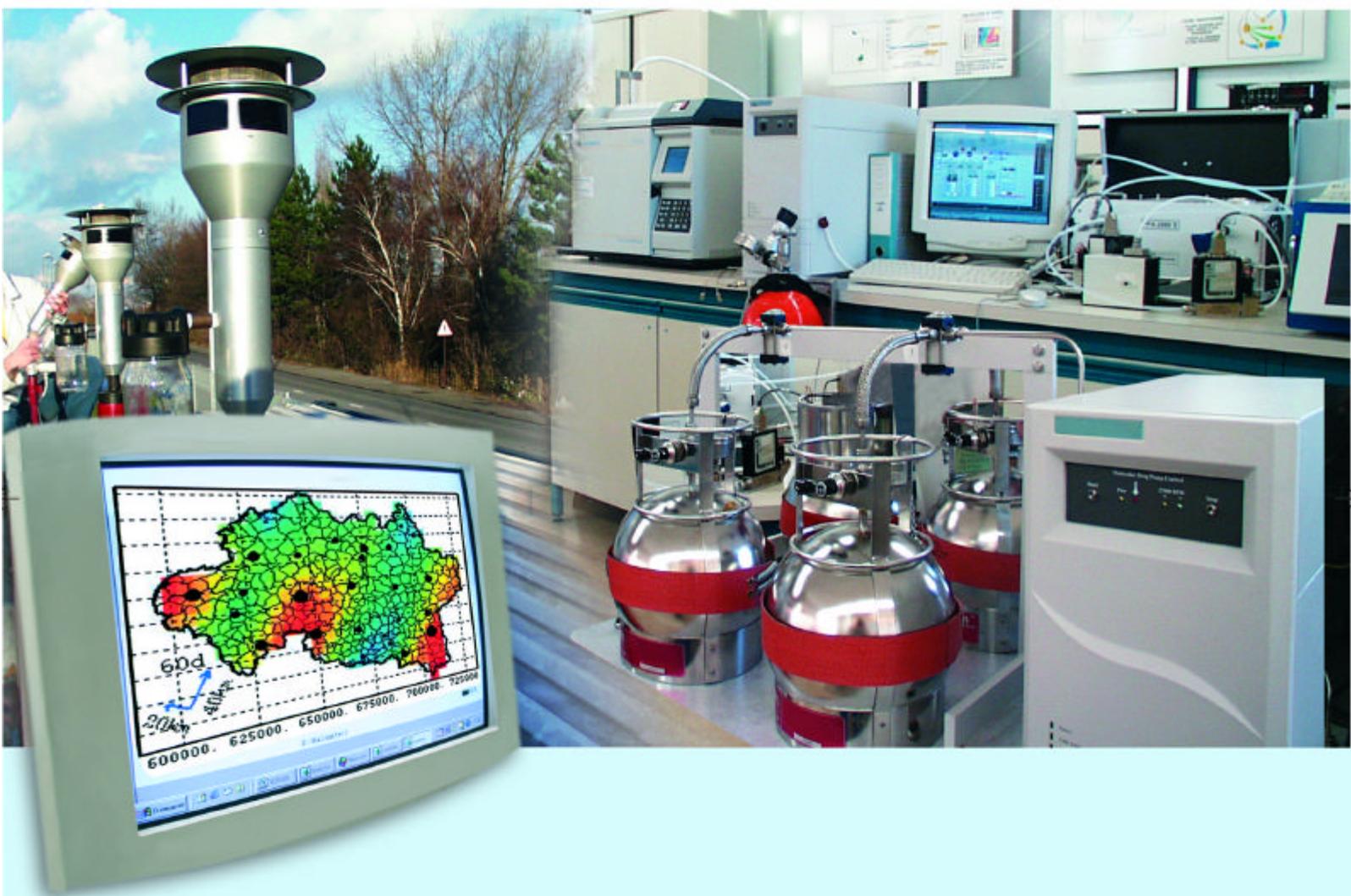




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Etude n°3 - Travaux d'évaluation d'instruments

(Rapport 1/8)

Réponse des analyseurs d'oxydes d'azote aux régimes transitoires

Novembre 2004

Convention : 04000087

Yves GODET





Réponse des analyseurs d'oxydes d'azote aux régimes transitoires

NOVEMBRE 2004

Y. GODET

Ce document comporte 15 pages (hors couverture).

| | Rédaction | Vérification | Approbation |
|----------------|---|---|------------------------------|
| NOM | Yves GODET | R. Perret | Martine Ramel |
| Qualité | Qualité de l'air Direction des Risques Chroniques | Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques | Coordination LCSQA INERIS |
| Visa | | | |

