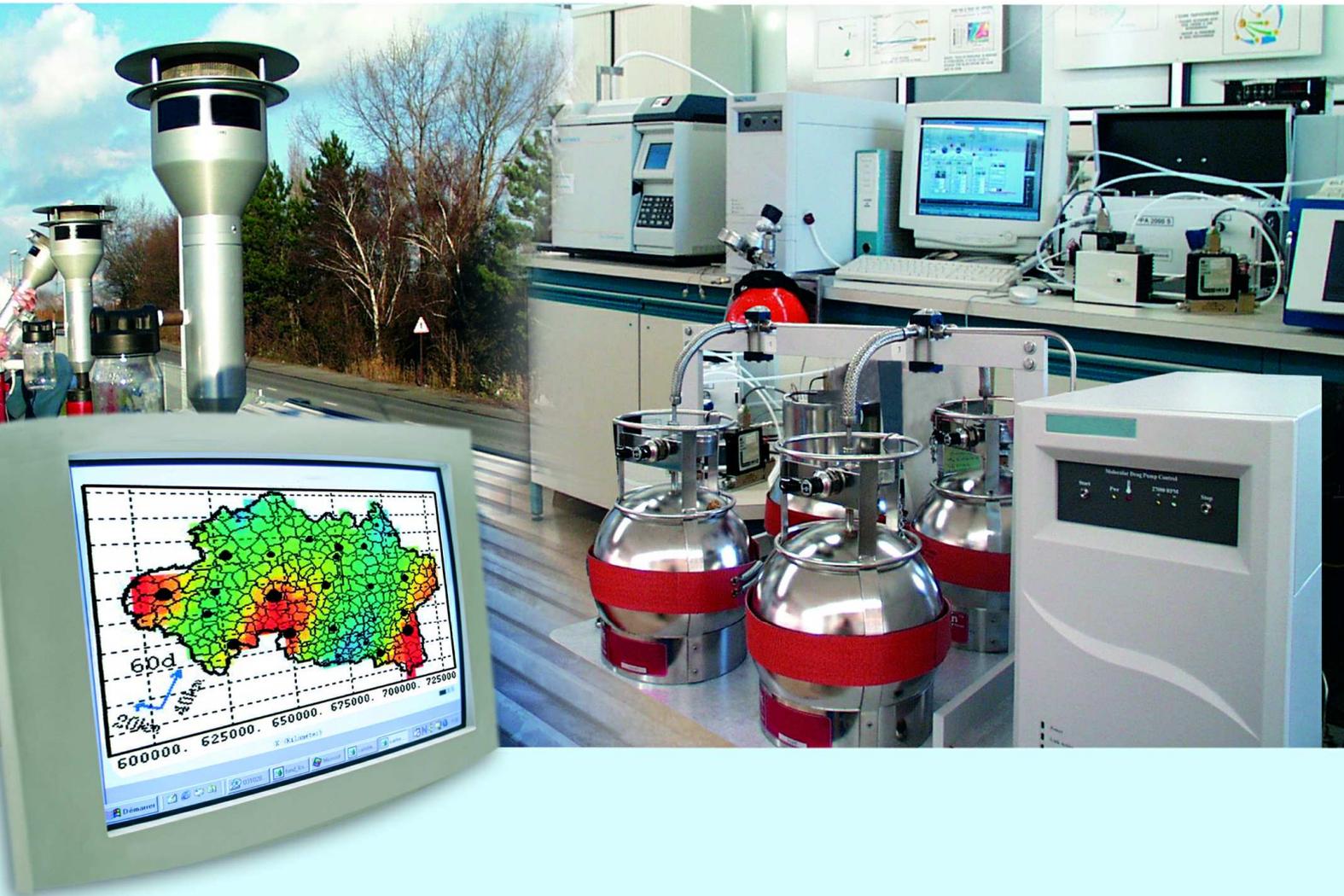




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Etudes métrologiques sur les appareils de mesure automatiques (rapport 1/4)
Version finale 2005

Correction des mesures de concentration de NO_2 et d' O_3

Novembre 2005
Convention: 05000051

Yves GODET





Ministère de l'Ecologie
et du Développement Durable

PREAMBULE

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

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

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



Ministère de l'Écologie
et du Développement Durable

Correction des mesures de concentration de NO₂ et d'O₃

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

Etudes métrologiques sur les appareils de mesure automatiques

Convention 05000051

Financée par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques (DPPR)

Novembre 2005

Personnes ayant participé à l'étude : Yves GODET

Ce document comporte 16 pages (hors couverture).

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Y. Godet	J. Poulleau	M. Ramel
Qualité	Ingénieur de l'unité Qualité de l'Air	Responsable de l'unité Qualité de l'Air	Responsable du LCSQA
Visa			

TABLE DES MATIERES

1. RESUMÉ.....	2
2. INTRODUCTION	2
3. PRÉSENTATION DE L'ÉTUDE.....	2
3.1 Examen de la formule de correction de l'ozone selon l'ISO 13964	2
3.1.1 Objectifs de l'étude:	3
3.1.2 Présentation du montage effectué	3
3.1.3 Procédure d'essai	5
3.1.4 Autres résultats de la formule de correction selon ISO 13964.....	6
3.1.5 Discussions sur l'application de la norme ISO 13964	7
4. CONCLUSIONS	9
5. LISTE DES ANNEXES	10
ANNEXE 1 MISE EN ÉVIDENCE DE L'INFLUENCE DU TEMPS DE RÉSIDENCE POUR L'OZONE.....	11
ANNEXE 2 ENSEMBLE DE RÉSULTATS DE VALIDATION DE LA FORMULE ISO 13964.....	12

1. RESUME

L'objectif de cette étude était de vérifier le bien fondé d'une correction des mesures de concentration de NO₂ et O₃ réalisées par les AASQA.

