



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



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

(Rapport 3/8)

**Test d'influence de l'humidité sur la mesure d'ozone –
Mise au point de la procédure d'essai**

Novembre 2004
Convention : 04000087

C. RAVENTOS



Test d'influence de l'humidité sur la mesure d'ozone

Mise au point de la procédure d'essai Etude 3 – Rapport n°3/8

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Convention 04000087

**Financée par la Direction de la Prévention des
Pollutions et des Risques (DPPR)**

NOVEMBRE 2004

C. RAVENTOS – J. POULLEAU (INERIS)

Avec la contribution de :

C. CHIMILIEWSKY - T. MACE - P. LAUNEY (LNE)

D. MOULENE - L. TONDATO (ENVIRONNEMENT SA)

E. JACQUES (SERES)°

Ce document comporte 21 pages (hors couverture)

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	C. RAVENTOS	J. POULLEAU	M. RAMEL
Qualité	Ingénieur de la DRC	Ingénieur de la DRC	Coordination LCSQA INERIS
Visa			

TABLE DES MATIERES

1. RESUME	3
2. INTRODUCTION	4
3. PROTOCOLE DEFINI DANS LES NORMES CEN	4
4. PROTOCOLE D'ESSAI DEFINI ET APPLIQUE EN 2004	5
4.1. Exigences générales	6
4.2. Mode opératoire de l'essai	6
4.2.1. Etapes de l'essai d'influence de la vapeur d'eau	7
4.3. Calcul de l'interférence à l'humidité.....	8
5. RESULTATS DES ESSAIS	9
5.1. Montage expérimental	9
5.2. Résultats des essais	10
6. CONCLUSION	13
7. LISTE DES ANNEXES	14
ANNEXE A ESSAI 4	15
A.1 Conditions d'environnement pendant l'essai 4	15
A.2 Récapitulatif des résultats de l'essai 4.....	15
ANNEXE B ESSAI 11	17
B.1 Conditions d'environnement pendant l'essai 11	17
B.2 Récapitulatif des résultats de l'essai 11	17
ANNEXE C ESSAI 9	19
C.1 Conditions d'environnement pendant l'essai 9	19
C.2 Récapitulatif des résultats de l'essai 9.....	20

1. RESUME

Lors de l'évaluation des analyseurs d'ozone menée en 2003 dans le cadre des travaux du LCSQA, le test de sensibilité des appareils à l'humidité de l'échantillon montrait une influence significative de l'humidité sur la réponse des analyseurs. Mais les résultats des essais n'avaient pas été validés car il semblait que le protocole d'essais mis en œuvre pouvait aussi influencer sur la réponse de l'analyseur.

En effet, le manque de précision du mode opératoire défini dans la norme prEN 14625 « Qualité de l'Air Ambiant – Méthode de mesurage pour la détermination de l'ozone dans l'air par photométrie UV », peut conduire à différentes mises en œuvre de l'essai, non nécessairement représentatives des conditions réelles d'utilisation des appareils en station (variation d'humidité sous forme « d'échelons », soit des augmentations du taux d'humidité de grande amplitude en instantané) et susceptibles de maximaliser les écarts de réponse.

Pour que les résultats d'essais ne soient pas contestables, il a donc été proposé en 2004, de définir un protocole de test plus précis, dont la mise en œuvre ne puisse pas conduire à différentes interprétations et soit plus représentative des conditions d'environnement auxquelles sont soumis les analyseurs.

Ce protocole a été défini en collaboration avec le LNE et deux constructeurs d'analyseurs (ENVIRONNEMENT SA et SERES). Des essais réalisés à l'INERIS ont permis de valider le protocole d'essai qui sera désormais appliqué pour l'évaluation des analyseurs.

Les essais réalisés sur les 4 modèles d'appareils qui avaient été évalués en 2003 ont confirmé que les analyseurs d'ozone par absorption UV peuvent être sensibles à l'humidité de l'air échantillonné, selon « l'état » de l'appareil :

- pour trois appareils équipés d'un scrubber avec de l'oxyde de manganèse, l'influence de l'humidité augmente avec le « vieillissement » du scrubber ;
- pour le quatrième appareil équipé d'un scrubber chauffé avec de la laine d'argent, c'est à la qualité du verre de la cellule de mesure qu'est liée la sensibilité de l'appareil.

Au cours de la période d'essais, les quatre constructeurs sont intervenus pour changer l'élément rendant l'analyseur sensible à l'humidité de l'échantillon et ont donc pu constater l'impact sur la réponse de leur appareil.

Pour les analyseurs dont la sensibilité à l'humidité est liée à l'âge du scrubber, se pose donc la question de la fréquence avec laquelle le scrubber devrait être changé pour que les résultats des mesures restent conformes aux spécifications normatives en terme d'écart sur la réponse de l'analyseur, et pour que le poids de l'incertitude associée à cette caractéristique ne conduise pas à un dépassement de l'incertitude élargie globale de la mesure.

Un complément d'étude est donc nécessaire pour évaluer l'accroissement de la sensibilité des analyseurs d'ozone à l'humidité dans le temps, cette dérive de réponse de l'appareil ne pouvant pas être détectée lors des calibrages qui se font avec de l'air sec.

2. INTRODUCTION

Les travaux d'évaluation des analyseurs d'ozone menés en 2003 selon les procédures définies dans le projet de norme européenne prEN 14625 « Qualité de l'Air Ambient – Méthode de mesurage pour la détermination de l'ozone dans l'air par photométrie UV » ont mis en évidence l'influence de l'humidité sur la mesure d'ozone, entraînant selon le modèle d'analyseur, une sous-estimation ou une sur-estimation de la concentration mesurée.

Mais au cours des essais, l'INERIS et divers constructeurs ont fait le constat que le manque de précision dans la description du mode opératoire dans les projets de normes européenne du groupe de travail CEN/TC 264/WG12, pouvait conduire à différentes interprétations et mises en œuvre du test, et donc pouvait influencer sur la réponse de l'analyseur.

En conséquence, les résultats de l'essai relatif à l'influence de l'humidité réalisé en 2003 n'ont pas été validés et il a été proposé en 2004 de réaliser des essais complémentaires afin :

- de définir un protocole de test plus précis et plus robuste qu'il ne l'est dans le projet de norme européenne, qui soit représentatif des conditions d'utilisation "en routine" des analyseurs dans l'air ambiant lors des mesurages et lors des calibrages, et qui conduise à des résultats qui ne soient pas contestables ;
- de déterminer la sensibilité des analyseurs d'ozone à l'humidité sur la base du mode opératoire ainsi défini et validé.

3. PROTOCOLE DEFINI DANS LES NORMES CEN

Le test de sensibilité à l'humidité (ou à tout autre interférent) réalisé dans le cadre de l'évaluation des analyseurs, tel que défini dans les projets de normes élaborées par le groupe de travail CEN/TC 264/WG12 est le suivant :

- le test doit être effectué au niveau zéro et au niveau de la valeur limite réglementaire,
- après ajustage de l'analyseur au niveau zéro et en concentration, un mélange de gaz contenant la concentration du mesurande définie ci-dessus (dans le cas présent : ozone au niveau zéro puis à une concentration de 120 ppb) et une concentration définie d'interférent (80% d'humidité relative pour l'interférent vapeur d'eau) doit être introduit dans l'analyseur ; il est alors effectué un mesurage indépendant suivi de deux mesurages élémentaires.
- la sensibilité à l'interférent est calculée comme suit :

Au niveau zéro : $X_{int,z} = \overline{Y}_0$

où $X_{int,z}$: influence de l'interférent au niveau de concentration zéro (ppb ou ppm) ;

\overline{Y}_0 : moyenne des mesurages au zéro (ppb ou ppm).

