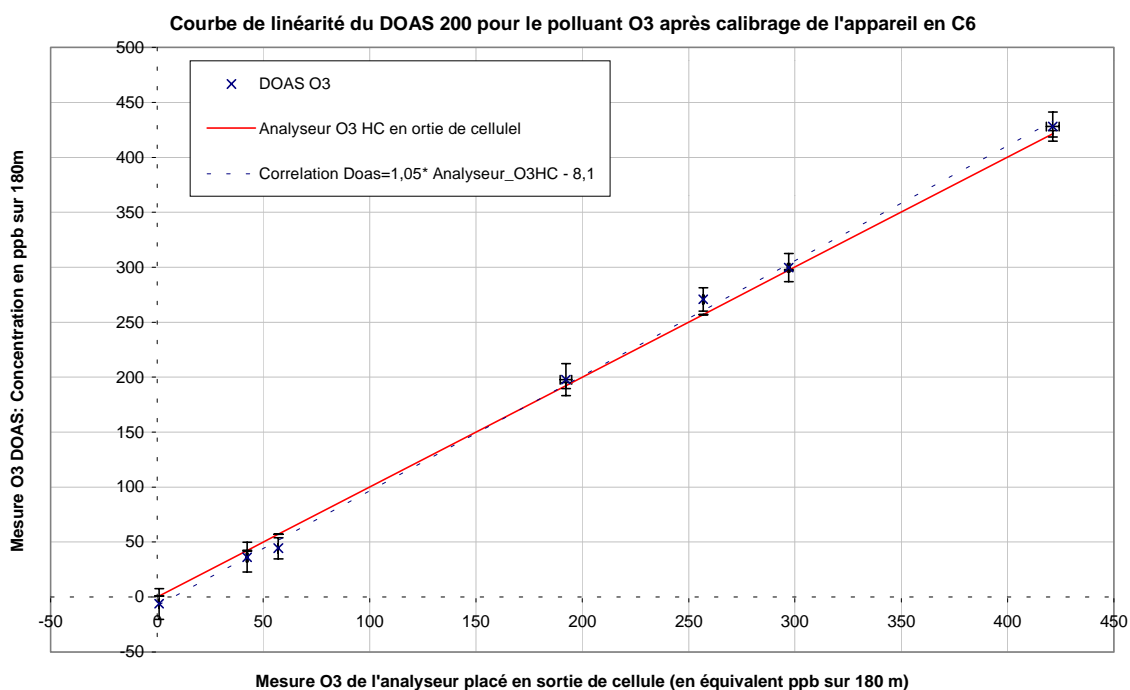


Figure 4 courbe de linéarité pour O₃, DOAS calibré en C₆

Les limites de décision, de détection et de quantifications obtenues sont respectivement :

- Limite de décision = 23,6 ppb
- Limite de détection = 22,6 ppb
- Limite de quantification = 45,2 ppb

La courbe de linéarité de O₃ après calibrage, a pour équation :

$$C_0 = 1,05C_r - 8,1$$

où :

- C₀ est la concentration mesurée par le DOAS 2000 TEI de Mégatec
- C_x la concentration réelle équivalente sur 180 mètres (distance aller-retour), déduite de la concentration mesurée au moyen des analyseurs INERIS haute concentration (calibrés préalablement) grâce à la relation :

$$c_r (ppb) = c_m (ppm) \times 1000 \times \frac{l_{cellule}}{D_{Trajet_optique}} \times N_{Passage_cellule}$$

avec l la longueur de la cellule de calibrage en mètre, D la distance optique en mètre (180 m dans notre cas) et N le nombre de passage du faisceau dans cette cellule (deux fois dans notre cas).

La courbe de linéarité obtenue possède des spécifications qui sont correctes, résultant pour la plus grande partie, du calibrage de l'appareil en C₆.

En revanche la limite de détection reste très élevée, rendant incompatible son utilisation lors de mesures d'ozone précises.

Des essais d'interférences ont été réalisés avec les polluants NO₂ et SO₂. Compte tenu des écarts types expérimentaux observés, on peut conclure que la présence de NO₂ ou de SO₂ n'influe pas sur la mesure de O₃ et donc aucune interférence du NO₂ ou de SO₂ sur la mesure de O₃ n'a pu être constatée.

4.2.3.5 Résultats obtenus après enlèvement des cellules

Lors de la dernière journée d'essais, nous avons retiré les cellules du trajet optique et évalué la réponse de l'appareil pour de faibles concentrations en gaz (évaluation du bruit de fond dans la galerie). Cela nous a permis d'évaluer si la limite de détection était modifiée par la présence des cellules.

La moyenne des valeurs 5 minutes mesurées par l'appareil sans cellule s'élève à -1,7 ppb (sur gaz réel, dans les conditions standards de température et de pression), pour un écart-type expérimental de 6,1 ppb. Ces résultats dits «de fond» furent obtenus la nuit avec une concentration en O₃ dans l'air ambiant de la galerie qui était de 2,8 ppb (dans les conditions standards de température et de pression), pour un écart expérimental de 1,8 ppb.

On trouvera en annexe E l'ensemble des résultats obtenus pour le polluant O₃, en absence de cellule.

Les limites de décision, de détection et de quantifications obtenues pour de faibles concentrations en O₃ (C₀) sont respectivement :

- Limite de décision = 2,70 ppb
- Limite de détection = 3,02 ppb
- Limite de quantification = 6,04 ppb

Ainsi, le retrait des cellules a permis d'améliorer très fortement la limite de détection de l'appareil pour le polluant O₃. En revanche un recalibrage du zéro doit être effectué. Nous pouvons alors effectuer deux remarques :

- Les cellules doivent être fixées en permanence sur l'appareil car leur retrait entraîne la nécessité d'un recalibrage qui devient impossible à réaliser.
- Le retrait de cellule a permis d'améliorer les spécifications de l'appareil. La lumière reçue étant alors de 100% sans cellule, contrairement à 15% avec cellule. Ainsi on peut en conclure que la géométrie des cellules n'était pas adaptée au système et qu'il sera nécessaire que le constructeur les modifie. La cellule de calibrage doit être aussi large que le faisceau lumineux, afin d'optimiser l'intensité lumineuse. Nous préconisons donc au constructeur de construire une cellule, fixée à demeure sur le télescope, ayant un diamètre supérieur à la taille du faisceau émis.