TABLE DES MATIERES

| | |
|---|-----------|
| 1. RÉSUMÉ..... | 2 |
| 2. INTRODUCTION | 2 |
| 2.1 Présentation du problème..... | 2 |
| 2.2 Rappel du principe de la mesure du NO/NO ₂ par chimiluminescence..... | 3 |
| 2.3 Fonctionnement des analyseurs automatiques en mode cyclique | 3 |
| 2.4 Particularités des modèles d’analyseurs de NO ₂ en mode cyclique évalués à l’ineris..... | 6 |
| 3. CONCLUSION | 9 |
| 4. COLLABORATIONS..... | 10 |
| 5. LISTE DES ANNEXES..... | 11 |
| 6. ANNEXE N°1..... | 12 |
| 7. ANNEXE N°2..... | 14 |
| 8. ANNEXE N°3..... | 15 |

1. RESUME

Dans le cadre des études du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air pour le MEDD, l'ADEME et les AASQA, quatre modèles d'analyseurs d'oxydes d'azote ont été évalués en 2002, selon le projet de normes européennes en cours d'enquête : prEN 14211 pour le NO/NO₂.

Les analyseurs par chimiluminescence commercialisés effectuent **des mesures cycliques et décalées** dans le temps entre NO_x et le NO. Ces décalages peuvent conduire à des calculs instantanés de la concentrations en NO₂ aberrants voire négatifs.

Les constructeurs ont été amenés à mettre en place différentes techniques pour pallier à cet artefact notamment pour les appareils devant être utilisés en site de proximité.

Dans cette note, nous faisons le point sur les possibles déviations de réponse en NO₂ observées par certaines AASQA, sur les valeurs instantanées, notamment lorsque les niveaux de concentrations observées varient très rapidement. Nous indiquons les solutions qui ont été apportées par les constructeurs pour répondre à ce problème, ainsi que les résultats d'une comparaison de trois appareils différents effectuée sur 8 jours.

2. INTRODUCTION

2.1 PRESENTATION DU PROBLEME

Pour des raisons économiques et techniques, les constructeurs d'analyseurs de NO₂ par chimiluminescence ont abandonné les modèles avec doubles chambres, doubles et/ou simples détecteurs. Ces derniers étaient moins compétitifs et techniquement moins performants à cause des dérives différentes d'une chambre par rapport à l'autre ou d'un détecteur par rapport à l'autre.

C'est la raison pour laquelle, les appareils actuellement commercialisés, mesurent le NO₂ avec une même chambre et un même détecteur par commutation cyclique entre les canaux NO_x et NO.

Il reste que les deux échantillons «NO_x» et «NO» sont prélevés successivement à des intervalles de quelques secondes, et que durant ces différences de temps, pendant lesquelles les concentrations de NO_x ou de NO dans l'échantillon gazeux peuvent avoir évolué. On observe alors soit une surestimation du NO₂, soit une sous estimation du NO₂ avec apparition éventuellement de valeurs négatives du NO₂.

Ce problème est bien connu des constructeurs et peut conduire à des écarts de réponses moyennes principalement observés sur des «sites de proximité» où les niveaux de concentration en NO et en NO_x varient assez rapidement par rapport à la durée du cycle interne de l'appareil.

2.2 RAPPEL DU PRINCIPE DE LA MESURE DU NO/NO₂ PAR CHIMILUMINESCENCE

Le principe d'analyse du NO/NO₂ est la chimiluminescence.

Le monoxyde d'azote NO réagit avec l'ozone en excès, selon la réaction :



* à l'état excité

C'est la radiation de chimiluminescence qui est détectée, dont l'intensité est proportionnelle à la quantité de monoxyde d'azote dans l'air prélevé. Cette dernière est sélectionnée par un filtre optique et est convertie en signal électrique par un photomultiplicateur.

2.3 FONCTIONNEMENT DES ANALYSEURS AUTOMATIQUES EN MODE CYCLIQUE

A partir du principe de base décrit précédemment, un fonctionnement cyclique permet d'accéder à deux modes de fonctionnement : le mode NO_x et le mode NO.

Dans un premier temps, l'appareil mesure la concentration en mode NO_x (NO+ NO₂).

Le NO₂ doit être tout d'abord converti en NO avant de pouvoir être mesuré. Ceci est réalisé par un convertisseur au molybdène (ou autres substances) chauffé à 325°C environ. L'échantillon arrive dans la chambre de réaction, avec le NO initial et réagit avec l'ozone. Ceci représente la concentration en NO_x.

Dans un deuxième temps, en mode NO, l'appareil mesure la concentration uniquement en NO de l'échantillon sans passer par le convertisseur.

Dans une troisième étape, un calcul est effectué pour déterminer la concentration en NO₂.

Cette dernière est déterminée en retranchant le signal obtenu en mode NO du signal obtenu en mode NO_x. Cette mesure par différence correspond au principe du **mode cyclique** avec un seul détecteur et un seul photomultiplicateur. Ce mode de mesure par différence est effectué sur deux échantillons espacés dans le temps d'environ 5 à 10 secondes selon les modèles, et c'est à ce niveau que certaines déviations de la mesure peuvent apparaître, notamment si le mode de moyennage de l'appareil ne prend pas en compte les valeurs négatives du NO₂.