Au niveau de la valeur limite réglementaire : $X_{int,ct} = \overline{Y}_{ct} - c_t$

où $X_{int,ct}$: influence de l'interférent à la concentration C_t (ppb ou ppm) ;

\overline{Y}_{ct} : moyenne des mesurages à la concentration C_t (ppb ou ppm) ;

C_t : concentration en mesurande appliquée (valeur limite réglementaire) (ppb ou ppm).

Lors de l'évaluation des analyseurs d'ozone réalisée en 2003, le mode opératoire appliqué pour tester la sensibilité aux interférents a été le suivant : préalablement à l'injection du mélange mesurande/interférent, un mélange contenant le mesurande et un gaz "zéro" à la place de l'interférent a été injecté, afin de prendre en compte d'éventuels écarts dus à des paramètres autres que l'interférent considéré ; dans le cas de l'essai avec la vapeur d'eau il a donc été injecté un mélange d'ozone sec, le flux de vapeur d'eau étant remplacé par un flux d'air sec ; puis il a été injecté le mélange de gaz contenant l'ozone et l'interférent à la concentration prévue dans la norme, ce qui a correspondu à l'application d'un échelon de 80% d'humidité.

La sensibilité à l'humidité a été calculée comme suit :

$$\text{Au niveau 0 en ozone : } X_{\text{int,z}} = \overline{Y_{h,0}} - \overline{Y_{s,0}}$$

$$\text{Au niveau de la valeur limite réglementaire : } X_{\text{int,Ct}} = \overline{Y_{h,Ct}} - \overline{Y_{s,Ct}}$$

Où l'indice "s" désigne le résultat obtenu avec le mélange d'air sec et l'indice "h" désigne celui obtenu avec le mélange à 80% de vapeur d'eau.

Mais lors de l'analyse des résultats, il a été considéré que l'essai tel que réalisé, à savoir en injectant un échelon de 80% d'humidité, n'était pas représentatif de ce qui se passait dans l'air ambiant : si l'humidité relative peut atteindre des teneurs en humidité relative de 80% et plus, en revanche les variations ne sont pas aussi brutales et n'ont pas une telle amplitude. Or il semblerait que la sensibilité à l'humidité et donc l'écart de réponse de l'analyseur soit lié, tout au moins en partie, à des phénomènes temporaires d'absorption/désorption de la vapeur d'eau au niveau du scrubber ou au niveau d'un autre élément du circuit fluidique, outre le taux d'humidité lui-même, l'amplitude et la vitesse de sa variation ont probablement un effet sur la réponse de l'analyseur.

Il a été conclu que le mode opératoire appliqué maximalisait peut être le facteur de sensibilité, et qu'il était nécessaire de figer un protocole d'essai plus précis, qui reste en accord avec le projet de norme, et dont les conditions de mise en œuvre correspondent à celles rencontrées sur site.

4. PROTOCOLE D'ESSAI DEFINI ET APPLIQUE EN 2004

La définition et la validation du protocole d'essai se sont déroulées comme suit :

- un protocole d'essai a été proposé au cours d'une réunion qui s'est déroulée en décembre 2003, en collaboration avec le LNE (Laboratoire National d'Essais) et deux fabricants d'analyseurs (ENVIRONNEMENT S.A. et SERES).
- une série d'essais en appliquant le mode opératoire défini a été réalisée par l'INERIS sur les analyseurs d'ozone qui avaient fait l'objet de l'évaluation en 2003 ;
- les résultats des tests ont été présentés au cours d'une réunion en mai 2004 en présence des participants de la première réunion, et le protocole a été validé.

4.1. EXIGENCES GENERALES

Conditions d'environnement

Les conditions d'environnement au cours de l'essai doivent être celles définies dans les projets de normes européennes à savoir :

- Pression relative en entrée d'analyseur : conforme aux spécifications du fabricant, et avec une stabilité de $\pm 0,2$ kPa.
- Température du gaz échantillonné : entre 20 et 23°C, avec une stabilité de $\pm 2^\circ\text{C}$
- Température de l'air environnant : entre 20 et 23°C, avec une stabilité de $\pm 2^\circ\text{C}$
- Tension électrique d'alimentation : tension de secteur nominale et conformément aux spécifications du fabricant, soit 230V avec une stabilité de $\pm 1\%$

Teneur en humidité d'essai

La sensibilité de l'analyseur à l'humidité du gaz échantillonné doit être déterminée pour une teneur en humidité relative du mélange gazeux de l'ordre de 18550 ppm (18550 $\mu\text{mol/mol}$) soit environ 80 % d'humidité relative à 20°C et 101,3 kPa.

Performances requises du banc d'essai

Compte tenu des conditions définies ci-dessus, le banc d'essai pour l'évaluation des systèmes d'analyse doit permettre d'atteindre, en entrée d'analyseur :

- Une température stable de l'échantillon gazeux, avec et sans interférent dans le mélange gazeux (stable à $\pm 2^\circ\text{C}$) ;
- Un débit d'alimentation de l'analyseur en mélange gazeux stable et conforme aux spécifications du fabricant (génération des mélanges gazeux en excès ; l'analyseur en essai prélève avec sa propre pompe le débit qui lui est nécessaire et l'excès est rejeté) ;
- Une pression stable, proche de la valeur de la pression atmosphérique, avec et sans interférent dans le mélange gazeux ;
- Lors de l'injection du mélange contenant l'interférent, une humidité relative stable et homogène, en évitant tout point de condensation en entrée des analyseurs (notamment pour éviter la perte de mesurande par absorption).

4.2. MODE OPERATOIRE DE L'ESSAI

Dans le cas des analyseurs d'ozone, pour lesquels la sensibilité à l'humidité semble due à des phénomènes d'absorption/désorption de la vapeur d'eau au niveau d'éléments du circuit fluide, il a été jugé nécessaire de conditionner l'analyseur avec un temps d'attente suffisamment long au taux d'humidité visé avant de prendre en compte les mesures, afin de permettre la mise en équilibre du circuit fluide à la concentration choisie de vapeur d'eau.

La sensibilité de l'analyseur à l'humidité du gaz échantillonné doit être déterminée à la concentration 0 et à une concentration C_t proche de la valeur limite en mesurande c'est à dire 120 ppb correspondant au seuil d'alerte horaire pour l'ozone, et pour une teneur en humidité relative du mélange gazeux de 80%.

4.2.1. Etapes de l'essai d'influence de la vapeur d'eau

Les étapes de l'essai sont les suivantes.

Après avoir ajusté l'analyseur au zéro et en concentration :

- Etape 1 : conditionnement de l'analyseur avec un mélange gazeux d'humidité relative 80%.