Dans ces conditions, ce système pourrait alors satisfaire aux spécifications nécessaires à son utilisation dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air.

5. SYNTHÈSE

Les essais réalisés sur l'appareil DOAS 2000 pour le compte de COPARLY ont mis en évidence de très bonnes performances de l'appareil pour les polluants SO₂ et NO₂ :

- Linéarité SO₂ : $C_{DOAS} = 0,9 * C_{Analyseur} + 1,0$
- Limite de détection SO₂ : 2,0 ppb
- Linéarité NO₂ : $C_{DOAS} = 0,9 * C_{Analyseur} + 0,8$
- Limite de détection NO₂ : 3,0 ppb

Ces essais ont en revanche été moins concluants sur le polluant O₃ car une très large variabilité des mesures a été constatée :

- Linéarité O₃ : $C_{DOAS} = 1,0 * C_{Analyseur} - 8,1$
- Limite de détection O₃ avec cellule: 22,6 ppb

Cette variabilité a d'autre part été fortement réduite par le retrait des cellules qui n'autorisaient qu'une faible restitution lumineuses. Sans ces dernières, la limite de détection est devenue :

- Limite de détection O₃ sans cellule: 10,3 ppb

Les essais réalisés sur l'appareil DOAS 2000 pour le compte de COPARLY ont donc mis en évidence un dysfonctionnement de l'appareil au niveau de ses cellules de calibrage qui n'étaient pas adaptée, entraînant une forte variabilité de la mesure. Elles devront donc être modifiées : cellule de diamètre supérieur au faisceau émis et fixée à demeure sur le système d'émission/réception.

Au cours de l'installation sur site, il conviendra d'effectuer un calibrage de l'appareil en au moins quatre points dont un point zéro. Ce calibrage devra être réalisé périodiquement ainsi que lors de chaque déplacement de l'appareil.

Il faut toutefois mentionner que les linéarités et limites de détections obtenues à l'INERIS ne sont valables que dans les conditions d'essais dans la galerie souterraine de l'INERIS et ne saurait être extrapolées à l'appareil sur son site final d'implantation.

6. LISTE DES ANNEXES

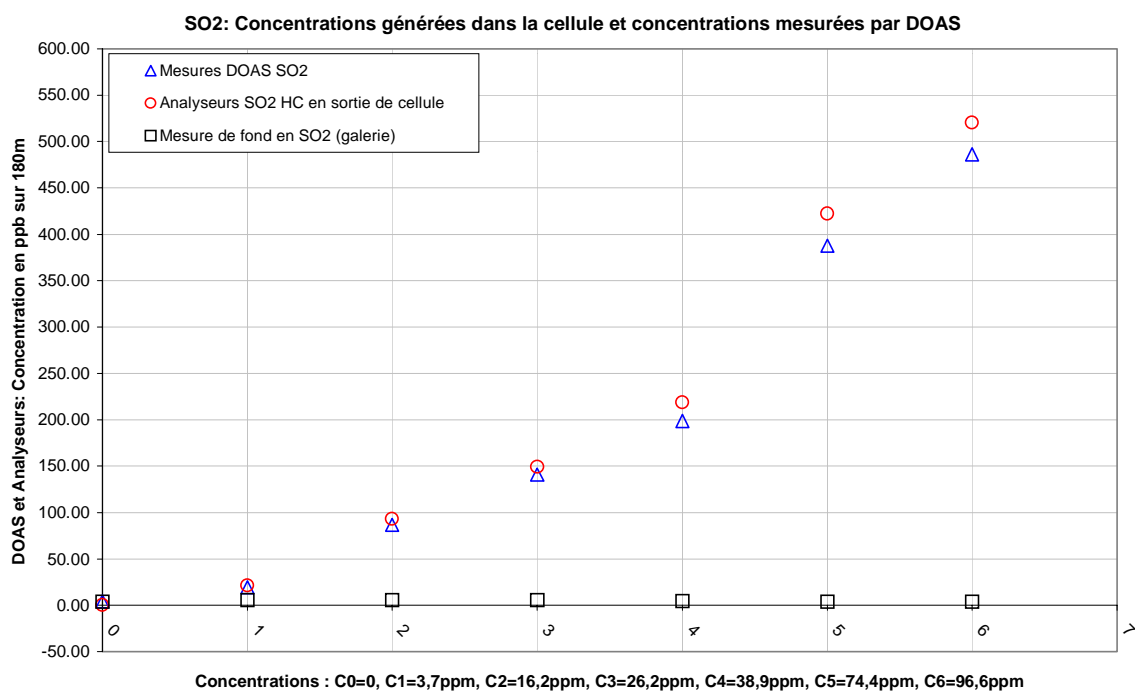
Repère	Désignation précise	Nb/N° pages
A	Résultats pour le SO ₂	1/14
B	Résultats pour le NO ₂	1/15
C	Résultat pour O ₃ , avant calibrage de l'appareil	1/16
D	Résultats pour O ₃ , après calibrage de l'appareil en C6	1/17
E	Résultats pour O ₃ sans cellule (mesure de fond)	1/18
F	Données météorologiques et niveaux de fonds présents lors de la période d'évaluation (mesures dans la galerie)	1/19
G	Description du protocole d'expérience	1/20
H	Description de l'analyseur d'ozone haute concentration	1/21
I	Résultats de la première évaluation (juin 2001)	1/22