En effet, les deux normes européennes NF EN 14211 et 14625 de juillet 2005 décrivant la méthode de référence pour la mesure des concentrations en NO/NO_x et O₃, prévoient une correction des mesures pour tenir compte de la réaction entre le NO et l'O₃ dans la ligne d'échantillonnage. Cette correction s'appuie sur l'application d'une formule de calcul donnée en annexe des normes ci-dessus. Or il semble que cette formule de calcul n'ait pas fait pas l'objet de travaux de validation et les utilisateurs n'effectuent en général pas de correction, ce qui peut induire des biais au niveau de la détermination des concentrations en O₃ et NO/NO₂.

Il était proposé dans cette étude de vérifier la formule de calcul et d'étudier les paramètres influant sur les pertes d'O₃ et NO et l'augmentation de la teneur en NO₂, ceci devant permettre d'établir des recommandations sur la conception et l'utilisation des lignes d'échantillonnage et/ou les systèmes de prélèvement.

2. INTRODUCTION

Les normes européennes EN 14211 et 14625 pour la mesure des concentrations en NO/NO_x et O₃ par la méthode de référence dans l'air ambiant demandent de limiter le temps de résidence dans la ligne d'échantillonnage. Ce dernier peut être déterminé à l'aide de la formule de calcul selon l'annexe de la norme ISO 13964. Cette dernière montre que pour une augmentation du temps de résidence de 10 secondes de l'air prélevé dans les tubes précédant la cellule de mesure, les pertes en O₃ peuvent être divisées par 3, la teneur en NO₂ étant en parallèle surestimée. Les normes demandent de corriger ces biais lorsque le temps de résidence est supérieur à 5 secondes.

Aujourd'hui, à notre connaissance, cette formule de calcul ne fait pas l'objet de travaux de validation connus. D'autre part, les AASQA n'effectuent pas de correction alors que des temps de résidence importants des lignes devraient induire des biais de mesure conséquents sur la mesure de NO/NO₂ et O₃.

3. PRESENTATION DE L'ETUDE

3.1 EXAMEN DE LA FORMULE DE CORRECTION DE L'OZONE SELON L'ISO 13964

La formule de correction est la suivante :

$$[O_3]_0 = \frac{b \times [O_3]_t}{[O_3]_t - [NO]_t \times e^{(b \times k \times t)}}$$

où :

[O₃]₀ est la concentration en ozone à l'entrée de la ligne d'échantillonnage

[O₃]_t est la concentration en ozone après t secondes de temps de séjour dans la ligne d'échantillonnage

$[NO]_t$ est la concentration de NO après t secondes de temps de séjour dans la ligne d'échantillonnage

b est la différence entre $[O_3]_t$ et $[NO]_t$

k est la constante de réaction : $4,43 \times 10^{-4} \text{ nmol/mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ à 298 K

t est le temps de séjour en secondes

L'augmentation de la teneur en NO_2 est obtenue de la façon suivante :

$$\delta NO_2 = [O_3]_0 - [O_3]_t$$

3.1.1 OBJECTIFS DE L'ETUDE:

Nous nous limiterons dans cette étude aux objectifs suivants :

- Vérification expérimentale de la formule de calcul en fonction des paramètres suivants :
 - Temps de séjour,
 - Concentration d'ozone à l'entrée et à la sortie de la ligne,
 - Concentration de monoxyde d'azote à l'entrée et à la sortie de la ligne,
 - Application de la formule de calcul donnée par la norme aux lignes d'échantillonnage.
- Comparaison des deux résultats théoriques et expérimentaux obtenus.
- Etablissement des recommandations pour l'utilisation des lignes d'échantillonnage usuellement utilisées.

3.1.2 PRESENTATION DU MONTAGE EFFECTUE

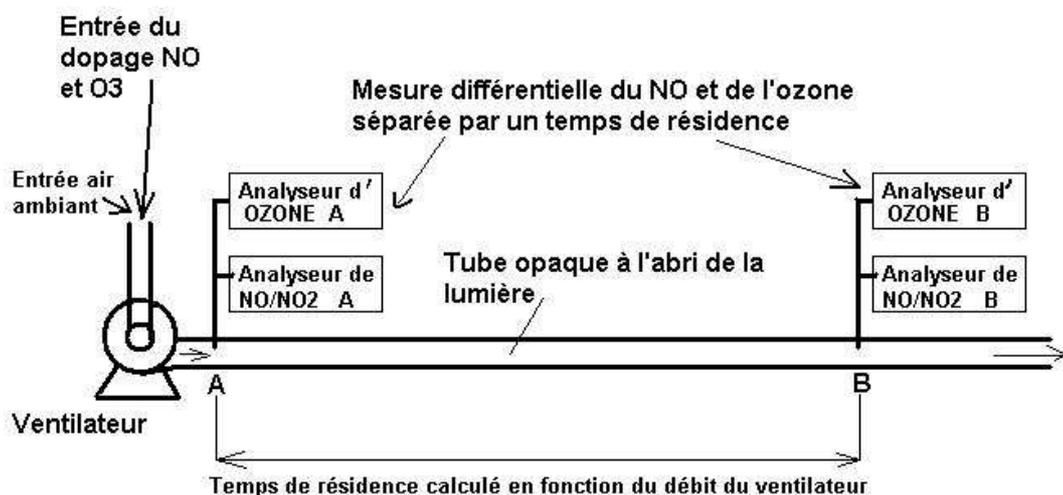
Afin de mettre en évidence l'effet du temps de résidence sur les mesures de concentrations en O_3 et NO, nous avons pratiqué des mesures différentielles réalisées à l'aide de deux séries d'appareils identiques, situées de part et d'autre d'un tube opaque correspondant à un temps de résidence fonction du débit y circulant.