Après ajustage de l'analyseur au zéro et en sensibilité, un mélange du mesurande à une concentration non nulle et d'humidité relative 80% est introduit dans l'analyseur afin de permettre une mise en équilibre du circuit fluidique de l'analyseur.

Durée de la phase de conditionnement : 8h ou moins si l'indication de l'appareil montre que la réponse est stable.

Soit t_0 : le temps de départ de l'essai

Soit t_1 : la fin de l'étape 1 ; $t_1 = t_0 + 8h$; à t_1 : arrêt de l'injection de l'interférent.

- Etape 2 : mesurage en air sec au niveau 0 et à la concentration C_t .

La température de rosée du mélange gazeux injectée doit être comprise entre -20°C et -40°C .

De t_1 à t_2 , avec $t_2 = t_1 + 0,5h$: injection d'un mélange gazeux dont la concentration en mesurande est égale à 0.

De t_2 à t_3 , avec $t_3 = t_2 + 0,5h$: injection d'un mélange gazeux dont la concentration en mesurande est égale à C_t .

Pour chacune des deux phases d'injection (au niveau 0 et au niveau C_t en mesurande), une moyenne des concentrations mesurées au cours des 10 dernières minutes est calculée.

Soit $\overline{Y_{s,z}}$ et $\overline{Y_{s,Ct}}$ les concentrations moyennes calculées respectivement au niveau 0 et au niveau C_t .

L'étape 2 permet de disposer du résultat de mesure en absence d'interférent, et de prendre en compte l'influence éventuelle de paramètres autres que l'interférent visé dans l'essai. Par ailleurs cette étape est représentative des étapes de calibrage ou de contrôle de calibrage des analyseurs en routine, au cours desquelles, dans l'analyseur qui était en mesure sur de l'air ambiant (donc en général d'humidité non nulle), on injecte un mélange de gaz pour étalonnage qui est sec dans la majorité des cas.

- Etape 3 : mesurages avec le mélange gazeux humide.

Un mélange du mesurande à la concentration C_t en mesurande et d'humidité relative 80% est introduit dans l'analyseur de t_3 à t_4 , avec $t_4 = t_3 + 4h$.

Un mélange du mesurande à la concentration 0 en mesurande et d'humidité relative 80% est introduit dans l'analyseur de t_4 à t_5 , avec $t_5 = t_4 + 0,5h$.

Pour chacune des deux phases d'injection (au niveau 0 et au niveau C_t en mesurande), une moyenne des concentrations mesurées sur les 10 dernières minutes est calculée. La période de 10 minutes prise en compte doit correspondre à une période de stabilité de la réponse de l'analyseur vis à vis du mesurande et de l'humidité générée.

Soit $\overline{Y_{h,z}}$ et $\overline{Y_{h,Ct}}$ les concentrations moyennes calculées respectivement au niveau 0 et au niveau C_t .

- **Etape 4** : mesurage en air sec au niveau 0 et à la concentration C_t en mesurande, afin de prendre en compte une dérive éventuelle de l'analyseur.

La température de rosée du mélange gazeux injectée doit être comprise entre -20°C et -40°C .

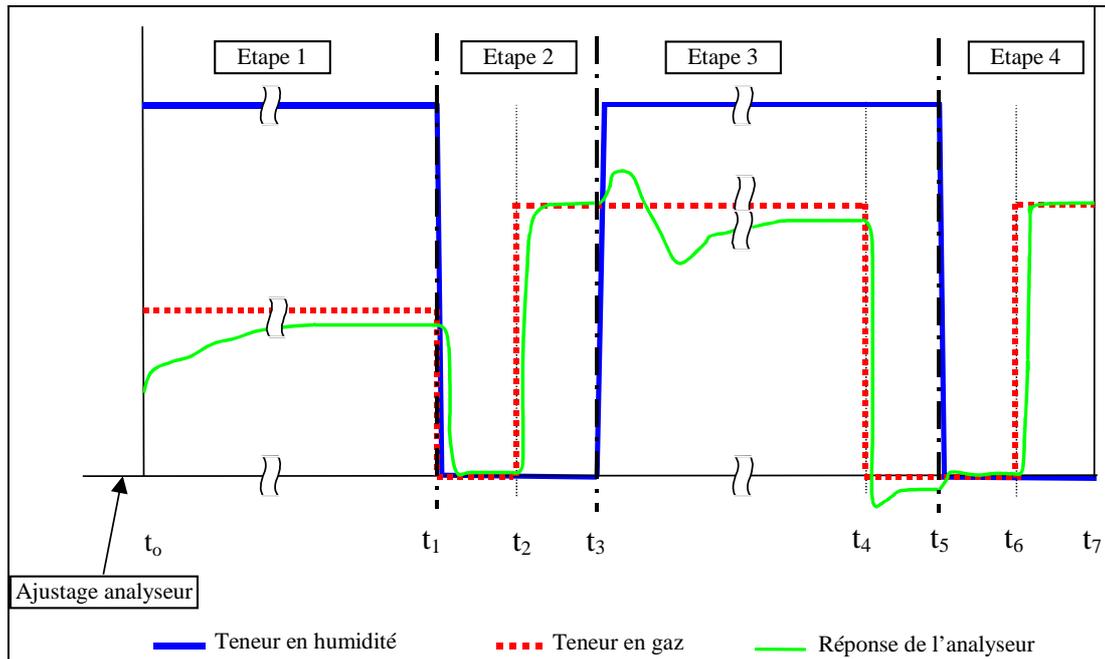
De t_5 à t_6 , avec $t_6 = t_5 + 0,5h$: injection d'un mélange gazeux dont la concentration en concentration en mesurande est égale à 0.

De t_6 à t_7 , avec $t_7 = t_6 + 0,5h$: injection d'un mélange gazeux dont la concentration en concentration en mesurande est égale à C_t .

Pour chacune des deux phases d'injection (au niveau 0 et au niveau C_t en mesurande), une moyenne des concentrations mesurées au cours des 10 dernières minutes est calculée.

Soit $\overline{Y'_{s,z}}$ et $\overline{Y'_{s,Ct}}$ les concentrations moyennes calculées respectivement au niveau 0 et au niveau C_t .

Figure 1 : Chronogramme de l'essai



4.3. CALCUL DE L'INTERFERENCE A L'HUMIDITE

Le facteur de sensibilité à l'humidité est calculé selon les équations suivantes :

- Influence de l'humidité à zéro : $X_{int,z} = \overline{Y_{h,z}} - \frac{\overline{Y_{s,z}} + \overline{Y'_{s,z}}}{2}$ en ppb (ou ppm) du mesurande pour une humidité relative de 80%.

- Influence de l'interférent à C_t : $X_{int,Ct} = \overline{Y_{h,Ct}} - \frac{\overline{Y_{s,Ct}} + \overline{Y'_{s,Ct}}}{2}$ en ppb (ou ppm) du mesurande pour une humidité relative de 80%.

5. RESULTATS DES ESSAIS

En 2004, il a été réalisé douze essais d'influence de l'humidité en mars et avril, avec les 4 modèles d'appareils évalués en 2003.

Ces essais ont été réalisés avec la participation des 4 fournisseurs des analyseurs en tests, qui sont intervenus pour changer l'élément rendant l'analyseur sensible à l'humidité de l'échantillon et ont donc pu constater l'impact sur la réponse de leur appareil.