Exemple :

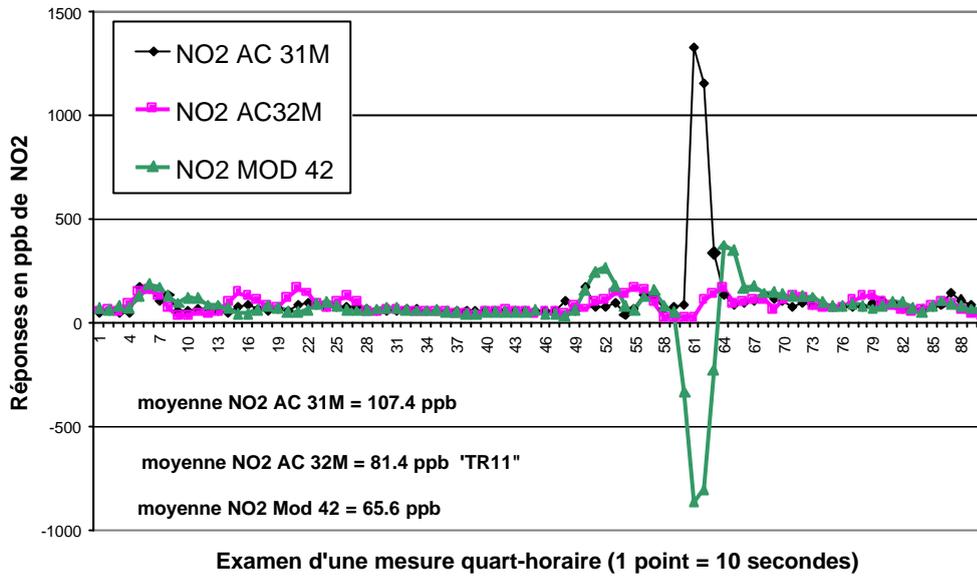
Dans le cas de variations rapides du niveau de concentration par rapport au temps de cycle de mesure du NO et du NO_x, les deux échantillons analysés en NO puis en NO_x peuvent avoir dérivé durant la durée du cycle et être différents relativement l'un par rapport à l'autre.

D'où une sous-estimation ou une surestimation du NO₂ obtenue par différence selon que les niveaux de concentration en NO_x et en NO sont dans une phase évolutive croissante ou décroissante.

Voici ci-après un exemple typique de dysfonctionnement observé sur les mesures instantanées, comparatives, données par trois modèles d'analyseurs actuellement utilisés en réseau et durant le déroulement d'une mesure quart-horaire (informations AIRPARIF).

Comparaison des réponses en NO₂ de trois analyseurs cycliques

en site de proximité

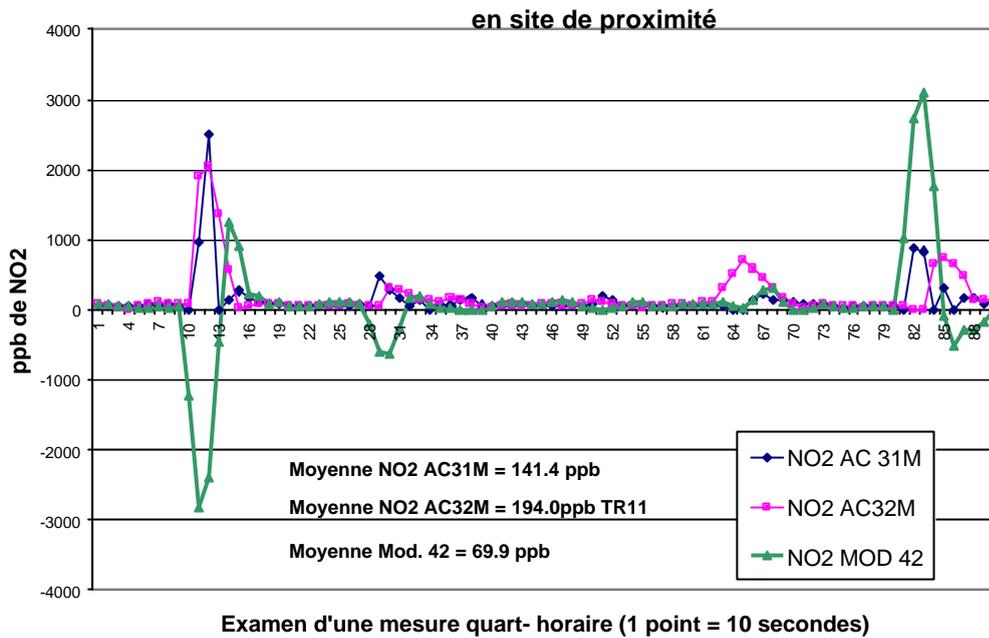


Nous constatons que durant toute la période d'une mesure quart horaire (90 mesures individuelles toutes les dix secondes) les trois analyseurs suivants : AC31M, l'AC32M de chez Environnement SA, et le modèle 42 de chez ThermoEnvironnemental donnent trois résultats très différents.