L'opacité du tube avait pour but d'éviter l'influence de la lumière sur les caractéristiques des gaz à l'intérieur du tube.

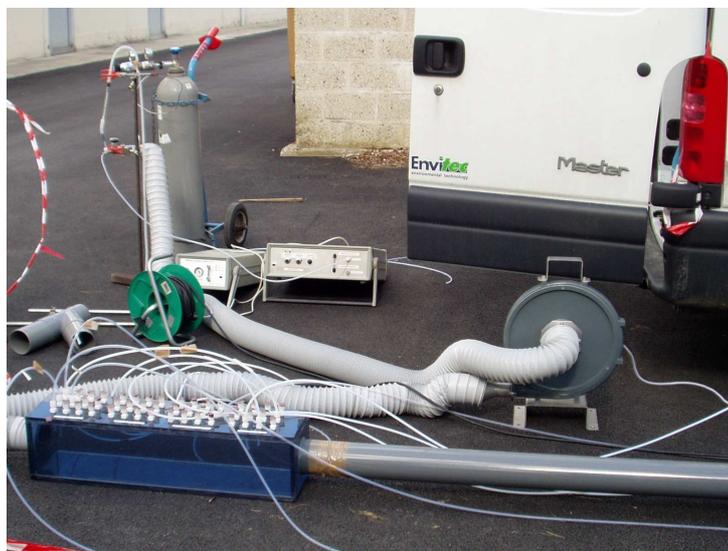
D'autre part, les mesures différentielles permettent de s'affranchir dans une certaine mesure des variations de concentration de l'air ambiant.

Le schéma de principe du montage est donné ci-après :

Banc d'essais permettant de mettre en évidence l'influence du temps de résidence dans les lignes et de valider la formule de correction de l'O₃ et du NO.



Photographie du montage mis en place pour l'étude



Une bouteille de mélange de gaz pour étalonnage en NO à haute concentration ainsi qu'un générateur d'ozone ont été utilisés afin de doper l'air ambiant en NO et en ozone. La stabilité obtenue dépend évidemment de la stabilité de tous les paramètres de l'air ambiant, ce qui n'est pas toujours le cas.

Autre photographie du montage utilisé pour étudier l'influence du temps de résidence



Le ventilateur à vitesse variable nous a permis de faire varier le temps de résidence dans le tube opaque.

3.1.3 PROCEDURE D'ESSAI

Pour mettre en évidence l'effet de la réaction entre l'O₃ et NO, nous avons donc mis en œuvre une mesure différentielle à l'aide d'appareils identiques de NO et d'ozone au point « A » et au point « B », séparés par un temps de résidence variant de 1 à 7 secondes.

Les analyseurs aux points «A » et «B» ont été permutés à plusieurs reprises afin d'annuler tout biais de mesure qui pourrait résulter d'une éventuelle différence de résultats fournis par les analyseurs utilisés.

Premier résultat

Les pertes relatives en O₃ sont élevées pour des niveaux de concentration de départ en ozone (30 ppb) et des concentrations mesurées en NO variant selon les essais de 90 à 160 ppb.

Les concentrations en NO ont été augmentées volontairement et le temps de résidence choisi au-dessus de 5 secondes. Les calculs de la concentration théorique en ozone au point « A » donnés par l'équation de la norme ISO 13964 ont fourni les résultats suivants. Ils sont à comparer aux résultats expérimentaux observés.

(NO) après 8.6 sec	(O ₃) après 8.6sec	b	t	C (O ₃) calculée « A »	C(O ₃) expérimentalement « A »	Perte relative en O ₃ %
91.04	21.17	-69.86	8.61	30.460	32.06	30.5
165.01	10.12	-154.89	8.61	19.288	21.97	47.5
144.37	16.43	-127.94	8.61	29.121	30.82	43.5

On trouvera en annexe 1 les courbes des résultats correspondant au tableau.