ANNEXE A

RESULTATS DE L'EVALUATION REALISES AVEC LE SO₂

SO ₂	DOAS sur 180 m (ppb)			Analyseur HC en sortie de cellule, convertie en ppb sur 180 m		Mesure de fond dans la galerie, en ppb		
	Moyenne SO ₂	Ecart-type SO ₂	Nbre valeurs	Moyenne SO ₂	Ecart-type SO ₂	Moyenne SO ₂	Ecart-type SO ₂	Nbre valeurs
1	19.31	1.17	7	21.18	0.79	5.62	0.64	69
2	86.65	1.94	6	92.83	0.68	5.39	0.55	58
3	140.90	1.31	6	148.95	0.66	5.34	0.66	59
4	198.75	3.27	6	218.63	0.72	4.48	0.54	62
5	387.83	6.68	6	422.31	0.81	3.73	0.57	58
6	486.14	9.48	7	520.06	0.90	3.64	0.46	69
0	4.17	1.09	29	0.01	0.01	3.83	0.60	33

	SO ₂ C0	SO ₂ C1	SO ₂ C2
Ecart-type expérimental	1.09	1.17	1.94
Nombre de données	29	7.00	7.00
Facteur de Student unilatéral à 95%	1.70	1.943	2.015
Limite de détermination	1.86	2.27	3.91
Limite de détection	2.01	2.46	4.23
Limite de quantification	4.02	4.92	8.46



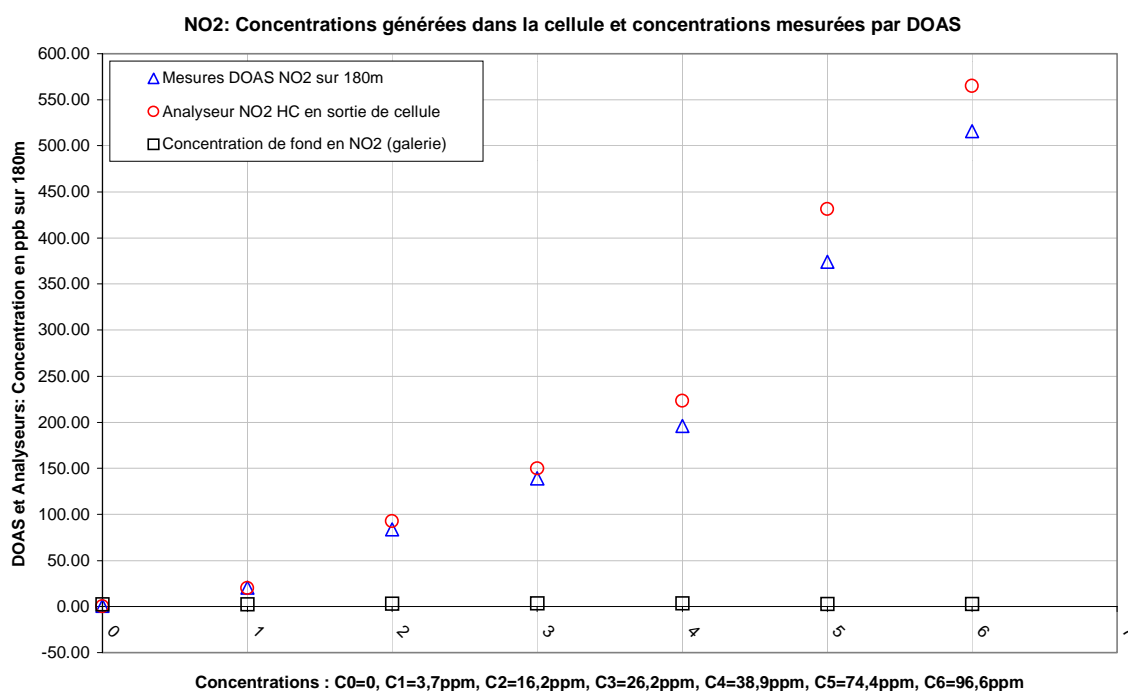
ANNEXE B

RESULTATS DE L'EVALUATION REALISES AVEC LE NO₂

NO ₂	DOAS sur 180 m (ppb)			Analyseur HC en sortie de cellule, convertie en ppb sur 180 m		Mesure de fond dans la galerie, en ppb		
	Moyenne NO ₂	Ecart-type NO ₂	Nbre valeurs	Moyenne NO ₂	Ecart-type NO ₂	Moyenne NO ₂	Ecart-type NO ₂	Nbre valeurs
1	20.68	1.05	6	19.67	0.32	2.44	0.45	58
2	83.58	1.26	6	92.31	0.48	3.01	0.46	59
3	139.12	2.08	5	149.53	0.36	3.42	2.05	43
4	196.00	3.02	6	222.92	0.66	3.28	0.45	62
5	374.17	3.19	6	430.99	1.30	2.60	0.33	58
6	515.83	1.72	6	565.05	1.68	2.55	0.46	58
0	0.55	1.93	29	-0.01	0.01	2.48	0.43	33

NO₂ C0 NO₂ C1 NO₂ C2

Ecart-type expérimental	1.93	1.05	1.26
Nombre de données	29	6.00	6.00
Facteur de Student unilatéral à 95%	1.70	2.015	2.015
Limite de détermination	3.28	2.12	2.54
Limite de détection	3.67	2.29	2.75
Limite de quantification	7.34	4.58	5.49