Durant toute la durée de 15 minutes présentée ci-dessus la moyenne fournie par chaque appareil est de : 107.4 ; 81.4 ; et 65.6 ppb. La valeur vraie n'étant pas connue.

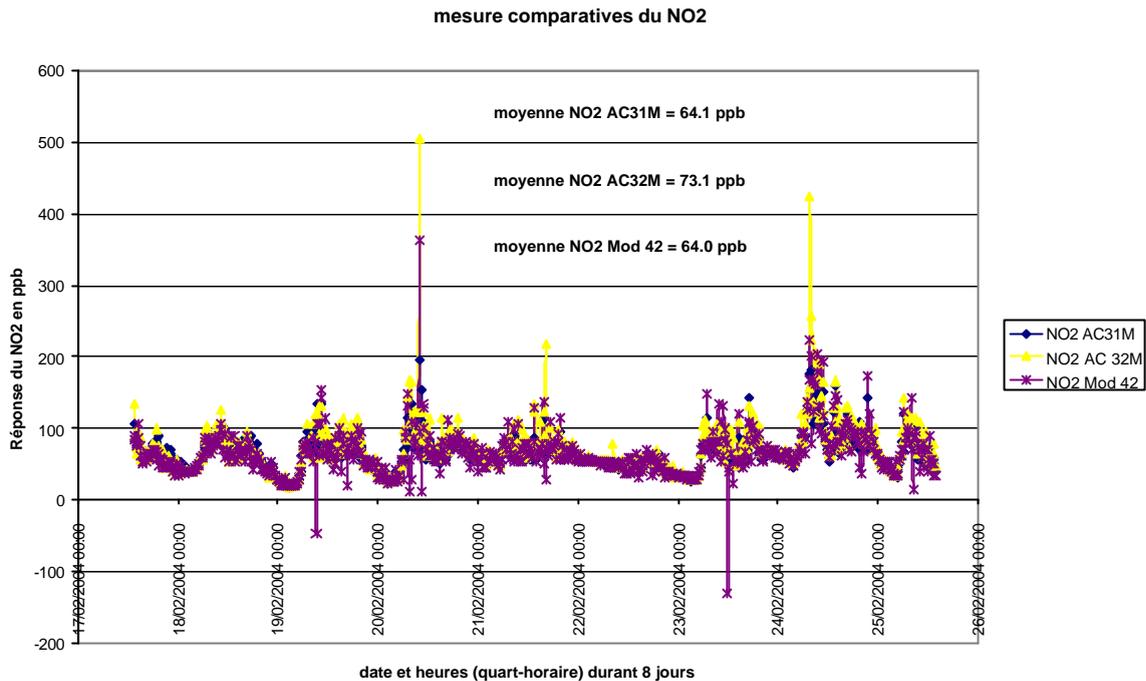
Voici ci-après encore un autre graphique montrant le comportement de ces trois analyseurs de NO₂ utilisés en site de proximité durant un autre quart d'heure. Ce graphe représente les réponses des trois appareils toutes les dix secondes durant une mesure quart-horaire, soit 90 mesures individuelles.

Réponses de trois analyseurs de NO2



Durant toute la durée de 15 minutes présentée ci-dessus la moyenne fournie par chaque appareil est de : 141.4 ; 194.0 ; et 69.9 ppb. La valeur vraie n'étant toujours pas connue. (Source des informations : AIRPARIF)

Compte tenu de ces résultats très différents entre les 3 appareils AC31M, AC32M, Modèle 42 les plus utilisés dans les réseaux il a été effectué cette même comparaison sur une beaucoup plus longue période.



Le graphique ci-dessus montre le comportement de ces trois analyseurs de NO₂ utilisés en site de proximité en 2004 fonctionnant en mesures quart-horaire **durant 8 jours**.

Durant toute la durée de 8 jours la moyenne fournie par chaque appareil est de : 64.1 ppb pour l'AC31M ; 73.1 ppb pour l'AC32M ; et 64.0 ppb pour le Modèle 42.

Nous constatons qu'en moyenne sur 8 jours, les analyseurs AC31M et le modèle 42 ThermoEnvironnemental donnent des résultats identiques, alors que le modèle AC32M surestime les mesures de NO₂ de +14 %. Le modèle 42 TEI donne les valeurs négatives en régime transitoire alors que les deux autres modèles AC31M et AC32M ne donnent jamais de valeur négatives.