5.1. MONTAGE EXPERIMENTAL

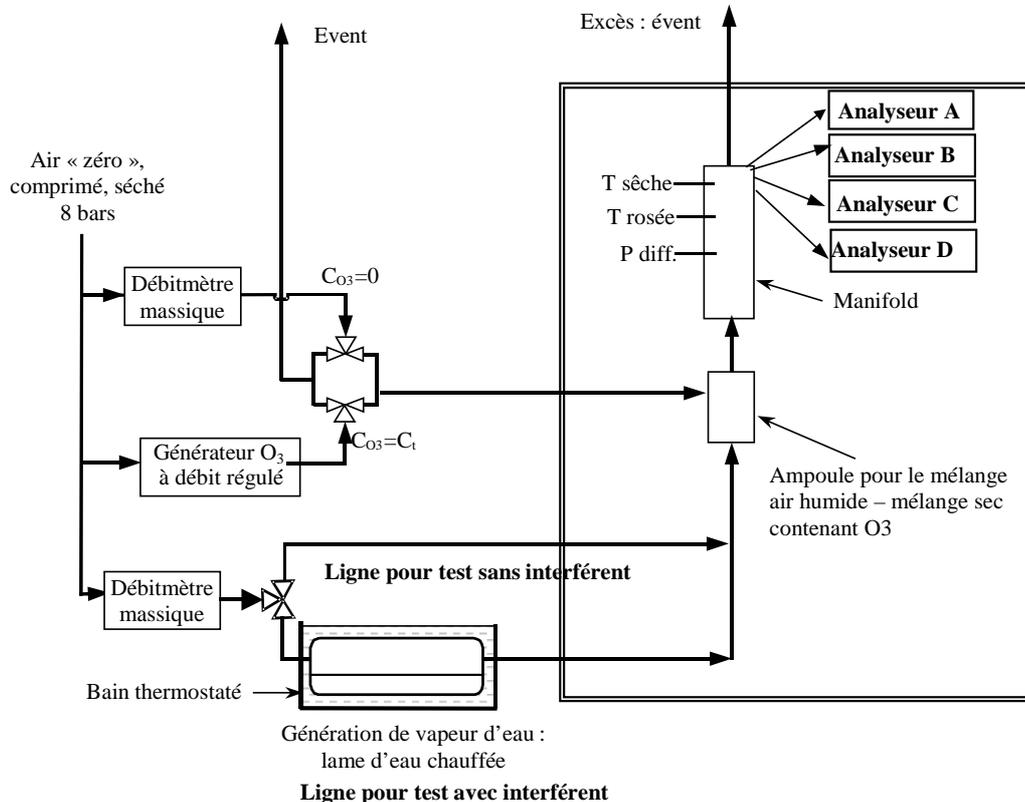
Le montage expérimental est schématisé sur la figure 2.

Au cours des essais sont enregistrées en continu :

- la pression atmosphérique,
- la pression différentielle dans le manifold,
- les températures dans l'enceinte et du gaz injecté dans les analyseurs,
- la température de rosée des gaz générés,
- la tension électrique d'alimentation des analyseurs.

Ces mesures ont pour but de s'assurer de la stabilité des paramètres d'environnement pouvant avoir une influence sur la réponse des analyseurs afin que d'éventuels écarts de mesure ne soient imputables qu'aux variations d'humidité des gaz générés.

Figure 2 : Montage expérimental



5.2. RESULTATS DES ESSAIS

Lors de l'évaluation réalisée en 2003, les résultats des tests de sensibilité à l'humidité n'avaient pas été publiés, le protocole ayant été remis en cause. Néanmoins les premiers constats avaient été les suivants :

- un analyseur respectait le critère d'interférence ($|\text{écart}| < 10$ ppb), avec une sous-estimation du résultat ; mais son scrubber avait été changé avant l'essai ;
- les trois autres appareils ne respectaient pas le critère, 2 sous-estimant les concentrations et l'un sur-estimant la concentration.
- les trois appareils sous-estimant le résultat étaient équipés d'un scrubber non chauffé fonctionnant avec de l'oxyde de manganèse et l'analyseur sur-estimant le résultat était équipé d'un scrubber chauffé fonctionnant avec de la laine d'argent.

Les essais 2004 ont été réalisés avec les 8 analyseurs ayant fait l'objet de l'évaluation en 2003. Mais seulement 4 appareils ont pu être testés simultanément à chaque essai, le débit de mélange de gaz généré étant limité par le débit du générateur d'ozone.

Les analyseurs sont désignés par une lettre, A, B, C ou D, correspondant à chacun des quatre modèles, suivi d'un chiffre : "1" désignant l'analyseur qui avait été utilisé pour les essais en laboratoire et "2" le deuxième appareil fourni par les fabricants pour l'essai sur site.

Il a été choisi, pour les différents essais, des combinaisons de 4 appareils en fonction des résultats obtenus et des changements de pièce sur les appareils au cours de la série d'essais. Ces changements de pièce ont consisté :

- Pour les modèles A, B et C correspondant aux modèles équipés d'un scrubber avec de l'oxyde de manganèse : changement du scrubber ;
 - Pour le modèle D correspondant au modèle équipé d'un scrubber chauffé avec de la laine d'argent : changement de la cuve de mesure ;
- Pour le modèle D, le fabricant qui avait identifié que la sensibilité de l'analyseur à l'humidité était liée à la qualité de la cuve de mesure a changé cet élément avant le début de la série d'essais.

Les résultats des coefficients de sensibilités déterminés lors des essais 1 à 6, 8 à 12 sont récapitulés dans le tableau 1. Il est également noté à quel moment ont eu lieu les changements de scrubber ou cuve de mesure.

Remarques :

- Essai 7 : Les résultats de l'essai 7 ne sont pas donnés, un problème de génération de gaz ayant été détecté.
- Essai 9 : Pour l'essai 9 un protocole d'essai différent a été appliqué : il a été effectué avec les 2 appareils des modèles A et D après changement des scrubbers et des cuves de mesure. Pour cet essai il a été réalisé une alternance d'échelons d'humidité relative Hr=0 et Hr=80% (4 échelons à chaque taux d'humidité), la durée de chaque échelon étant de 1h30 à 2h. Un appareil de chaque modèle a été alimenté par ce mélange de gaz alternativement sec et humide. Les deux autres appareils ont été alimentés par ce mélange pour les deux premiers échelons (à Hr=0 puis Hr=80%) et les deux derniers, et entre ces échelons prélevaient l'air dans l'enceinte d'une humidité de l'ordre de 25%.
Le but de l'essai était de voir d'une part si les réponses des appareils soumis aux échelons successifs d'humidité étaient répétables, et d'autre part si l'alternance d'échelons avait une influence sur la réponse de l'analyseur, par comparaison à un analyseur mesurant un air d'humidité sensiblement constante.

$X_{int,z}$ désigne le coefficient de sensibilité au niveau 0 en O₃

$X_{int,120}$ désigne le coefficient de sensibilité au niveau 120 ppb en O₃.

Les résultats en gras et italique sont ceux ne respectant pas le critère de performance exigé dans la norme prEN 14625.