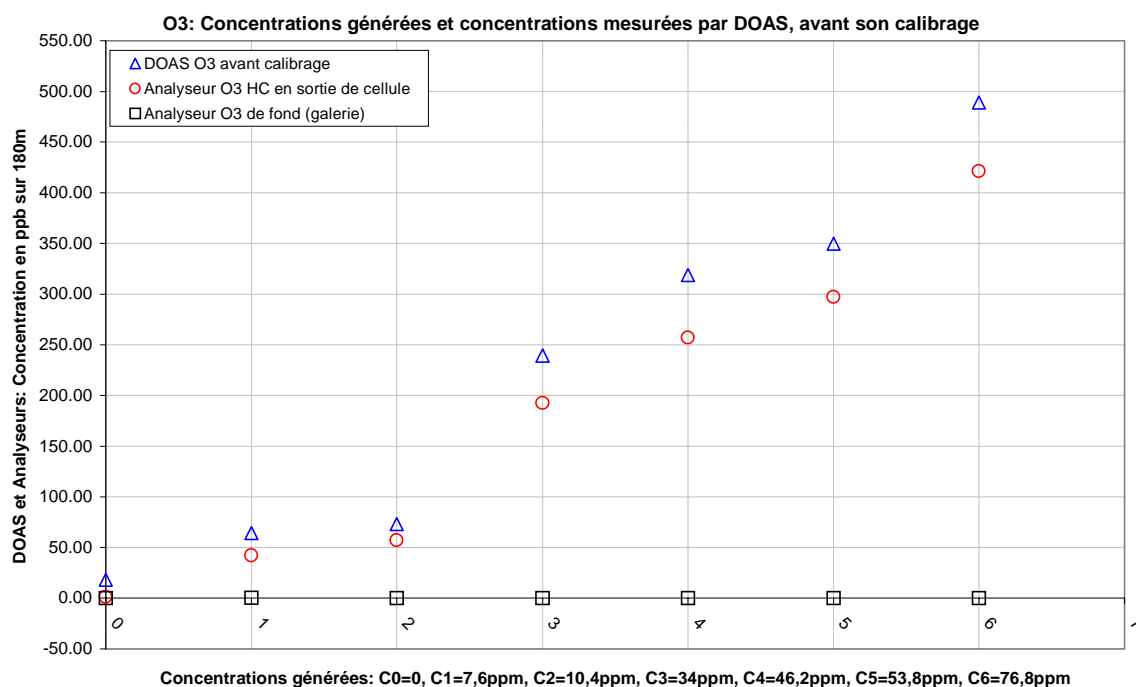


ANNEXE C

RESULTATS DE L'EVALUATION REALISES AVEC L'O₃ AVANT CALIBRAGE DE L'APPAREIL DOAS 2000

O ₃	DOAS sur 180 m (ppb)			Analyseur HC en sortie de cellule, convertie en ppb sur 180 m		Mesure de fond dans la galerie, en ppb		
	Moyenne O ₃	Ecart-type O ₃	Nbre valeurs	Moyenne O ₃	Ecart-type O ₃	Moyenne O ₃	Ecart-type O ₃	Nbre valeurs
0	18.31	15.10	33	1.00	0.01	0.07	0.39	31
1	64.30	14.64	13	42.38	0.48	0.37	0.64	63
2	73.20	10.33	7	57.08	0.03	0.23	0.58	51
3	239.33	15.77	9	192.29	2.74	0.22	0.60	49
4	318.75	11.29	8	256.93	0.36	0.21	0.70	62
5	349.70	13.70	10	297.15	0.61	0.26	0.67	59
6	489.18	14.52	11	421.28	3.00	0.24	0.66	59

	O ₃ C0	O ₃ C1
Ecart-type expérimental	15.10	14.64
Nombre de données	33	13.00
Facteur de Student unilatéral à 95%	1.70	1.943
Limite de détermination	25.67	28.44
Limite de détection	22.62	25.06
Limite de quantification	45.24	50.12

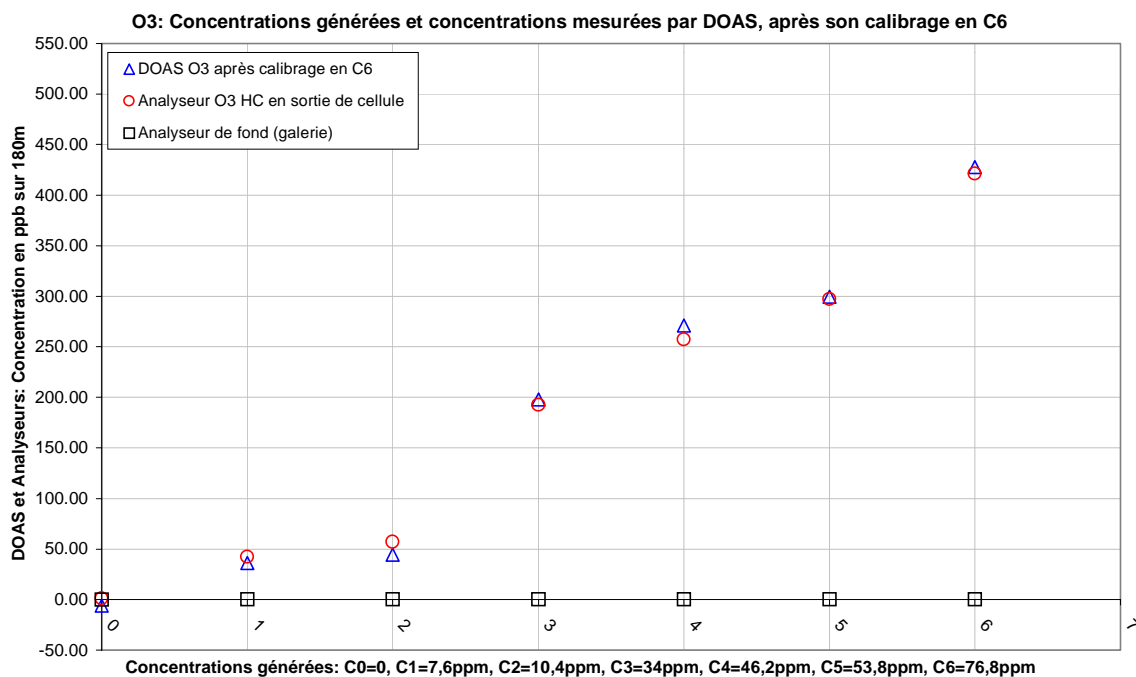


ANNEXE D

RESULTATS DE L'EVALUATION REALISES AVEC L'O₃ APRES CALIBRAGE DE L'APPAREIL DOAS 2000 EN C6

O ₃	DOAS sur 180 m (ppb)			Analyseur HC en sortie de cellule, convertie en ppb sur 180 m		Mesure de fond dans la galerie, en ppb		
	Moyenne O ₃	Ecart-type O ₃	Nbre valeurs	Moyenne O ₃	Ecart-type O ₃	Moyenne O ₃	Ecart-type O ₃	Nbre valeurs
0	-6.16	13.93	33	1.00	0.01	0.07	0.39	31
1	36.24	13.50	13	42.38	0.48	0.37	0.64	63
2	44.43	9.50	7	57.08	0.03	0.23	0.58	51
3	197.68	14.65	9	192.29	2.74	0.22	0.60	49
4	270.88	10.72	8	256.93	0.36	0.21	0.70	62
5	299.50	12.86	10	297.15	0.61	0.26	0.67	59
6	427.91	13.42	11	421.28	3.00	0.24	0.66	59