2.4 PARTICULARITES DES MODELES D'ANALYSEURS DE NO₂ EN MODE CYCLIQUE EVALUES A L'INERIS

Différents constructeurs ont participé à l'évaluation de leur modèle d'analyseur d'oxydes d'azote dont voici la liste :

- Environnement SA : modèle : AC32M
- Seres : modèle : modèle NO_x 2000G2
- Envitec/API : modèle 200A
- Mégatec/ThermoEnvironnemental : modèle 42C
- Monitor Europe/Ecomesure : modèle : ML 9841B

Les différents constructeurs ont chacun proposé des solutions pour répondre au mieux à la qualité de la mesure du NO₂ notamment pour des utilisations en site de proximité où les variations de concentration sont très rapides.

2.4.1 Cas du nouvel appareil Environnement SA : modèle AC32M

Le problème a été soulevé initialement il y a trois ans par: AIRPARIF.

En 2001 lors de l'achat de 22 analyseurs d'oxydes d'azote du nouveau modèle AC32M, à la demande d'AIRPARIF, des tests comparatifs de détermination du NO₂ ont été menés à l'INERIS sur des instruments neufs livrés à l'association.

Un montage expérimental comprenant deux générateurs de NO et de NO₂ pilotés par des électrovannes a été mis en oeuvre, ce qui permettait de fournir des concentrations différentes et cycliques de NO et de NO₂.

Le constat était le suivant, en régime transitoire simulant un site de proximité proche de la circulation, le calcul du NO₂ effectué par l'appareil de mesure du NO₂, se trouvait altéré de différentes façons soit :

1. Par une surestimation ou sous-estimation du NO₂. Le terme anglo-saxon donné à ce dysfonctionnement est : « overshoot »,
2. Par un blocage de la réponse en NO₂ durant toute une période où les cycles de variations des niveaux de NO et de NO₂ changent toutes les 40 secondes ou moins.
3. Par un fonctionnement aléatoire de la réponse en NO₂ lorsque la périodicité des cycles de variations des niveaux de NO et de NO₂ change toutes les 60 secondes.
4. Par un fonctionnement normal pour une périodicité supérieure à 60 secondes.

Les graphes correspondants à ces dysfonctionnements comparés à un fonctionnement normal sont présentés en annexe 1.

Depuis l'observation de ces dysfonctionnements **des modifications ont été apportées par le constructeur**, notamment en raccourcissant la durée du cycle total entre deux « blancs ou zéro périodiques » au niveau du détecteur de 30 sec. à 15 secondes, ainsi que des configurations différentes sur les temps de réponse ou d'intégration interne dans le traitement informatique du signal permettant d'adapter l'appareil aux variations brutales des niveaux de concentrations (configuration appelée « TR11 »). Le constructeur a choisi une solution « Software » pour traiter le décalage entre la mesure du NO_x et du NO en régime cyclique.

Par ailleurs, d'autres modifications ont été apportées, comme

- sur le four de conversion : la géométrie a été modifiée ainsi que la consigne de la température, qui a été augmentée de 320°C à 380°C. diminution des volumes morts dans la chambre de réaction (NO avec l' O₃)
- sur le four de conversion
- la miniaturisation de la technologie ainsi que la section interne des canalisations.

Les canalisations sont actuellement en 1/8 de pouce, ce qui a diminué par quatre les volumes morts et donc les temps de résidence.

Cette diminution des volumes morts a eu le double avantage suivant :

- Permettre un cycle de mesure entre le NO et le NO_x plus rapide. L'alternance dure environ 5 secondes.

- Diminuer le temps de résidence de l'air échantillonné dans l'analyseur. Le NO en présence d'ozone avant la chambre de réaction peut se transformer en NO₂ selon la réaction décrite dans la norme ISO 13964 et selon une loi exponentielle du temps de résidence.

Les mesures faites par AIRPARIF en 2004 sur un site de proximité montrent toutefois que le problème n'est pas totalement réglé pour l'appareil AC32M.

2.4.2 Cas du nouvel appareil de chez SERES modèle NO_x 2000G2 :

Le traitement des données validées en NO₂ est effectué de plusieurs façons dans l'analyseur :

- Electroniquement dans l'analyseur au niveau de la constante d'intégration à l'aide de **filtres forts ou faibles**,
- Au niveau du circuit fluidique par l'addition d'une **boucle de retard** sur le circuit fluidique NO_x.

On trouvera en annexe n°2 le détail du fonctionnement des filtres et de la boucle de retard ainsi que l'explication de leurs fonctionnements.

2.4.3 Cas de l'appareil Thermoenvironmental instruments Mégatec modèle 42C :

L'appareil peut sur demande être équipé d'une boucle de retard appelée «Lag volume Tubing Assembly», option 500 installée juste après le convertisseur. Ce dispositif est disponible depuis 1995. Peu d'appareils sont équipés de cette option faute de l'avoir demandée.