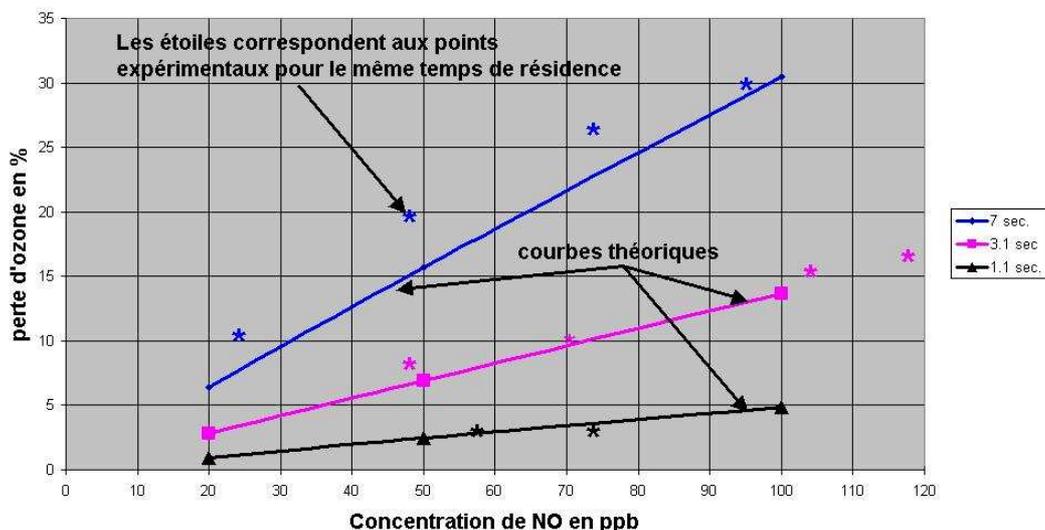
3.1.4 AUTRES RESULTATS DE LA FORMULE DE CORRECTION SELON ISO 13964

On trouvera le détail des résultats des essais en annexe 2.

Nous avons choisi des valeurs de concentration de NO et d'ozone correspondant à des configurations réalistes et trois temps de résidence: 1,1 ; 3,1 et 7 secondes. Sur les courbes théoriques données par l'équation donnée par ces normes, nous avons reporté les points expérimentaux en fonction des temps de résidence et des concentrations en NO.

Courbes théoriques pour t= 1,1 ; 3,1 et 7 secondes Et points expérimentaux

perdes en ozone en fonction de la concentration de NO
selon trois temps de résidence



Les points expérimentaux marqués d'une croix sur le graphe ci-dessus confirment la théorie selon laquelle des pertes d'ozone sont non négligeables dans les lignes d'échantillonnage dès lors que nous sommes en présence de NO.

Plus le temps de résidence est élevé, plus les pertes relatives d'ozone seront élevées.

Ci-après moyenne des résultats expérimentaux comparés aux résultats théoriques

NO après 7 sec. expér.	O ₃ après 7 sec expér.	b	t	C (O ₃) calculée initiale	C(O ₃) expér. initiale	C (NO) calculée initiale	C (NO) expér. initiale	Pertes relatives en ozone %
94.4	31.7	-62.6	7	43.3	44.7	105.9	107.8	29
73.9	49.8	-24.1	7	63.9	66.5	88.0	90.8	25.1
45.3	91.1	47.8	7	109.7	114.6	61.9	65.7	18.8
22.5	101.6	79.0	7	110.3	113.3	31.3	33.7	10.4
71.4	37.4	-34.1	3.1	41.3	41.4	75.4	75.6	9.7
45.5	83.2	37.7	3.1	88.9	90.3	51.2	52.9	7.9
118.3	26.1	-92.2	3.1	30.8	30.8	123.0	122.1	15.2
103.8	36.1	-67.8	3.1	41.7	42.2	109.5	109.8	14.6
74.4	40.0	-34.4	1.1	41.6	41.3	76.0	75.5	3.2
58.0	75.3	17.3	1.1	77.5	77.9	60.3	61.5	3.4

3.1.5 DISCUSSIONS SUR L'APPLICATION DE LA NORME ISO 13964

A quelques écarts près, l'équation utilisant la constante de réaction: $k : 4,43 \times 10^{-4}$ nmol/mol⁻¹s⁻¹ à 298 K semble être applicable à nos conditions d'expérimentation.

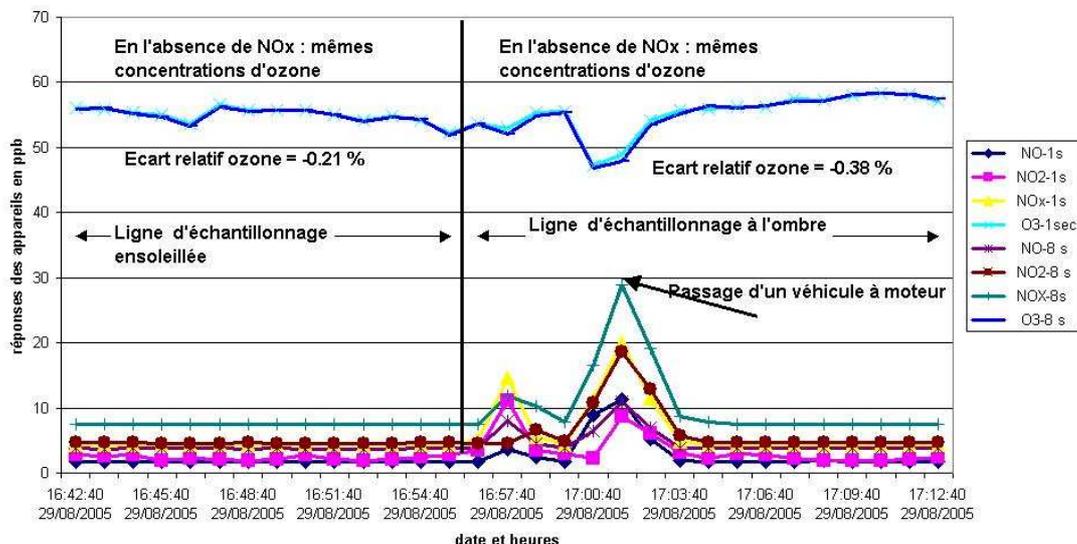
Les écarts observés entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées peuvent provenir :

- Des quelques variations de débits,
- De variations de la température : essais faits en extérieur avec une influence possible du soleil
- De la présence d'éventuels « COV » présents dans l'air ambiant et capable de perturber les cinétiques de réaction
- De la difficulté de mesurer exactement le temps de résidence.