	O ₃ C0	O ₃ C1
Ecart-type expérimental	13.93	13.50
Nombre de données	33	13.00
Facteur de Student unilatéral à 95%	1.70	1.943
Limite de détermination	23.67	26.22
Limite de détection	22.62	25.06
Limite de quantification	45.25	50.12



ANNEXE E

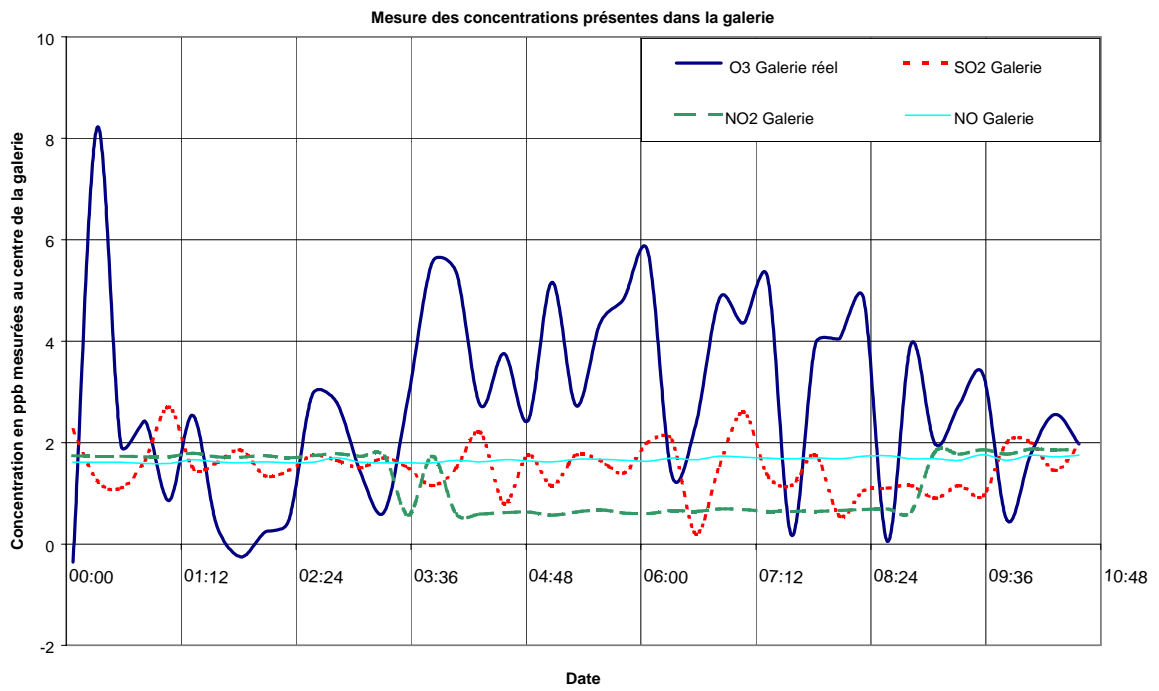
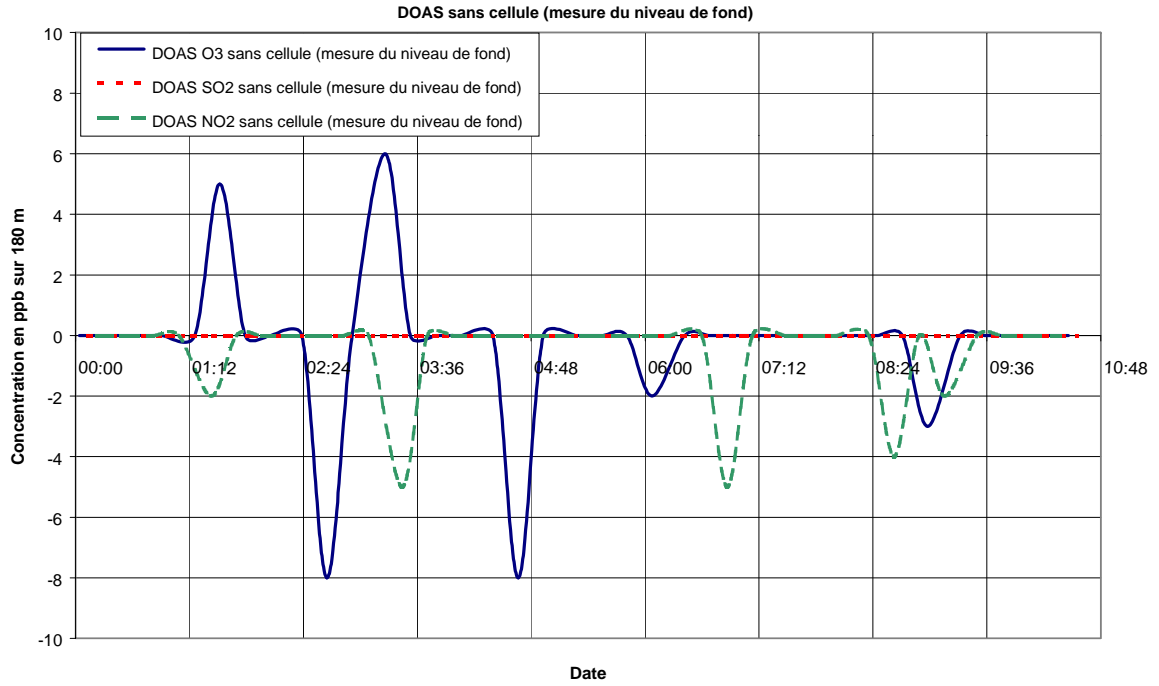
RESULTATS DE L'EVALUATION REALISES AVEC L'O₃ SANS CELLULE (ETUDE DU NIVEAU DE FOND)