Deux électrovannes trois voies permettent d'alterner la mesure du NO et du NO_x toutes les cinq secondes sur le même échantillon.

La mesure du NO_x est alors effectuée avec un retard de 10 secondes.

Par ailleurs, le Modèle 42C tient compte de l'ensemble des valeurs de NO₂ mesurées, **valeurs négatives incluses**.

De ce fait, en régime transitoire les valeurs calculées de NO₂, à l'échelle de deux cycles successifs de 10 secondes, soit sur une période de 20 secondes, peuvent être fausses du fait de concentrations fortement différentes entre ces deux cycles. Par contre les valeurs négatives du NO₂ compensent les valeurs excessivement fortes positives. Durant une longue période, les valeurs émises sur des durées moyennées quart horaire, seront justes. Les valeurs par excès compensant les valeurs par défauts.

D'ailleurs, les critères CEN, relatifs à cette question (erreur de moyennage, temps de montée/descente et différence entre le temps de montée et de descente), évalués par l'INERIS sur le Modèle 42C montrent que le Modèle 42C satisfait à ces critères.

2.4.4 Cas de l'appareil API/Envitec : modèle 200A

Nous n'avons pas eu d'explications quant au traitement informatique des mesures en régime transitoire.

L'instrument a très bien passé les tests effectués à l'INERIS sur l'évaluation en régime transitoire.

Nous n'avons pas de retour des AASQA puisque peu ou pas d'appareil de ce modèle n'est utilisé actuellement.

2.4.5 Cas de l'appareil Monitor Europe /Ecomesure : modèle ML 9841B

L'appareil est équipé de l'option boucle de retard à préciser lors de la commande.

Lorsque le ML 9841B est équipé **d'une boucle de retard**, l'échantillon, après passage dans le four de conversion, est injecté 6 secondes plus tard dans la chambre d'analyse pour la mesure des NO_x.

Les échantillons NO et NO_x ayant été prélevés simultanément, la précision sur la mesure de NO₂ n'est pas affectée même par des variations rapides de concentration.

C'est le meilleur compromis dans l'analyse des mesures en régime transitoire.

L'appareil est équipé du filtre Kalman. C'est un filtre numérique où la constante d'intégration est variable selon que le signal varie rapidement ou non. Ce filtre automatique est actuellement utilisé par tous les constructeurs.

3. CONCLUSION

Les constructeurs d'analyseurs du NO₂ par chimiluminescence ont mis au point des nouveaux appareils automatiques de type cyclique. Leur utilisation en site de proximité a donné lieu à des difficultés, observées il y a trois ans.

Les essais tels que « moyennages » définis dans la norme européenne (à paraître) n'ont pas mis en évidence de dysfonctionnements lors de l'évaluation à l'INERIS.

D'après les tests effectués par les AASQA en sites de proximité proches de feux tricolores, il apparaît encore des dysfonctionnements en 2004 sur l'examen des moyennes horaires vues « à la loupe », c'est à dire par examen des mesures instantanées toutes les 10 secondes.

En valeur moyenne sur 8 jours le modèle AC31M Environnement SA et le modèle 42 ThermoEnvironnemental donnent des résultats identiques alors que le modèle AC32 M surestime les mesures de NO₂ de 14 % et entraînent dans ces conditions une augmentation des incertitudes par rapport à ce qui est exigé par la réglementation.

Des efforts sont actuellement en cours au niveau de la R et & D des constructeurs.

Il semble que les solutions les plus opérationnelles soient obtenues par l'utilisation de boucle de retard (souvent proposée en option), et/ou la prise en compte des valeurs négatives (modèle 42 TEI), qui conduit à priori à des valeurs moyennes correctes.

4. COLLABORATIONS

AASQA :AIRPARIF

Constructeurs : ENVIRONNEMENT SA ; SERES ; ENVITEC (API) ;
MEGATEC (THERMOENVIRONMENTAL).