Tableau 1 : Récapitulatif des coefficients de sensibilité

	Date	A1	A2	B1	B2	C1	C2	D1	D2
Essai 1	03/03							Cuves de mesure neuves	
$X_{int,z}$				<i>-18,9</i>				7,1	2,2
$X_{int,120}$				<i>-32,0</i>				5,5	0,1
Essai 2	05/03	Scrubber neuf							
$X_{int,z}$		-4,8	<i>-17,0</i>					7,5	3,3
$X_{int,120}$		-5,5	<i>-16,4</i>					8,6	4,0
Essai 3	08/03								
$X_{int,z}$			<i>-15,2</i>	<i>-17,5</i>		-	-		
$X_{int,120}$			<i>-19,2</i>	<i>-23,6</i>		<i>-50,6</i>	<i>-32,1</i>		
Essai 4	16/03					Scrubber neuf			
$X_{int,z}$			<i>-15,4</i>			0,3	<i>-23,7</i>	3,0	
$X_{int,120}$			<i>-16,1</i>			-2,1	<i>-26,1</i>	1,6	
Essai 5	30/03								
$X_{int,z}$		<i>-10,1</i>		<i>-20,1</i>		-4,1		3,4	
$X_{int,120}$		<i>-13,4</i>		<i>-27,6</i>		-4,5		-2,5	
Essai 6	31/03								
$X_{int,z}$		-7,5		<i>-14,8</i>		-2,0		5,4	
$X_{int,120}$		<i>-10,3</i>		<i>-22,4</i>		-2,5		-1,4	
Essai 8	06/04	Scrubbers changés		Scrubber changé					
$X_{int,z}$		-0,4	-0,6	-1,4	<i>-18,0</i>				
$X_{int,120}$		-2,6	-3,8	-3,2	<i>-31,1</i>				
Essai 9	15/04								
$X_{int,z}$		-0,8	2,2					1,1	-0,1
$X_{int,120}$		-1,9	-4,7					-6,1	-7,2
Essai 10	13/04								
$X_{int,z}$		-2,8		-4,1		-4,2		2,4	
$X_{int,120}$		-3,8		-6,6		-4,8		-4,1	
Essai 11	14/04								
$X_{int,z}$		-2,3		-3,5		-3,3		4,1	
$X_{int,120}$		-3,5		-5,6		-3,1		-3,3	
Essai 12	15/04								
$X_{int,z}$		-3,2		-3,9		-3,2		3,8	
$X_{int,120}$		-4,4		-6,1		-3,3		-5,5	

En exemple, les résultats détaillés des essais 4, 11 et 9 sont donnés en annexe, avec un tableau récapitulatif des conditions d'environnement pendant les différentes phases des essais, les valeurs des coefficients de sensibilité et les graphes sur lesquels sont données les évolutions des concentrations mesurées et des températures sèches et de rosée des gaz générés.

Commentaires :

- Mode opératoire de l'essai :

Il a été constaté au cours de l'étape 1 correspondant à la phase de conditionnement des analyseurs en air humide, que la réponse des analyseurs se stabilisait au bout d'environ 3-4h, qu'ils respectent ou pas le critère de performance. La période de conditionnement permet de réduire les écarts de réponse des analyseurs, et s'avère donc nécessaire. Mais elle ne supprime pas totalement la sensibilité des appareils à l'humidité, qui reste liée aux caractéristiques de l'appareil. Les résultats des essais réalisés en juillet 2003 n'étaient donc pas liés uniquement au protocole d'essai.

Suite aux essais 2004, le protocole d'essai défini en décembre 2003 a donc été validé, avec quelques modifications par rapport à ce qui avait été initialement proposé, suite aux résultats des essais, ces modifications ayant porté sur les durées de certaines étapes qui ont été raccourcies du fait d'une stabilisation de réponse des analyseurs plus rapide que ce qui avait été pressenti.

- Sensibilité des analyseurs d'ozone à l'humidité du gaz analysé

Modèle d'analyseur D : le changement de cuve des appareils a diminué de manière significative la sensibilité à l'humidité et permis d'obtenir pour les 12 essais réalisés des coefficients de sensibilité respectant le critère de 10 ppb. Pour ce type d'appareil, la qualité de la cuve de mesure a donc bien un effet déterminant sur la sensibilité à l'humidité du gaz mesuré.

Pour les modèles A, B et C, les analyseurs équipés d'un scrubber neuf sont conformes au critère de performance. L'état du scrubber a donc un rôle essentiel sur l'influence de l'humidité du gaz analysé. La question qui se pose est la cause du "vieillessement" du scrubber conduisant à une augmentation de l'influence de l'humidité, et la fréquence avec laquelle le scrubber doit être changé pour que l'écart de réponse ne dépasse pas le critère de performance de 10 ppb. Même si dans l'air ambiant la variation du taux d'humidité n'est pas aussi brutale que lors de l'application d'un échelon d'humidité, l'humidité a une influence sur la mesure puisqu'il a été constaté qu'au bout de 3-4h d'exposition à un mélange de gaz humide, la réponse de l'analyseur se stabilise.

L'essai 9 montre que lorsque l'analyseur est peu sensible à l'humidité parce que le scrubber ou la cuve de mesure a été changé (selon le modèle), les résultats de mesure sont répétables lors d'injections répétées de mélanges de gaz à 80% d'humidité relative alternant avec l'injection de gaz sec. Il montre également que lorsque la sensibilité à l'humidité est faible, la réponse de l'analyseur atteint relativement rapidement sa valeur finale stabilisée (en moins d'une heure), et qu'une phase de stabilisation de plusieurs heures n'est donc pas nécessaire.

En ce qui concerne le test d'humidité réalisé dans le cadre des évaluations d'appareils (par exemple en vue d'une certification), il apparaît que selon "l'état" du scrubber pour les appareils dont la sensibilité est liée à cet élément, l'analyseur pourra être conforme ou pas au critère à respecter, indépendamment de ses autres caractéristiques. Il a été décidé de demander aux fabricants avant les évaluations, de procéder aux maintenances qu'ils prévoient de manière périodique, ou le cas échéant aux maintenances prévues en cas de fonctionnement dans des conditions "difficiles".

6. CONCLUSION

Les essais réalisés dans le cadre de la présente étude ont permis de valider un protocole d'essai pour tester la sensibilité des appareils à l'humidité de l'échantillon dans le cadre des évaluations d'analyseurs, qui avait été proposé par un groupe de travail auquel ont participé l'INERIS, le LNE, ENVIONNEMENT SA et SERES. L'objectif était de disposer d'une procédure plus précise que celle donnée dans les projets de normes européennes de façon à ce que des écarts éventuels de résultats d'essais pour un même appareil ne soient pas liés à des différences de mise en œuvre et que les résultats ne soient donc pas contestables. Il était également nécessaire de prévoir un mode opératoire qui soit plus représentatif des conditions de fonctionnement « en routine » des analyseurs : le taux d'humidité n'évoluant pas dans l'air ambiant selon un échelon d'amplitude de 80%, une phase de conditionnement des analyseurs par injection d'un mélange de gaz d'humidité relative de 80% pendant plusieurs heures doit précéder la prise en compte des résultats d'essais. Cette étape permet de stabiliser la réponse de l'analyseur et de ne pas maximaliser le résultat, de façon non pertinente.