Les pertes relatives en ozone dans la ligne d'échantillonnage sont bien liées au temps de résidence et aux concentrations en NO. L'expérimentation effectuée montre que les pertes en ozone peuvent atteindre jusqu'à 30 % pour un temps de résidence différentiel de 7 secondes (voir les graphes)

Le graphe ci-dessous montre qu'en l'absence de NO, les pertes d'ozone dans la ligne cessent, le temps de résidence comme l'influence de l'ensoleillement ne changent rien.

**Influence de l'ensoleillement
comparaison de lignes d'échantillonnage 1 sec et 8 sec**



En annexe 1 est présenté un tracé des réponses de trois autres essais successifs avec trois concentrations différentes de NO et d'ozone. Nous constatons une diminution systématique de la concentration en ozone au point B comparativement au point A séparés de 7.6 secondes.

L'observation des pertes en ozone est bien reproductible. Il n'en est pas de même du NO dans la ligne, pour des raisons que nous n'avons pas élucidées : présence constante d'interférents et de COV et réaction $\text{NO} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{NO}_2$.

4. CONCLUSIONS

Concernant l'application de l'ISO 13964 – Annexe B, les essais exploratoires effectués à l'INERIS sur l'effet de la réaction de l'ozone ambiant au contact du monoxyde d'azote ambiant (NO) dans une ligne d'échantillonnage, montrent que la formule de correction proposée par la norme doit s'appliquer. Son bien fondé a été vérifié aux trois temps de résidence différents : 1,1 ; 3,1 et 7 secondes, et des concentrations couvrant des concentrations réalistes en ozone et en NO de l'air ambiant.

A chaque essai, la correction proposée par la formule est proche de l'observation expérimentale. Les faibles écarts résiduels observés entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées peuvent provenir des quelques variations de débits, de variations de la température et de la présence d'éventuels « COV » capable de perturber les cinétiques de réaction.

Les pertes d'ozone peuvent atteindre jusqu'à 30 % dans la ligne d'échantillonnage.

Quelques solutions possibles s'imposent pour remédier à ces pertes de concentrations dans les lignes :

- Une première solution consiste à diminuer la section de la ligne d'échantillonnage pour avoir un temps de résidence dans la ligne < à 5 secondes. Cette section ne peut cependant être trop réduite sous peine d'avoir des pertes de charge rédhibitoires.

Pour ne pas être gêné par la perte de charge, un collecteur de prélèvement peut être utilisé. Dans ce cas, le temps de résidence est d'environ 1 seconde. Ce système est bien entendu plus onéreux qu'une ligne simple.

- Effectuer la correction de la concentration en ozone et en NO selon l'équation donnée dans la norme. Dans ce cas il est nécessaire de connaître la concentration de l'ozone, du monoxyde d'azote et du temps de résidence.
- Il est aussi possible d'utiliser une même ligne pour deux analyseurs en parallèles : ex. NO_x et O₃ pour diminuer le temps de résidence.

Cette configuration a déjà été testée avec succès lors de l'intercomparaison des moyens mobiles en 2005.

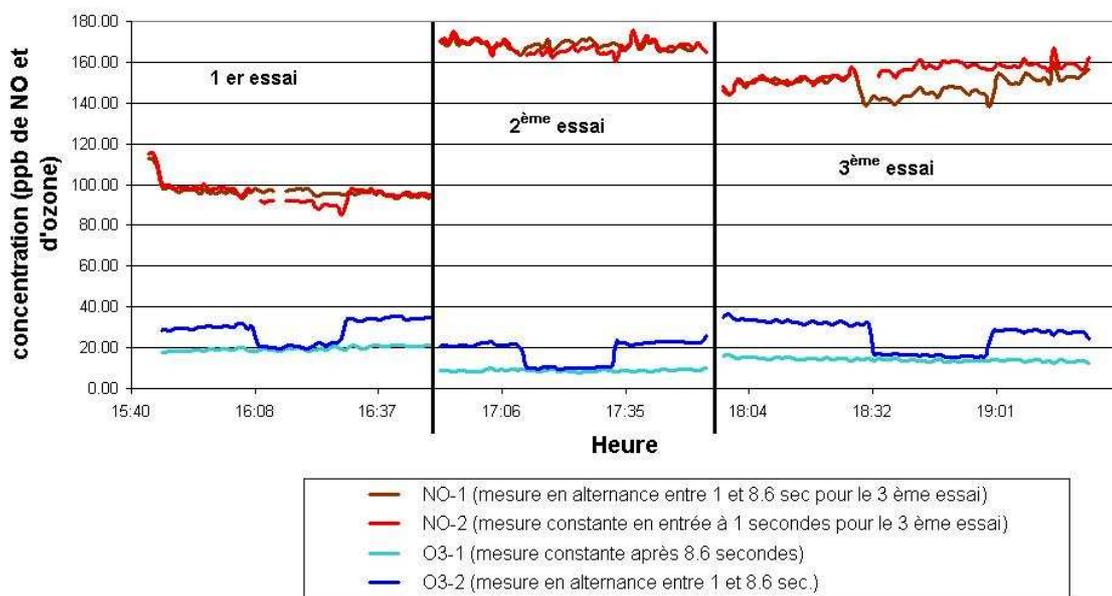
5. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Mise en évidence de l'influence du temps de résidence pour l'ozone	1
Annexe 2	Ensemble des résultats de validation de la formule ISO 13964	1
Annexe 3	Fiche projet	4