O ₃	DOAS sur 180 m (ppb)			Analyseur HC en sortie de cellule, convertie en ppb sur 180 m		Mesure de fond dans la galerie, en ppb		
	Moyenne O ₃	Ecart-type O ₃	Nbre valeurs	Moyenne O ₃	Ecart-type O ₃	Moyenne O ₃	Ecart-type O ₃	Nbre valeurs
0	-1,67	6,09	37	-0,01	0,00	2,79	1,95	43

SO ₂	DOAS sur 180 m (ppb)			Analyseur HC en sortie de cellule, convertie en ppb sur 180 m		Mesure de fond dans la galerie, en ppb		
	Moyenne SO ₂	Ecart-type SO ₂	Nbre valeurs	Moyenne SO ₂	Ecart-type SO ₂	Moyenne SO ₂	Ecart-type SO ₂	Nbre valeurs
0	3,45	0,46	37	0,00	0,00	1,51	0,50	43

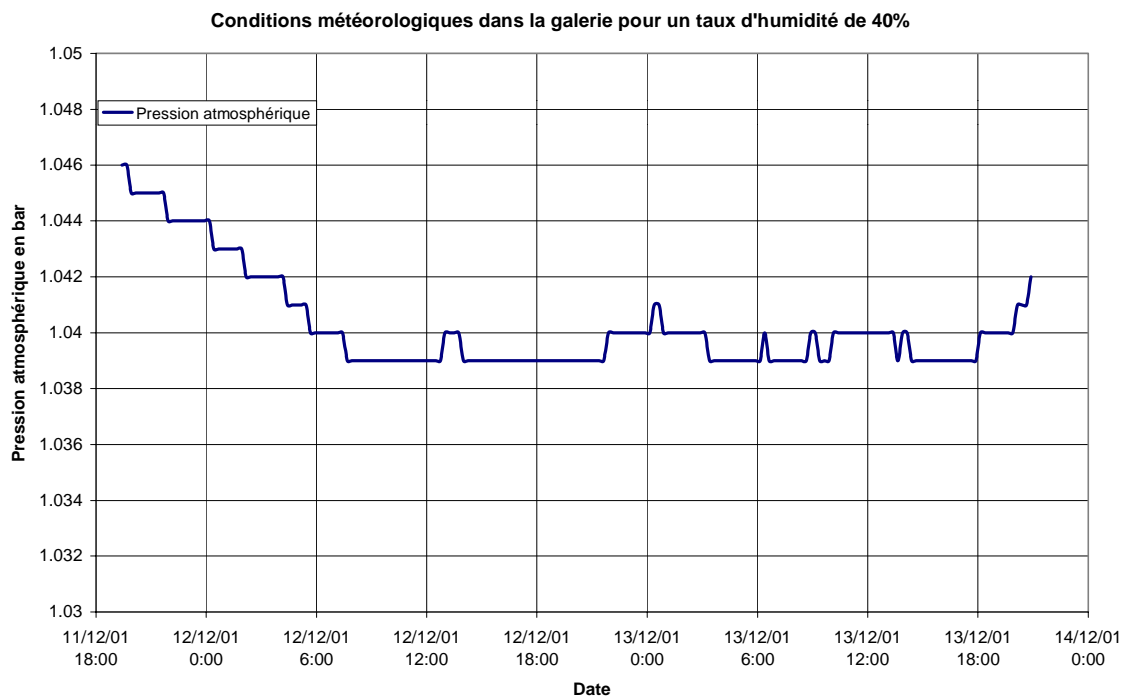
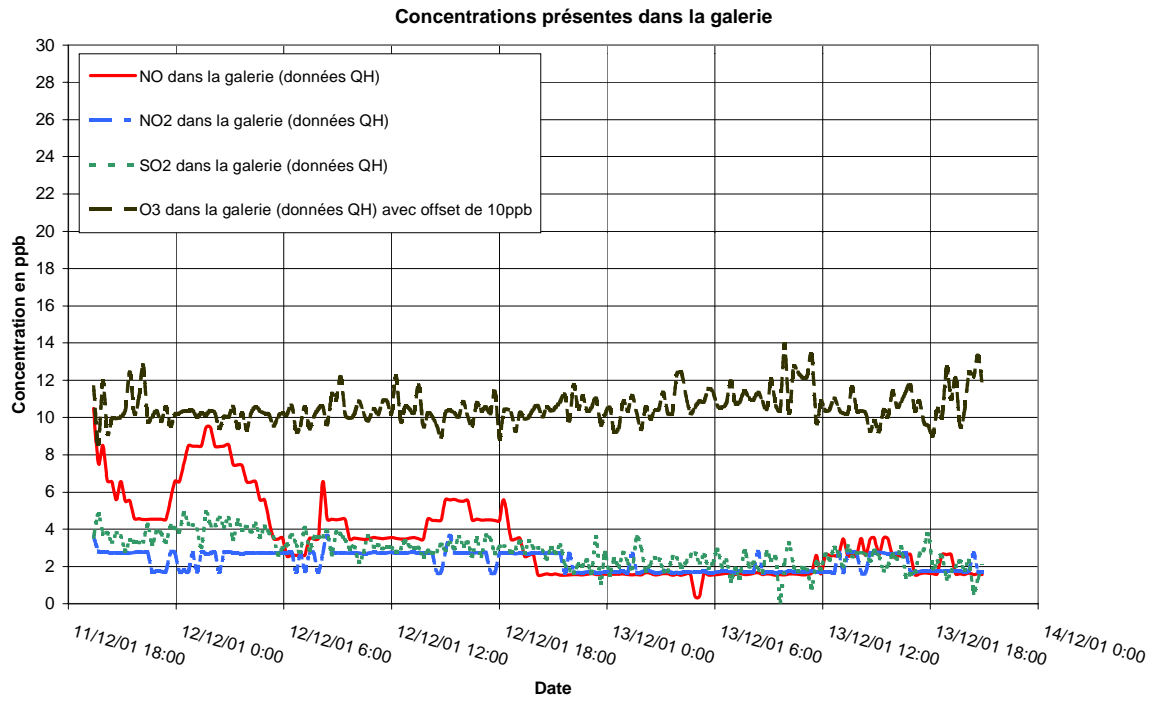
NO ₂	DOAS sur 180 m (ppb)			Analyseur HC en sortie de cellule, convertie en ppb sur 180 m		Mesure de fond dans la galerie, en ppb		
	Moyenne NO ₂	Ecart-type NO ₂	Nbre valeurs	Moyenne NO ₂	Ecart-type NO ₂	Moyenne NO ₂	Ecart-type NO ₂	Nbre valeurs
0	-3,60	5,74	36	0,34	0,10	1,21	0,57	35