Les essais réalisés en 2004 ont confirmé que les analyseurs d'ozone peuvent être sensibles à l'humidité de l'air analysé. Mais ils ont surtout montré que l'influence de l'humidité était très variable pour un même appareil : selon "l'état" de l'analyseur le critère de performance est respecté ou pas. Pour 3 modèles d'analyseurs sur 4 testés, la conformité à l'exigence normative dépend du « vieillissement » du scrubber, et pour le 4^{ième} modèle elle est liée à la qualité de la cuve de mesure.

Pour les appareils dont la sensibilité à l'humidité est plus ou moins marquée selon l'âge du scrubber, la question qui se pose est la périodicité avec laquelle doit être changé cet élément pour que l'appareil reste conforme aux spécifications en terme d'écart de réponse de l'appareil, sachant que l'augmentation de sensibilité de l'analyseur n'est pas détectable au contrôle de calibrage si celui-ci est réalisé sur gaz sec, et pour limiter l'impact sur l'incertitude. En effet la contribution de la sensibilité à l'humidité dans le calcul de l'incertitude globale associée à la mesure peut devenir prépondérante et être une cause majeure de dépassement du seuil d'incertitude élargie fixé à 15 % dans la Directive 2002/3/CE.

Un complément d'étude serait nécessaire pour évaluer la dérive de la sensibilité des analyseurs à l'humidité dans le temps, en mettant en œuvre le test de sensibilité à l'humidité sur des appareils équipés de scrubbers ayant différentes durées d'utilisation.

Annexe A Essai 4

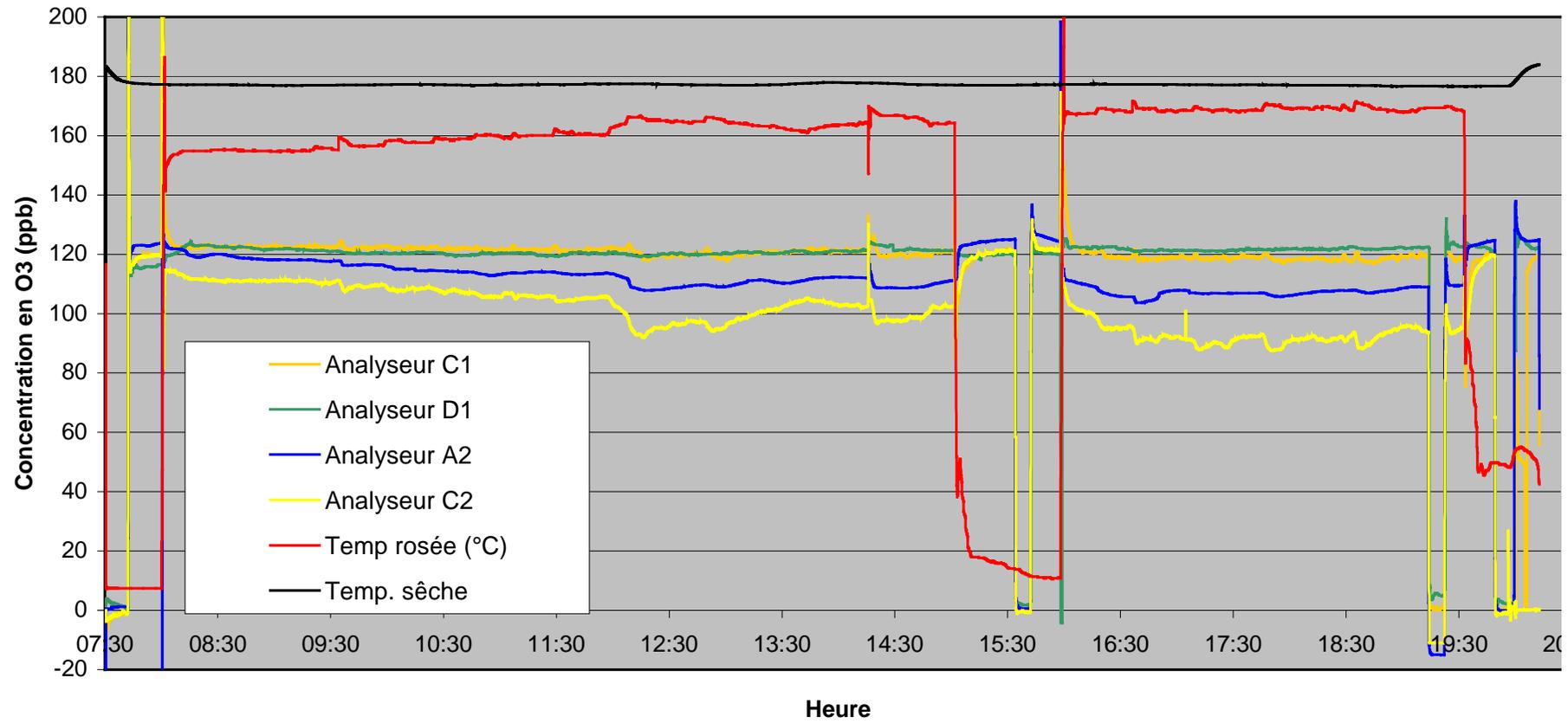
A.1 Conditions d'environnement pendant l'essai 4

	Concentration en ozone		Temp enceinte (°C)	Pression relative (mbar)	Pression atmo (mbar)	Tension (V)	Temp rosée (°C)	Temp. sèche (°C)	Hr (%)
Etape 2	C=120 ppb	Moyenne	21,9	3,46	1019	230,6	-37,5	21,6	0
		Ecart type	0,04	0,038	0,01	0,58	0,22	0,01	
	C=0	Moyenne	21,9	3,46	1019	230,5	-38,2	21,7	
		Ecart type	0,03	0,043	0,03	0,62	0,23	0,01	
	C=120 ppb	Moyenne	22,0	3,37	1019	230,6	-38,8	21,7	
		Ecart type	0,03	0,590	0,02	0,52	0,05	0,01	
Etape 3	C=120 ppb	Moyenne	22,0	3,46	1018	230,4	18,8	21,6	84,9
		Ecart type	0,04	0,043	0,01	0,63	0,14	0,01	
	C=0	Moyenne	22,0	3,47	1018	228,5	18,9	21,5	85,9
		Ecart type	0,05	0,047	0,01	0,54	0,00	0,01	
	C=120 ppb	Moyenne	22,0	3,38	1018	228,2	18,6	21,5	84,4
		Ecart type	0,03	0,570	0,01	0,66	0,14	0,01	
Etape 4	C=120 ppb	Moyenne	22,0	3,48	1018	229,1	-25,3	21,6	0
		Ecart type	0,03	0,038	0,01	0,74	0,56	0,01	
	C=0	Moyenne	22,3	3,88	1018	230,1	-24,8	21,6	
		Ecart type	0,29	0,443	0,01	0,64	0,42	0,14	
	C=120 ppb	Moyenne	23,3	4,81	1018	230,7	-23,0	23,0	
		Ecart type	0,14	0,350	0,01	0,54	0,18	0,46	