ANNEXE 1

MISE EN EVIDENCE DE L'INFLUENCE DU TEMPS DE RESIDENCE POUR L'OZONE

**Mise en évidence de l'influence du temps de résidence pour une différence
entre 1 et 8,6 secondes**



ANNEXE 2

ENSEMBLE DE RESULTATS DE VALIDATION DE LA FORMULE ISO 13964

n d'ozone après un temps de résidence donnée expérimental en ppb	n en NO après un temps de résidence donnée expérimental en ppb	b= C _{O3} -C _{NO}	différence du temps de résidence en sec	Concentration n d'ozone donnée par le calcul en ppb	concentration n d'ozone initiale donnée expérimental en ppb	Concentration n de NO donnée par le calcul en ppb	concentration n en NO initiale donnée expérimental en ppb	perte O3 %
Lectures après la ligne	Lectures après la ligne	C(Ozone- NO)		lect initiales calculées K=0.000443	lect initiales mesurées	lect initiales calculées	lect initiales mesurées	
31.94	94.21	-62.27	7	43.50	44.61	105.77	106.7	26.57
31.72	94.22	-62.5	7	43.19	44.31	105.69	107.21	26.56
30.86	94.72	-63.86	7	42.07	43.26	105.93	107.85	26.65
31.64	94.66	-63.02	7	43.14	44.32	106.16	107.41	26.66
31.5	94.35	-62.85	7	42.91	44.6	105.76	107.76	26.58
32.02	94.37	-62.35	7	43.63	44.68	105.98	108.42	26.61
31.78	94.36	-62.58	7	43.30	44.95	105.88	108.45	26.60
32.51	94.16	-61.65	7	44.28	47.18	105.93	108.25	26.58
31.7	94.4	-62.6	7.0	43.3	44.7	105.9	107.8	26.6
50.33	73.42	-23.09	7	64.50	67.24	87.59	90.93	21.97
51.2	72.94	-21.74	7	65.53	68.1	87.27	90.36	21.87
49.13	73.58	-24.45	7	62.97	65.3	87.42	90.77	21.97
49.02	74.56	-25.54	7	63.03	65.56	88.57	91.3	22.23
49.75	74.28	-24.53	7	63.93	66.33	88.46	90.54	22.18
49.75	74.29	-24.54	7	63.93	66.17	88.47	90.96	22.18
49.42	74.23	-24.81	7	63.49	66.87	88.30	90.86	22.16
49.8	73.9	-24.1	7.0	63.9	66.5	88.0	90.8	22.1
92.66	45.3	47.26	7	109.06	113.64	61.80	65.32	15.13
93.21	45.3	47.91	7	109.85	115.06	61.94	65.34	15.14
93.13	45.32	47.81	7	109.76	114.56	61.95	65.35	15.15
92.58	45.33	47.25	7	109.10	114.46	61.85	66.16	15.14
94.16	45.29	48.87	7	110.99	115.45	62.12	66.32	15.16
93.1	45.3	47.8	7.0	109.7	114.6	61.9	65.7	15.1
102.72	22.78	79.94	7	111.67	114.78	31.73	33.38	8.02
101.37	22.31	79.06	7	109.99	113.34	30.93	33.37	7.84
102.11	22.34	79.77	7	110.82	113.54	31.05	33.41	7.86
101.97	22.32	79.65	7	110.66	113.68	31.01	33.41	7.85
101.47	22.31	79.16	7	110.10	113.08	30.94	33.72	7.84
100.52	22.66	77.86	7	109.20	111.95	31.34	34.38	7.95
100.83	23.12	77.71	7	109.73	112.87	32.02	34.11	8.11
101.6	22.5	79.0	7.0	110.3	113.3	31.3	33.7	7.9
37.46	71.26	-33.8	3.1	41.42	41.29	75.22	75.29	9.96
37.79	71.09	-33.3	3.1	41.78	41.95	75.08	75.18	9.54
37.97	70.46	-32.49	3.1	41.94	42.32	74.43	75.11	9.46
37.4	71.6	-34.2	3.1	41.37	40.93	75.57	75.41	9.61
37.02	72.21	-35.19	3.1	40.99	41.21	76.18	76.32	9.88
36.29	71.46	-35.17	3.1	40.14	39.95	75.31	76.17	9.88
36.88	72.27	-35.59	3.1	40.61	40.91	76.20	75.36	9.69
37.45	71.26	-33.81	3.1	41.41	41.21	75.22	75.3	9.56
38	71.29	-33.29	3.1	42.02	42.05	75.31	75.81	9.57
37.79	71.46	-33.67	3.1	41.80	42.07	75.47	76.33	9.59
37.4	71.4	-34.1	3.1	41.3	41.4	75.4	75.6	9.6
84.54	45.27	39.27	3.1	90.31	91.6	51.04	53.34	6.39
84.01	45.3	38.71	3.1	89.74	90.97	51.03	52.58	6.39
83.29	45.27	38.02	3.1	88.97	89.98	50.95	52.65	6.38
83.49	45.33	38.16	3.1	89.19	90.43	51.03	52.87	6.39
82.28	45.67	36.61	3.1	87.94	89.11	51.33	52.66	6.43
81.7	46.24	35.46	3.1	87.39	88.92	51.93	53.35	6.51
83.25	45.3	37.95	3.1	88.93	90.66	50.98	52.53	6.39
84.24	45.27	38.97	3.1	89.99	91.45	51.02	52.34	6.39
82.77	45.29	37.48	3.1	88.41	89.94	50.93	53.02	6.38
82.13	46.14	35.99	3.1	87.84	89.42	51.85	53.35	6.50
83.86	45.26	38.6	3.1	89.58	91.24	50.98	53.19	6.38
83.2	45.5	37.7	3.1	89.9	90.3	51.2	52.9	6.4
25.82	118.23	-92.41	3.1	30.47	30.22	122.88	122.06	15.25
25.26	120.11	-94.85	3.1	29.88	29.64	124.73	123.57	15.47
26.83	119.45	-92.62	3.1	31.72	32.2	124.34	122.54	15.40
26.47	117.08	-90.61	3.1	31.18	31.09	121.79	120.25	15.12
26.07	117.2	-91.13	3.1	30.72	30.5	121.85	121.75	15.13
26	117.97	-91.97	3.1	30.67	30.68	122.64	122.2	15.22
26.25	117.79	-91.54	3.1	30.96	31.14	122.50	122.22	15.20
26.1	118.3	-92.2	3.1	30.8	30.8	123.0	122.1	15.3
36.09	103.8	-67.71	3.1	41.78	42.22	109.49	109.26	13.61
35.98	103.75	-67.77	3.1	41.65	42.29	109.42	109.62	13.61
35.26	104.2	-68.94	3.1	40.84	41.18	109.78	110.25	13.65
36.19	104.17	-67.98	3.1	41.91	42.15	109.89	110.4	13.66
36.67	103.26	-66.59	3.1	42.42	43.08	109.01	109.28	13.55
36.06	103.8	-67.74	3.1	41.74	42.33	109.48	109.77	13.61
36.15	103.84	-67.69	3.1	41.85	42.15	109.54	109.91	13.62
36.1	103.8	-67.8	3.1	41.7	42.2	109.5	109.8	13.6
40.44	74.28	-33.84	1.14	42.00	41.54	75.84	75.33	3.72
40.22	74.24	-34.02	1.14	41.77	41.57	75.79	75.29	3.72
39.73	74.25	-34.52	1.14	41.26	41	75.78	76.09	3.72
40.32	74.25	-33.93	1.14	41.88	41.77	75.81	75.01	3.72
39.4	75.05	-35.65	1.14	40.94	40.86	76.59	75.69	3.76
40.0	74.4	-34.4	1.1	41.6	41.3	76.0	75.5	3.7
76.39	57.29	19.1	1.14	78.68	78.31	59.58	60.87	2.91
75.15	57.52	17.63	1.14	77.41	77.96	59.78	61.68	2.92
74.66	58.3	16.36	1.14	76.93	77.48	60.57	61.87	2.96
73.77	58.36	15.41	1.14	76.02	76.21	60.61	61.85	2.96
75.67	58.71	16.96	1.14	77.99	78.46	61.03	61.71	2.98
75.97	57.79	18.18	1.14	78.26	78.93	60.08	60.99	2.93
75.3	58.0	17.3	1.1	77.5	77.9	60.3	61.5	2.9