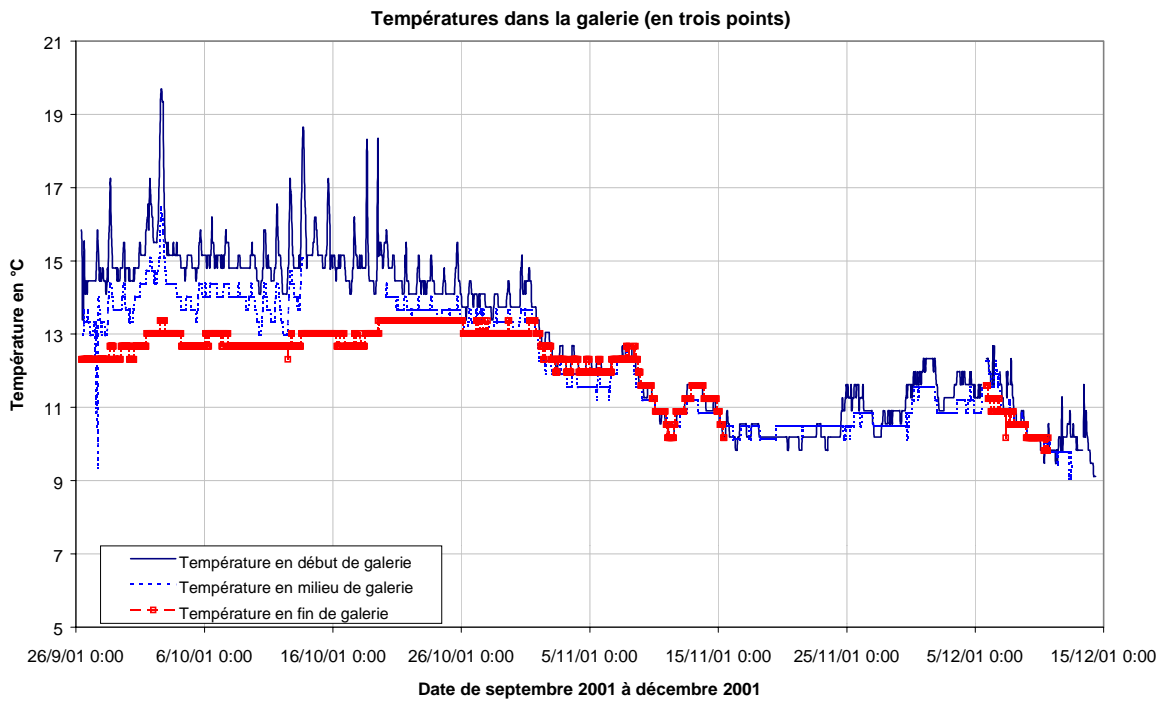
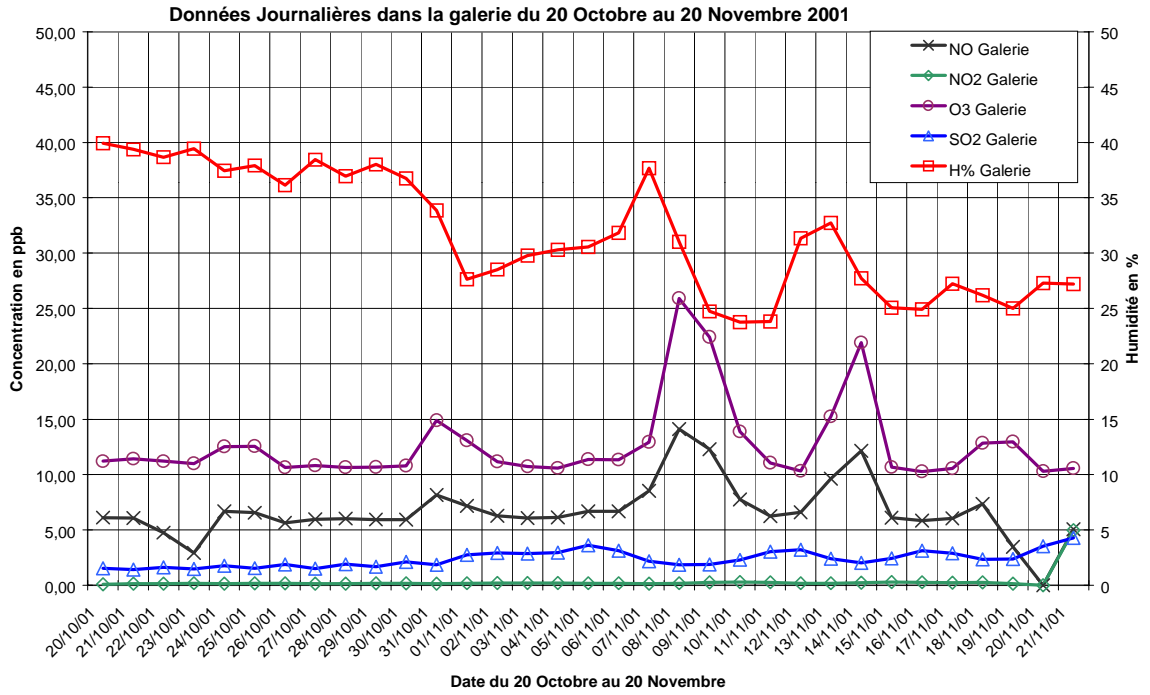
	O ₃ C ₀	SO ₂ C ₀	NO ₂ C ₀
Ecart-type expérimental	6,09	0,46	5,74
Nombre de données	37	37	36
Facteur de Student unilatéral à 95%	1,690	1,690	1,690
Limite de détermination	10,29	0,78	9,71
Limite de détection	10,29	0,78	9,71
Limite de quantification	20,58	1,55	19,42