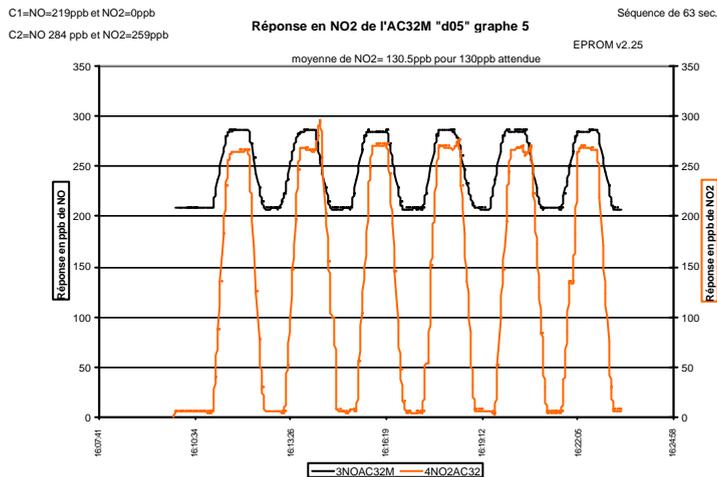
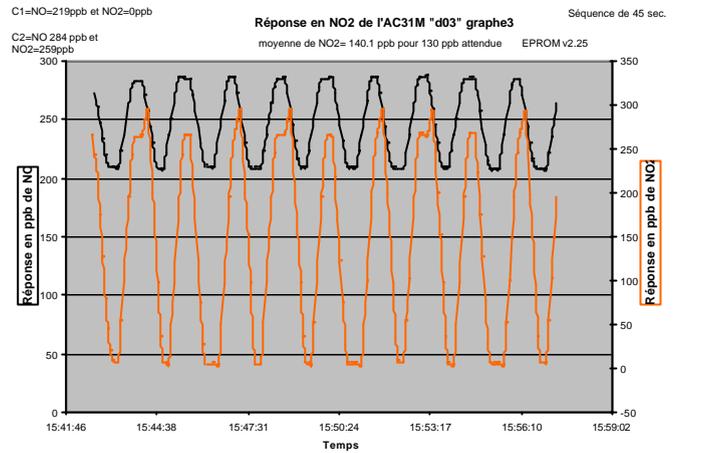
5. LISTE DES ANNEXES

| Repère | Désignation précise | Nb/N°pages |
|---------------|---|-------------------|
| Annexe n° 1 | Appareil Environnement SA AC32M | 2 pages |
| Annexe n° 2 | Appareil SERES OZ2000G2 | 1 page |
| Annexe n° 3 | Appareil Monitor Europe/Ecomesure modèle 9841B | 1 page |
| | | |
| | | |

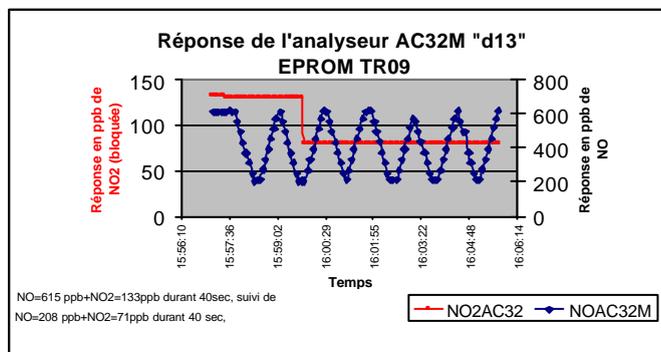
6. ANNEXE N°1

Appareil Environnement SA AC32M

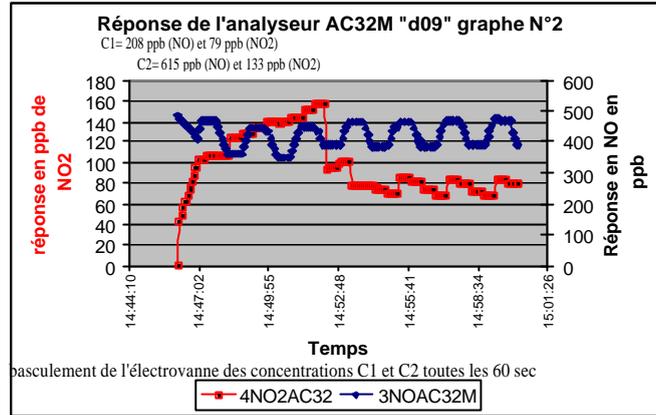
Les deux premiers exemples ci dessous montrent un dysfonctionnement présentant une surestimation du NO₂ appelée « overshoot »



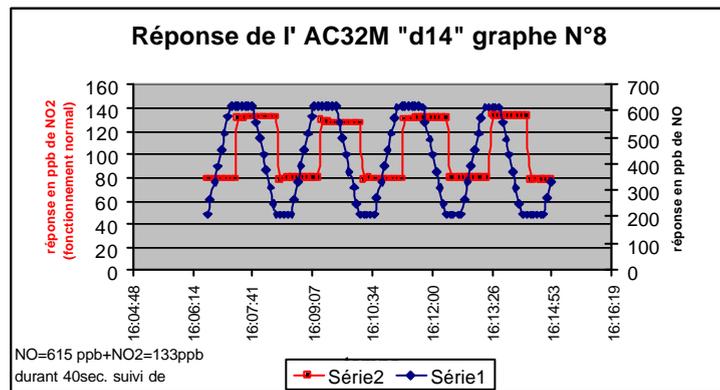
Le troisième exemple ci-dessous présente un autre dysfonctionnement présentant un blocage de la réponse en NO₂