ANNEXE 3 FICHE PROJET

THEME : MESURES DES POLLUANTS REGLEMENTES - APPAREILS DE MESURE AUTOMATIQUE

ETUDES METROLOGIQUES SUR LES APPAREILS DE MESURE AUTOMATIQUES

CONTEXTE ET OBJECTIFS

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

Il s'agit d'aider les AASQA à choisir des matériels adaptés à leurs besoins, à optimiser l'assurance qualité de ces appareils, et à préparer la mise en application des futures normes européennes de mesure, notamment pour la mesure de O₃ et NO_x.

Plusieurs axes de travail sont proposés :

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

Les essais visant à déterminer l'influence de l'humidité sur la mesure d'ozone qui ont été réalisés en 2004 ont montré que la sensibilité à l'humidité était liée, pour certains appareils, à l'état du scrubber.

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

- **Correction des mesures de concentration de NO₂ et O₃ :**

Les normes de référence EN 14211 et 14625 pour la mesure des concentrations en NO/NO_x et O₃ prévoient une correction des mesures pour tenir compte de la réaction entre le NO et l'O₃ dans la ligne d'échantillonnage. Cette correction est basée sur l'application d'une formule de calcul, dont l'origine et la validité reste inconnue.

Il est donc proposé de vérifier la formule de calcul et d'étudier les paramètres influents sur les pertes d'O₃ et l'augmentation de la teneur en NO₂. Ceci devrait permettre d'établir des recommandations sur la conception des lignes d'échantillonnage.

- **Proposition d'harmonisation des contrôles d'analyseurs (étude 2004-2005) :**

Au cours de leur "vie", les analyseurs subissent un certain nombre de contrôles : lors de la fabrication, le cas échéant lors d'une évaluation de l'appareil par un laboratoire, à réception par l'utilisateur, et dans le cadre de la maintenance préventive effectuée par l'utilisateur.

L'objectif de l'étude est de recenser les différents contrôles effectués du fabricant à l'utilisateur, afin de rendre compte des différentes pratiques et de faire partager le retour d'expérience en terme d'impact sur la qualité de la mesure de ces contrôles ; il sera ainsi possible de proposer des voies d'optimisation de l'organisation et de l'étendue de ces contrôles en ce qui concerne les moyens à mettre en œuvre, et l'impact sur le maintien des caractéristiques de performance des appareils qui doivent être et rester conformes aux prescriptions normatives et réglementaires.