A.2 Récapitulatif des résultats de l'essai 4

			Analyseur C1	Analyseur D1	Analyseur A2	Analyseur C2
Réponse de l'analyseur (en ppb)	Sans interférent	Test au niveau 0 ppb d'O ₃	0,3	2,2	0,4	-0,3
		Test au niveau 120 ppb d'O ₃	121,2	121,1	125,4	120,6
	Avec interférent	Test au niveau 0 ppb d'O ₃	0,6	5,1	-15,0	-24,0
		Test au niveau 120 ppb d'O ₃	119,1	122,7	109,3	94,5
Coefficient de sensibilité (en ppb d'O ₃)	X _{int,z} (ppb)		0,3	3,0	-15,4	-23,7
	X _{int,120} (ppb)		-2,1	1,6	-16,1	-26,1

Essai 4
Test d'influence de l'humidité - 16/03/2004



Annexe B Essai 11

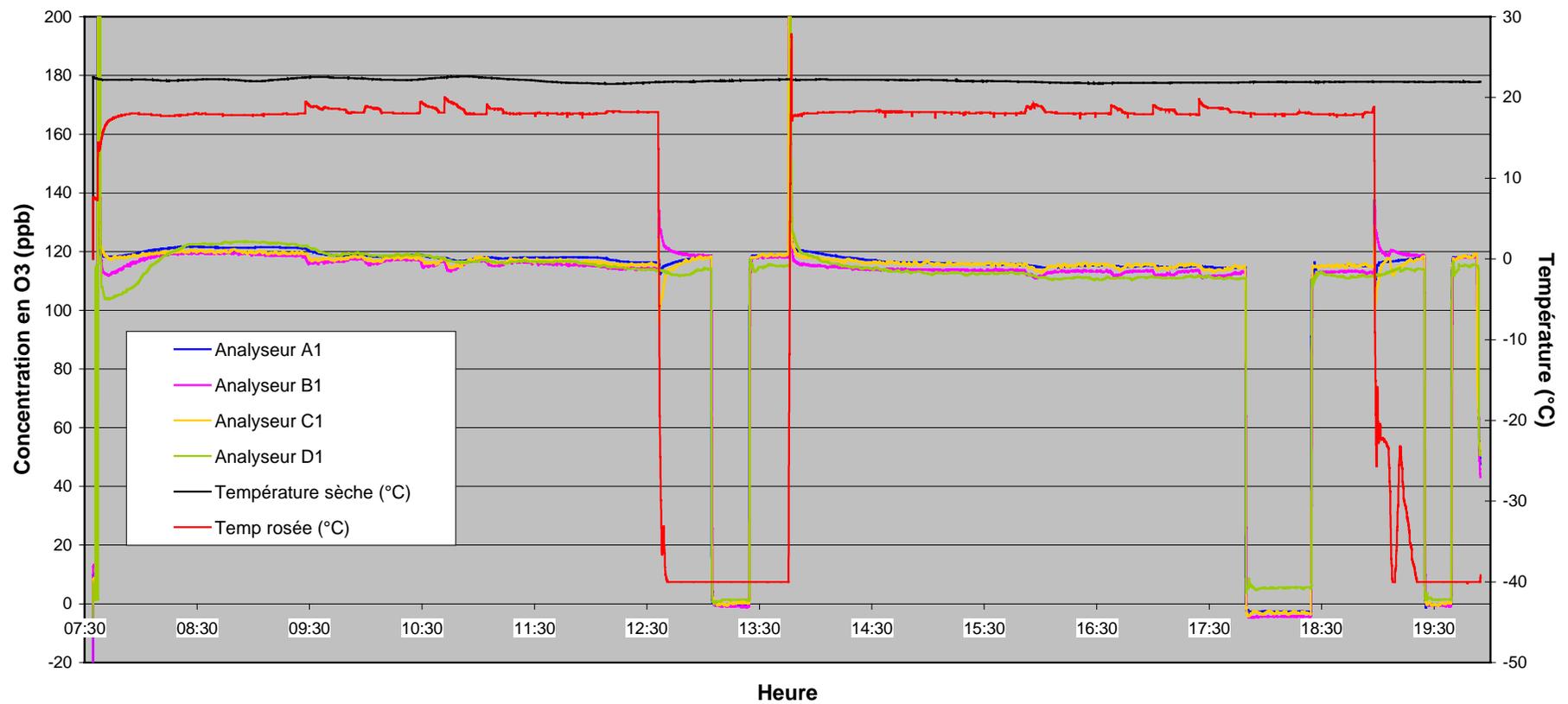
B.1 Conditions d'environnement pendant l'essai 11

	Concentration en ozone		Temp enceinte (°C)	Pression relative (mbar)	Pression atmo (mbar)	Tension (V)	Temp rosée (°C)	Temp. sèche (°C)	Hr (%)
Etape 2	C=120 ppb	Moyenne	21,6	3,19	1011	229,8	-40,0	22,0	0
		Ecart type	0,04	0,03	0,03	1,41	0,00	0,02	
	C=0	Moyenne	21,6	3,19	1010	225,6	-40,0	22,1	
		Ecart type	0,04	0,03	0,03	0,64	0,00	0,01	
	C=120 ppb	Moyenne	21,7	3,13	1010	225,8	-40,0	22,2	
		Ecart type	0,04	0,49	0,01	0,71	0,00	0,02	
Etape 3	C=120 ppb	Moyenne	21,5	3,25	1008	228,0	18,2	21,8	79,1
		Ecart type	0,05	0,03	0,01	0,64	0,06	0,01	
	C=0	Moyenne	21,5	3,26	1008	229,8	18,0	21,9	78,3
		Ecart type	0,06	0,04	0,02	0,93	0,07	0,01	
	C=120 ppb	Moyenne	21,6	3,25	1007	228,4	18,1	21,9	78,9
		Ecart type	0,03	0,04	0,01	0,73	0,15	0,01	
Etape 4	C=120 ppb	Moyenne	21,5	3,20	1008	229,6	-39,3	21,9	0
		Ecart type	0,09	0,03	0,01	0,84	1,05	0,01	
	C=0	Moyenne	21,6	3,21	1008	231,2	-40,0	21,9	
		Ecart type	0,07	0,03	0,01	1,20	0,0	0,01	
	C=120 ppb	Moyenne	21,6	3,16	1008	230,5	-40,0	21,9	
		Ecart type	0,06	0,38	0,01	0,53	0,01	0,01	

B.2 Récapitulatif des résultats de l'essai 11

			Analyseur A1	Analyseur B1	Analyseur C1	Analyseur D1
Réponse de l'analyseur (en ppb)	Sans interférent	Test au niveau 0 ppb d'O ₃	-0,1	-0,7	0,3	1,5
		Test au niveau 120 ppb d'O ₃	118,3	118,4	118,1	114,6
	Avec interférent	Test au niveau 0 ppb d'O ₃	-2,5	-4,2	-3,0	5,6
		Test au niveau 120 ppb d'O ₃	114,7	112,8	115,0	111,2
Coefficient de sensibilité (en ppb d'O ₃)	X _{int,z} (ppb)		-2,3	-3,5	-3,3	4,1
	X _{int,120} (ppb)		-3,5	-5,6	-3,1	-3,3