Le quatrième exemple ci-dessous présente un dysfonctionnement aléatoire en NO₂



Le cinquième exemple ci-dessous présente enfin un fonctionnement normal de la mesure du NO₂ attendu par l'analyseur AC32M:

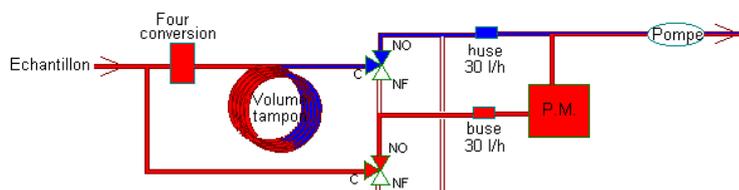


7. ANNEXE N°2

Appareil SERES OZ2000G2

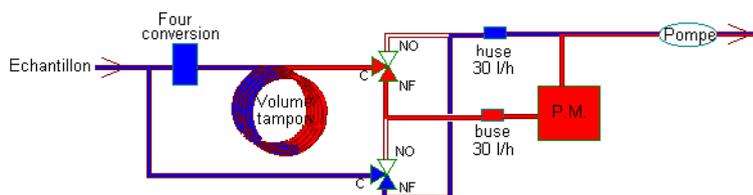
Une façon de traiter le problème de la mesure du NO₂ en mode cyclique est l'utilisation de boucles de retard permettant d'effectuer la différence NO_x – NO en mode cyclique sur le même échantillon :

Voici ci dessous un exemple donnant le schéma explicatif de la boucle de retard en cycle NO:



Pendant le cycle NO, la boucle se remplit avec le même échantillon que celui en cours d'analyse.

Voici ci dessous l'exemple donnant le schéma explicatif de la boucle de retard en cycle NO_x :



Pendant le cycle NO_x, l'échantillon prélevé «pousse» celui qui est stocké dans la boucle. C'est ainsi que l'analyse du NO et du NO_x est réalisée sur le même échantillon.

Le volume de la boucle et la durée des cycles sont dimensionnés, pour qu'au débit utilisé (30 l/heure), le basculement des électrovannes s'effectue à la fin du remplissage de la boucle.

8. ANNEXE N°3

Appareil Monitor Europe/Ecomesure modèle 9841B

Particularités de l'appareil de NO/NO_x/NO₂ par chimiluminescence Monitor Europe ML 9841B

1. Boucle de retard

La technique de la chambre d'analyse unique présente de nombreux avantages en terme de fiabilité de l'analyseur et du matériel mais présente l'inconvénient de mesurer les NO_x environ 6 secondes après la mesure du NO.

La mesure du NO₂ étant élaborée par différence entre ces deux valeurs (NO₂ = NO_x – NO), une variation brusque de concentration provoque une imprécision sur la mesure du NO₂, pouvant aller jusqu'à l'apparition de valeurs négatives.

Afin de s'affranchir de ce phénomène, le ML 9841B est équipé d'une boucle de retard. Cet échantillon après passage dans le four de conversion, est injecté 6 secondes plus tard dans la chambre d'analyse pour la mesure des NO_x.

Les échantillons NO et NO_x ayant été soutirés simultanément, la précision sur la mesure de NO₂ n'est pas affectée même par des variations rapides de concentration.

2. Auto-zéro

Le ML 9841 B est équipé d'un système vérifiant et corrigeant automatiquement le bruit de fond généré par une illumination parasite.

Toutes les 70 secondes, l'échantillon est détourné de la chambre d'analyse au moyen d'une vanne by-pass. La mesure effectuée sans échantillon est ensuite automatiquement soustraite des mesures ultérieures. Ce principe permet d'obtenir une ligne de zéro extrêmement stable.

3. Calibration

La chambre d'analyse du ML 9841B est étalonnée uniquement sur la séquence NO_x, c'est à dire sur une concentration en NO correspondant à la somme des concentrations en NO et NO₂ présents dans le gaz étalon. Seule une correction d'efficacité de convertisseur est éventuellement appliquée après TPG.

Cette technique permet de déterminer immédiatement toute dérive sur la composition d'une bouteille de gaz étalon, notamment sur la concentration certifiée en NO₂.

Elle permet également d'étalonner l'analyseur ML 9841 B avec un gaz ne contenant que du NO₂.

4. Filtre Kalman

Afin d'obtenir le meilleur compromis entre le temps de réponse et réduction du bruit de fond, les analyseurs ML 9841 B utilisent une technique de filtrage adaptatif basée sur le filtre numérique Kalman.

La constante de temps du filtre Kalman est calculée en temps réel et dépend de la vitesse de variation du signal de mesure. Si le signal est stable, le temps d'intégration est allongé afin de réduire le bruit de fond. Si le signal varie rapidement, le temps d'intégration est raccourci pour une meilleure analyse des «transitoires».