- **Certification française des instruments de mesure :**

Le système de certification française des appareils de mesures environnementales a été mis en place en 2003, dans l'attente de la future certification européenne. Il est important que le règlement de la marque NFIE "Instrumentation pour l'Environnement" évolue parallèlement aux travaux de normalisation du groupe de travail européen CEN/TC264/WG22 "certification" pour que le système français soit reconnu à l'échelon européen, que les exigences soient conformes à celles demandées dans les normes décrivant les méthodes de mesure, et que la marque offre une garantie de performance des appareils certifiés pour les utilisateurs.

TRAVAUX PROPOSES POUR 2005

- **Influence de l'humidité sur la mesure d'ozone**

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

L'étude a pour objectif d'évaluer l'évolution de la sensibilité des analyseurs à l'humidité en fonction du vieillissement du scrubber. Ceci permettra aux utilisateurs d'estimer si une correction des écarts de réponse éventuels est nécessaire, et de donner des recommandations en terme de fréquence avec laquelle les scrubbers doivent être changés pour respecter le critère de sensibilité à l'humidité donné dans la norme EN 14625 (sensibilité < 10 ppb à 80 % d'humidité relative).

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

Les essais seront réalisés en deux étapes : une première série d'essais sera réalisée au cours du dernier trimestre 2005, avec des scrubbers de 6 mois (changés entre mars et avril), puis une seconde série d'essais sera effectuée, en 2006, sur des scrubbers de 3 mois ou de 12 mois, en fonction des premiers résultats obtenus. ,

Collaborations : AASQA

- **Correction des mesures de concentration de NO₂ et O₃**

La formule de calcul donnée dans les normes EN 14211 et EN 14625 (formule issue de la norme ISO 13964) pour tenir compte de la réaction entre O₃ et NO dans la ligne d'échantillonnage, montre que pour une augmentation du temps de séjour de l'air prélevé dans les canalisations précédant la cellule de mesure de 2 à 10 secondes, les pertes en O₃ peuvent être multipliées par 3, la teneur en NO₂ étant en parallèle surestimée.

La correction à appliquer dépend des concentrations respectives en O₃ et NO, et du temps de séjour de l'air prélevé dans la ligne d'échantillonnage :

Calcul de la concentration en ozone "réelle"

$$[O_3]_0 = \frac{b \times [O_3]_t}{[O_3]_t - [NO]_t \times e^{(b \times k \times t)}}$$

où :

$[O_3]_0$: concentration en O₃ à l'entrée de la ligne d'échantillonnage

$[O_3]_t$: concentration en O₃ après t secondes de temps de séjour dans la ligne d'échantillonnage

$[NO]_t$: a concentration de NO après t secondes de temps de séjour dans la ligne d'échantillonnage

b: différence entre $[O_3]_t$ et $[NO]_t$

k: constante de réaction : $4,43 \times 10^{-4}$ nmol/mol⁻¹s⁻¹ à 298 K

t: temps de séjour en secondes

L'augmentation de la teneur en NO₂ est obtenue de la façon suivante :

$$\delta NO_2 = [O_3]_0 - [O_3]_t$$

Aujourd'hui, cette formule de calcul ne fait pas l'objet de travaux de validation connus et les AASQA n'effectuent pas de correction systématique.

Il est donc proposé de :

- réaliser une étude bibliographique de la cinétique chimique du NO/O₃ ainsi que de la réaction inverse NO₂/O₂
- vérifier la formule de calcul et étudier les paramètres influents (ratio NO/O₃, temps de séjour, température, matériau de la ligne d'échantillonnage...), en mettant en œuvre des essais par génération de mélanges NO/O₃ et comparaison de la réponse de 2 analyseurs, l'un servant de référence,

l'autre étant précédé d'une ligne d'échantillonnage ayant différentes configurations

- calculer les biais de mesure réalisés dans les AASQA compte tenu de la configuration des lignes d'échantillonnage,
- **établir des recommandations** pour la conception des lignes d'échantillonnage

- **Harmonisation des contrôles d'analyseurs**

Une enquête a été menée en 2004 auprès des AASQA afin de faire le point sur les contrôles que les associations effectuent à réception d'analyseur neuf, en retour de réparation et en maintenance préventive.

Une enquête concernant les contrôles effectués par les fabricants a été menée en parallèle.

En 2005 il est prévu de poursuivre la collecte des informations auprès d'organismes de surveillance de la qualité de l'air des pays voisins et de procéder à une synthèse de l'ensemble des données.

L'analyse des données permettra de rendre compte des différentes pratiques au sein des réseaux, de faire partager le retour d'expérience en terme d'impact sur la qualité de la mesure de ces contrôles, et en terme de moyens à mettre en œuvre. La finalité est de proposer des voies d'optimisation de l'organisation des contrôles (qui fait quoi) pour limiter les coûts d'exploitation et les redondances, en assurant la conformité aux exigences normatives et réglementaires.

Collaborations : AASQA, EMD, LNE, ADEME, fabricants d'appareils

- **Evolution de la certification des instruments de mesure dans l'environnement**

La certification mise en place au niveau français en 2003 en collaboration avec le LNE et l'AFNOR, permet à la France de disposer de son référentiel à l'instar de l'Allemagne et de la Grande-Bretagne, et ainsi de faire valoir son expérience dans le domaine.

Le règlement de certification et les essais à mettre en œuvre doivent cependant évoluer pour anticiper la future certification européenne, qui sera basée sur les référentiels en cours d'élaboration au sein du groupe de normalisation européenne CEN/TC 264/WG22.

Collaborations : LNE

DUREE DES TRAVAUX

Il s'agit d'un programme permanent du LCSQA consacré aux appareils automatiques de surveillance des polluants gazeux réglementés.