Essai 11
 Test d'influence de l'humidité - 14/04/2004



Annexe C Essai 9

C.1 Conditions d'environnement pendant l'essai 9

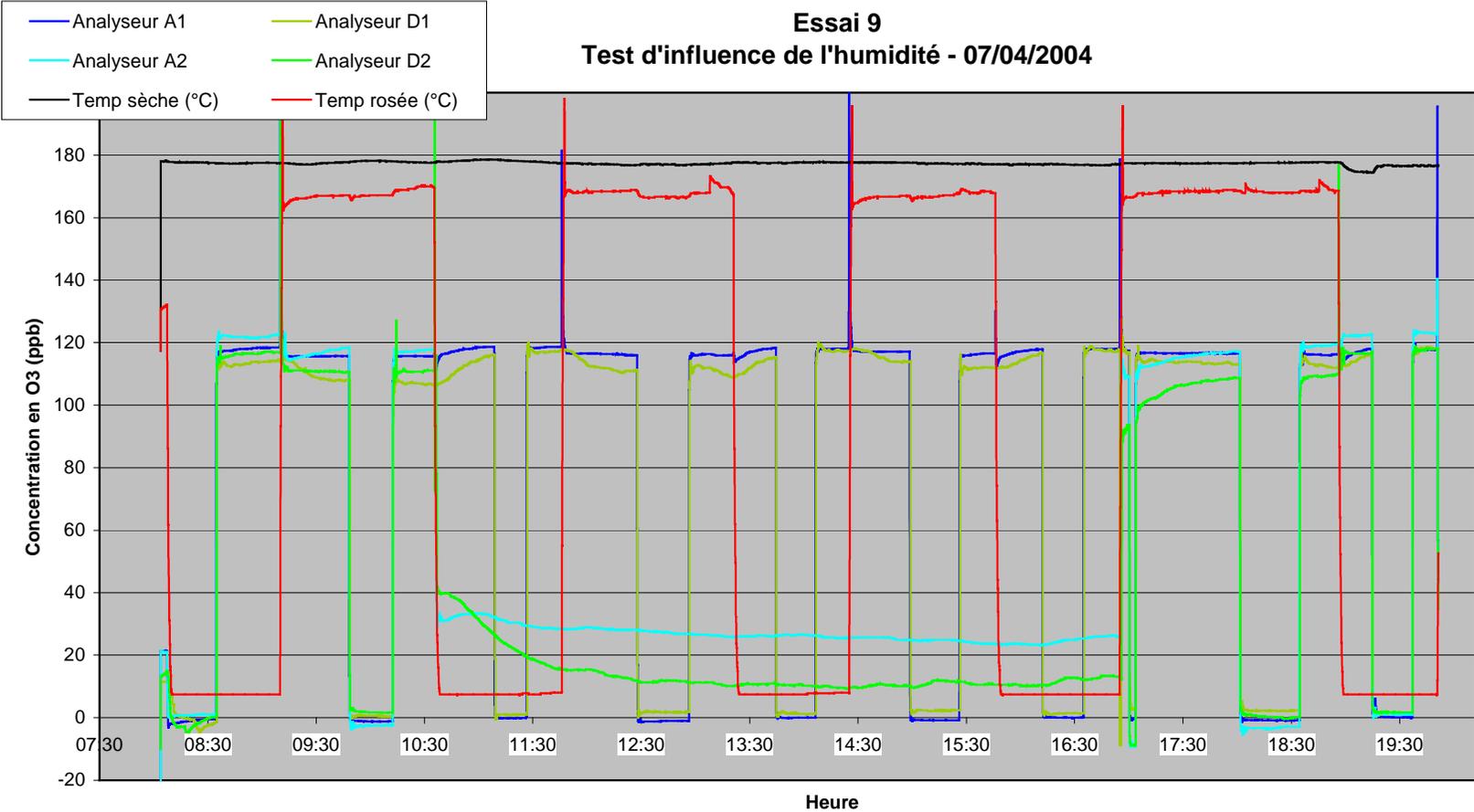
Gaz injecté		Temp enceinte (°C)	Pression relative (mbar)	Pression atmo (mbar)	Tension (V)	Temp rosée (°C)	Temp. sèche (°C)	Hr (%)
Mélange de gaz sec	Moyenne	21,8	2,84	1001	228,2	-39,9	22,2	0
	Ecart type	0,06	0,210	0,19	1,62	0,55	0,02	-
Mélange de gaz humide	Moyenne	22,0	2,93	1001	226,6	18,5	22,3	78,0
	Ecart type	0,07	0,256	0,12	1,49	0,44	0,01	-
Mélange de gaz sec	Moyenne	22,0	4,66	1002	229,0	-40,0	22,3	0
	Ecart type	0,12	0,390	0,11	1,12	0,06	0,01	-
Mélange de gaz humide	Moyenne	21,7	4,97	1002	228,5	18,4	22,2	78,1
	Ecart type	0,07	0,282	0,06	1,20	0,48	0,01	-
Mélange de gaz sec	Moyenne	21,9	5,02	1002	227,3	-39,9	22,2	0
	Ecart type	0,05	0,413	0,18	1,41	0,07	0,02	-
Mélange de gaz humide	Moyenne	21,8	5,036	1002	229,9	18,1	22,2	76,9
	Ecart type	0,08	0,275	0,08	0,65	0,28	0,02	-
Mélange de gaz sec	Moyenne	21,6	4,810	1002	229,6	-40,0	22,1	0
	Ecart type	0,04	0,865	0,13	1,40	0,00	0,01	-
Mélange de gaz humide	Moyenne	21,8	2,82	1002	228,4	18,5	22,3	78,1
	Ecart type	0,06	0,154	0,18	1,43	0,26	0,01	-
Mélange de gaz sec	Moyenne	21,5	2,77	1003	228,4	-40,0	21,	0
	Ecart type	0,04	0,220	0,14	1,51	0,00	0,01	-

C.2 Récapitulatif des résultats de l'essai 9

Les concentrations moyennes ont été calculées comme suit :

- pour les analyseurs A1 et D1 : chacune des 4 moyennes calculées est la moyenne arithmétique des mesurages effectués dans les mêmes conditions au cours de l'ensemble des échelons : lors de l'injection du mélange sec de concentration 0 en O₃, lors de l'injection du mélange sec de concentration 120 ppb en O₃, lors de l'injection du mélange humide de concentration 0 en O₃, lors de l'injection du mélange humide de concentration 120 ppb en O₃ ;
- pour les analyseurs A2 et D2 : chacune des 4 moyennes calculées est la moyenne arithmétique des mesurages effectués dans les mêmes conditions au cours du premier et du dernier échelon en gaz sec, et au cours du premier et du dernier échelon en gaz humide.

			Analyseur A1	Analyseur D1	Analyseur A2	Analyseur D2
Réponse de l'analyseur (en ppb)	Sans interférent	Test au niveau 0 ppb d'O ₃	-0,1	0,7	1,0	1,0
		Test au niveau 120 ppb d'O ₃	118,1	116,9	122,7	117,2
	Avec interférent	Test au niveau 0 ppb d'O ₃	-0,9	1,7	3,2	0,9
		Test au niveau 120 ppb d'O ₃	116,3	110,8	118,0	110,0
Coefficient de sensibilité (en ppb d'O ₃)	$X_{int,z}$ (ppb)		-0,8	1,1	2,2	-0,1
	$X_{int,120}$ (ppb)		-1,9	-6,1	-4,7	-7,2



Fin du rapport e