ANNEXE F

DONNEES METEOROLOGIQUES ET NIVEAU DE FOND PRESENTS DANS LA GALERIE LORS DE LA PERIODE D'EVALUATION





ANNEXE G

DESCRIPTION DU PLAN D'EXPERIENCE (MONTAGE REALISE)

Description de l'appareil DOAS 2000

Il se décompose en 3 parties réparties sur deux sites (émission/ réception et rétro réflecteur):

- Le module d'émission et de réception (téléscope équipé d'une lampe) ainsi que le spectromètre d'analyse. Cet ensemble se trouve sur le site d'émission/ réception.
- Le rétro réflecteur sur lequel sont fixées deux cellules de calibration ayant chacune une longueur de 0,5 m.

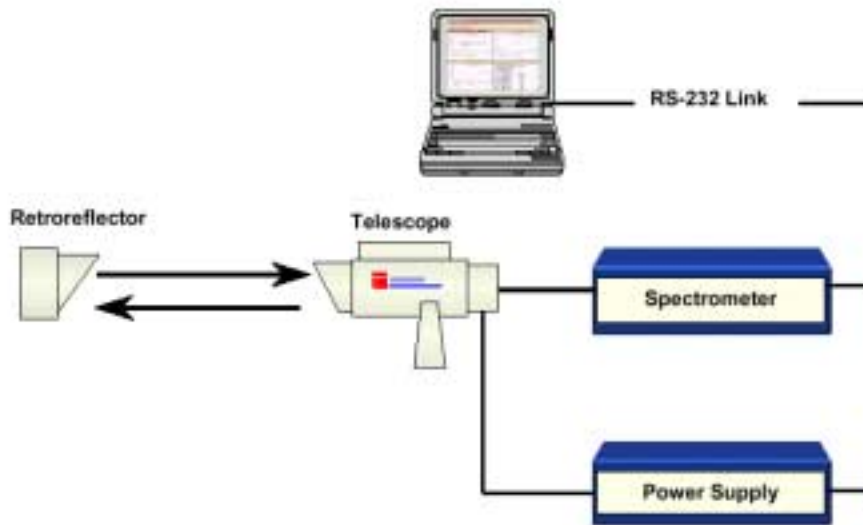


Figure 1 : diagramme de fonctionnement du DOAS 2000 TEI commercialisé par Mégatec

La lumière émise au foyer du télescope va donc aller se réfléchir sur le rétro réflecteur situé à une distance L , puis revenir sur le télescope où elle sera focalisée dans le spectromètre. Ainsi la distance optique devient égale à $2L$, permettant d'atteindre sur de courtes distances physiques, une limite de détection faible en raison d'un chemin optique qui est doublé. La figure 4 montre le faisceau lumineux émis en direction du rétro réflecteur ainsi que le rétro réflecteur sans cellule.



Figure2 : à gauche le télescope au 1^{er} plan et à droite le spectromètre thermalisé ainsi que son boîtier de gestion



Figure 3 : les 2 cellules de 0,5 m chacune, montées sur le rétro réflecteur (au 1^{er} plan la face arrière du rétro réflecteur). Ce système est ici chauffé à 25°C (ceinture orange).

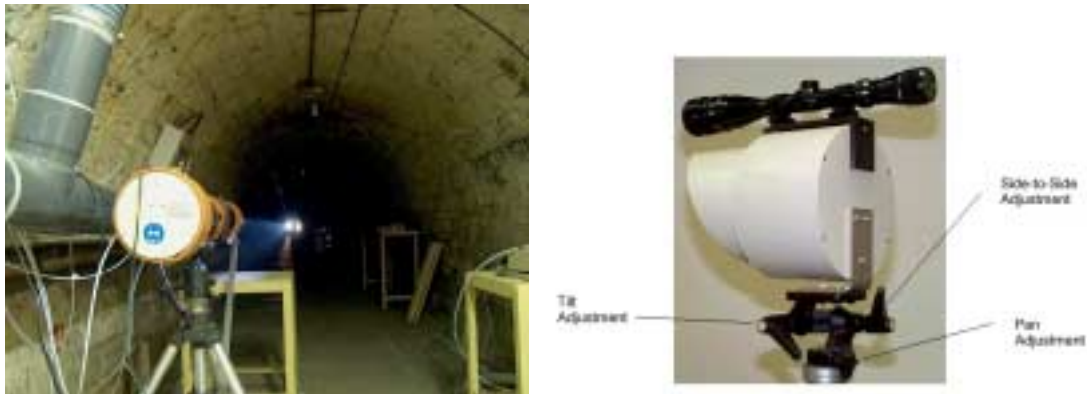


Figure 4 : à gauche, la visualisation du trajet optique avec au 1^{er} plan le rétro réflecteur (disque blanc) et à droite une photo détaillée du rétro réflecteur sans cellule.

Description de l'unité d'évaluation du niveau de fond :

Des études ont été effectuées durant les mois d'octobre à décembre, afin d'évaluer la stabilité des concentrations rencontrées dans la galerie. Un suivi de ces concentrations était effectué au centre de la galerie, durant la semaine d'évaluation du DOAS 2000. Cette unité se composait de 3 analyseurs (O₃, NO_x et SO₂) préalablement raccordés à un étalon de transfert:

