



Laboratoire Central
de Surveillance de la Qualité de l'Air



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

(Rapport 7/8)

**Evaluation d'un analyseur d'ozone par absorption UV
Influence de l'humidité de l'échantillon – Budget
d'incertitudes – Appareil SERES – MODELE OZ 2000G**

Novembre 2004

Convention : 04000087

C. RAVENTOS



VERSION FINALE **Evaluation d'un analyseur
d'ozone par absorption UV**

Influence de l'humidité de l'échantillon
Budget d'incertitudes

Appareil SERES – Modèle AZ 2000G

Etude 3 – Rapport n°7/8

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

Ce document comporte 34 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	6
3. TEST DE SENSIBILITE A L'HUMIDITE DE L'ECHANTILLON	7
3.1 Configuration de l'analyseur OZ 2000G n° 914 0048 pendant les essais	7
3.2 Test d'influence de l'humidité de l'échantillon.....	7
4. BUDGET D'INCERTITUDES	9
4.1 Valeurs des paramètres d'influence utilisés dans le calcul d'incertitude.....	9
4.2 Résultats des calculs d'incertitudes-types et d'incertitudes élargies.....	10
5. LISTE DES ANNEXES	12
ANNEXE A DESCRIPTION DE L'ANALYSEUR OZ 2000G	13
A.1 principe de mesure de l'ozone	13
A.2 Mode de fonctionnement et équipement de l'analyseur	13
A.3 Caractéristiques techniques.....	15
ANNEXE B DESCRIPTION DU BANC D'ESSAIS POUR LE TEST DE SENSIBILITE A L'HUMIDITE	17
B.1 Banc d'essai	17
B.2 Conditions d'environnement pendant les essais	19
ANNEXE C PROCEDURE DU TEST DE SENSIBILITE A L'HUMIDITE	20
C.1 Chronogramme de l'essai d'influence de la vapeur d'eau.....	20
C.2 Calcul du facteur de sensibilité à l'humidité	21
ANNEXE D RESULTATS DE L'ESSAI	23
D.1 Stabilité des paramètres d'environnement	23
D.2 Résultats d'essai.....	24
ANNEXE E ETABLISSEMENT DU BUDGET D'INCERTITUDES	25
E.1 Calcul de l'incertitude-type combinée à partir des résultats d'essais en laboratoire	26
E.2 Calcul de l'incertitude-type combinée à partir des résultats d'essais en laboratoire et sur site	27
E.3 Calcul des incertitudes-types	28

1. RESUME

L'objet du présent rapport est de présenter les résultats :

- de l'évaluation en laboratoire de la sensibilité à l'humidité,
- et le budget d'incertitudes,

de l'analyseur de marque **SERES (Aix-En-Provence - 13), modèle OZ 2000G**.

La présente étude a été réalisée dans le cadre de travaux d'appui du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air aux Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air, et à la demande du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable.

L'essai de sensibilité à l'humidité fait suite à l'évaluation de l'analyseur réalisée en 2003 (voir rapport **INERIS DRC-03-45549-AIRE N°918-V1/CRa**), ayant porté sur les autres caractéristiques de performance définies dans le projet de norme prEN 14625 « Qualité de l'Air Ambiant – Méthode de mesurage pour la détermination de l'ozone dans l'air par photométrie UV ». Au cours de cette évaluation, les tests de sensibilité à l'humidité n'avaient pas pu être validés car le mode opératoire appliqué avait été remis en cause. Ne disposant pas du résultat pour cette caractéristique de performance, le budget d'incertitudes n'avait par conséquent, pas été établi.

En 2004, la détermination de la sensibilité à l'humidité de l'analyseur OZ 2000G a été conduite selon le protocole d'essai défini en collaboration avec le LNE et deux fabricants d'appareils (voir rapport **INERIS DRC-04-55263-AIRE N°990-V1/CRa**), une série d'essais sur 4 modèles d'appareils ayant permis de valider le mode opératoire. Le protocole reste en accord avec les prescriptions du projet de norme, mais il est défini plus précisément afin d'éviter des mises en œuvre différentes et de façon à être plus représentatif des conditions réelles d'utilisation des appareils en « routine ».

Ces tests de validation du protocole d'essai ont également permis d'identifier que la sensibilité de l'analyseur à l'humidité est liée à la qualité de la cuve de mesure ; les essais ont donc été réalisés après changement de celle-ci.

Par ailleurs, le test de sensibilité à la température environnante a été ré-effectué après le changement de cuve essai. Ce sont ces résultats qui sont pris en compte dans l'établissement du budget d'incertitudes.

Sur la base des résultats de l'évaluation réalisée en 2003 et du résultat des tests de sensibilité à l'humidité et à la température environnante mis en œuvre en 2004, le budget d'incertitudes a été établi et l'incertitude élargie relative a été comparée au seuil fixé dans la Directive 2002/3/CE relative à l'ozone dans l'air ambiant.

Le tableau 1 page suivante récapitule :

- les caractéristiques de performances qui doivent être testées en laboratoire et sur site,
- les critères de performances à respecter,
- les résultats des essais en laboratoire effectués sur l'analyseur n° 914 0048, en 2004 pour la sensibilité à l'humidité et à la température environnante et en 2003 pour les autres caractéristiques,
- les résultats des essais sur site effectués en 2003 avec les analyseurs n° 914 0048 et n° 914 0086.

Tableau 1 : Caractéristiques de performances évaluées

Note : l'évaluation réalisée en 2003 a été effectuée conformément aux protocoles d'essais définis dans le projet de norme prEN 14625 dans sa version de décembre 2002. Les caractéristiques de performances avaient été comparées aux critères fixés dans cette même version.

Au premier trimestre 2004 a eu lieu la réunion de dépouillement de l'enquête relative aux projets de normes élaborés par le groupe de travail CEN/TC 264/WG12. Cette réunion a conduit à des modifications du critère à respecter pour certaines caractéristiques. Dans le tableau ci-dessous, ce sont les critères de la version de mai 2004 qui sont donnés, et certaines valeurs sont donc différentes de celles du tableau 1 du rapport INERIS DRC-03-45549-AIRE N°918-V1/CRa. A titre informatif, les valeurs ayant changé sont notées en italique.

Caractéristiques de performance	Critère de performance	Résultat de l'essai	Conformité (1)
ESSAIS EN LABORATOIRE			
Temps de réponse à la montée	≤ 180 s	19 s	O
Temps de réponse à la descente	≤ 180 s	24 s	O
Différence relative entre temps de réponse à la montée et temps de réponse à la descente	≤ 10 % ou <i>10 s selon la plus grande valeur des 2</i>	23 % ⁽²⁾	O
Ecart type de répétabilité au zéro	≤ 1 ppb	0,05 ppb	O
Ecart type de répétabilité en concentration	≤ 3 ppb	0,2 ppb au niveau de la VLH ⁽³⁾	O
Ecart de linéarité au zéro	≤ 5 <i>ppb</i>	0,5 ppb	O
Ecart de linéarité en concentration (résidu maximal calculé à partir de la fonction de régression linéaire)	≤ 4 % de la <i>valeur mesurée</i>	-1,9 % à un niveau d'environ 100 ppb	O
Dérive à court terme au zéro	≤ 2 ppb sur 12 h	1,3 ppb	O
Dérive à court terme en concentration	≤ 6 ppb sur 12 h	-1,3 ppb à 80% de la PE ⁽⁴⁾	O
Coefficient de sensibilité à la pression	≤ 1 % de la valeur mesurée/kPa	- ⁽⁵⁾	-

(1) O : oui, conforme ; N : non conforme

(2) L'écart relatif >10% entre les temps de réponse à la montée et à la descente s'explique par un temps de réponse de l'analyseur court, qui entraîne une différence relative relativement élevée, même si l'écart absolu entre les 2 temps de réponse est faible

(3) VLH : valeur limite horaire, qui correspond dans le cas de l'ozone au seuil d'alerte horaire fixé dans la Directive 2002/3/CE du 12 février 2002, et qui est égale à 240 µg/m³ soit 120 ppb.

(4) PE : pleine échelle de certification c'est à dire de 250 ppb.

(5) Le test de l'effet de la pression sur la mesure n'a pas été effectué en raison du manque de variations de la pression atmosphérique au cours des essais.

Caractéristiques de performance	Critère de performance	Résultat de l'essai	Conformité (1)
ESSAIS EN LABORATOIRE (suite)			
Coefficient de sensibilité à la température de l'air environnant	≤ 0,5 ppb/K	0,45 ppb/K à 80% de la PE et à 35°C	O
Coefficient de sensibilité à la température de l'échantillon	≤ 0,5 ppb/K	<0,05 ppb/K	O
Coefficient de sensibilité à la tension électrique	≤ 0,3 ppb/V	< 0,05 ppb/V	O
Interfèrent H ₂ O, à la concentration de 80 % d'humidité relative à 293 K et 101,3 kPa,	≤ 10 ppb	Au zéro : 3,8 ppb A la VLH : -5,5 ppb	O O
Interfèrent C ₆ H ₆ , à la concentration de 10 ppb	≤ 5 ppb	Au zéro : 1,5 ppb A la VLH : -0,3 ppb	O O
Erreur de moyennage	≤ 7 % de la valeur mesurée	- 5,6 %	O
Différence entre port de prélèvement et port de calibrage	≤ 1,0 %	0,2 %	O
ESSAIS SUR SITE			
Ecart-type de reproductibilité dans les conditions sur site	≤ 5% de la moyenne sur 3 mois	8,2 %	N
Dérive à long terme au zéro	≤ 5 ppb	0,4 ppb	O
Dérive à long terme en concentration	≤ 5% de la valeur mesurée	-1,1 %	O
Période de fonctionnement sans intervention	3 mois ou moins si le fabricant indique une période plus courte, mais au moins 2 semaines	3 mois	O
Disponibilité de l'analyseur	> 90%	100 %	O
INCERTITUDE ELARGIE AU NIVEAU DU SEUIL D'ALERTE HORAIRE			
Incertitude élargie calculée à partir des résultats d'essais en laboratoires	≤ 15 %	12,7 %	O
Incertitude élargie calculée à partir des résultats d'essais en laboratoires et sur site	≤ 15 %	20,8 %	N

2. INTRODUCTION

L'objet de ce rapport est de rendre compte des résultats de l'évaluation de la sensibilité à l'humidité de l'échantillon, de l'**analyseur d'ozone OZ 2000G**, et des résultats du budget d'incertitude de l'appareil basé sur l'ensemble de ses caractéristiques de performance.

Il s'agit d'un analyseur de mesure de la concentration d'ozone en air ambiant par photométrie UV (décrit en annexe A), fabriqué et commercialisé par la société SERES (Aix-En-Provence - 13).

L'évaluation de la sensibilité de l'analyseur à l'humidité de l'échantillon et l'établissement du budget d'incertitudes ont été réalisés dans le cadre de travaux d'appui du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air aux Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air, et à la demande du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable. Quatre modèles d'analyseurs d'ozone de quatre constructeurs différents ont été évalués simultanément.

L'analyseur OZ 2000G a été testé pour la sensibilité à l'humidité de l'échantillon selon la procédure d'essai décrite en annexe C, après changement de la cuve de mesure, la sensibilité de l'appareil étant liée à la qualité du verre de cet élément. Le budget d'incertitudes associé à la mesure d'ozone au niveau du seuil d'alerte horaire a été établi en appliquant les calculs donnés dans le projet de norme prEN 14625 (prEN 14625 de mai 2004).

L'essai de sensibilité à l'humidité mené dans le cadre de la présente étude fait suite à l'évaluation de l'analyseur réalisée en 2003 (voir rapport **INERIS** DRC-03-45549-AIRE N°918-V1/CRa), ayant porté sur les autres caractéristiques de performance définies dans le projet de norme prEN 14625. Au cours de cette évaluation, les tests de sensibilité à l'humidité avaient été invalidés, et par conséquent le budget d'incertitude n'avait pas été établi.

L'évaluation d'un analyseur conformément au projet de norme prEN 14625 comprend 4 étapes :

- Etape 1 : comparaison des résultats des essais en laboratoire aux critères de caractéristiques de performances fixés dans le projet de norme : travail réalisé en 2003, excepté pour le test de sensibilité à l'humidité qui fait l'objet du présent rapport ;
- Etape 2 : calcul et comparaison de l'incertitude élargie au niveau du seuil d'alerte fixé par les prescriptions réglementaires, en combinant les incertitudes types associées aux paramètres d'influence testés en laboratoire : calcul du budget d'incertitude donné dans le présent rapport ;
- Etape 3 : comparaison des résultats des essais sur site aux critères de caractéristiques de performance fixés dans le projet de norme : travail effectué en 2003 ;
- Etape 4 : calcul et comparaison de l'incertitude élargie au niveau du seuil d'alerte, en combinant les incertitudes types associées aux paramètres d'influence testés en laboratoire et sur site : calcul du budget d'incertitude donné dans le présent rapport.

Déroulement des essais de sensibilité à l'humidité :

Les essais se sont déroulés dans le laboratoire de l'unité AIRE de l'INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques), à Verneuil en Halatte (60) en avril 2004.

3. TEST DE SENSIBILITE A L'HUMIDITE DE L'ECHANTILLON

Le banc d'essais sur lequel ont été effectués les tests de sensibilité à l'humidité de l'échantillon est décrit en annexe B, chapitre B.1.

Le protocole d'essai est décrit en annexe C, et le détail des résultats des tests en annexe D.

Afin de s'assurer du respect des exigences des paramètres d'environnement donnés dans le tableau B.2 en annexe B, la température ambiante dans l'enceinte où étaient placés les analyseurs, la pression atmosphérique, la tension électrique d'alimentation, la pression différentielle dans le manifold, et les températures sèche et de rosée de l'échantillon de gaz ont été enregistrées en continu.

Les résultats de ces mesures sont donnés sous forme de moyennes et d'écart types calculés sur la durée des tests considérés (voir annexe D).

Note : les résultats des caractéristiques de performance de l'analyseur déterminées lors des essais sont donnés sous forme de valeurs positives ou négatives. Mais ce sont les valeurs absolues de ces résultats qui sont comparées aux critères de performance.

3.1 CONFIGURATION DE L'ANALYSEUR OZ 2000G N° 914 0048 PENDANT LES ESSAIS

L'analyseur doit être testé sur la gamme « de certification » ou la gamme la plus proche qui intègre cette gamme de certification. La norme prEN 14625 fixe comme plage de certification, la gamme 0-500 µg/m³ soit 0-250 ppb.

Gamme	gamme 0-500 ppb
Sortie analogique	0-1 Volt
Durée du cycle de mesure	20 s
Autocalibrage	non actif
Ports d'entrée	entrée « échantillonnage »
Compensations en température et pression	activées
Offset	10 ppb (Les valeurs des caractéristiques de performance de l'analyseur ont été calculées après déduction de la valeur de l'offset des résultats de mesure)

3.2 TEST D'INFLUENCE DE L'HUMIDITE DE L'ECHANTILLON

3.2.1 Procédure de l'essai

Voir annexe C.

3.2.2 Conditions opératoires

Le test de sensibilité à l'humidité a été effectué après changement de la cuve de mesure : la cuve d'origine a été remplacée par une cuve en verre borosilicaté « désactivée » (traitement chimique et thermique du verre pour que le verre ne présente plus d'aspérités).

L'essai est effectué à deux niveaux de concentration en ozone : au niveau zéro et au niveau du seuil d'alerte horaire, et à un taux d'humidité relative de 80%.

Tableau 2 : conditions opératoires pour tester l'influence de l'humidité

Paramètres d'essai	Valeurs
Offset de l'analyseur	10 ppb
Concentrations en ozone	0 et de l'ordre du seuil horaire d'alerte réglementaire soit environ 120 ppb
Concentration de l'interfèrent	Humidité relative de l'ordre de 80%
Séquences de l'essai	Voir annexe C Etape 1 : conditionnement de l'analyseur en air humide Etape 2 : mesurage sans interfèrent Etape 3 : mesurage avec interfèrent Etape 4 : mesurage sans interfèrent
Nombre d'essais	1
Nombre de mesurages	Pour les étapes 2 à 4 : 1 moyenne de mesurages sur 10 min au niveau 0 ppb, et 2 moyennes de mesurages sur 10 min au niveau 120 ppb d'ozone
Fréquence d'acquisition	Toutes les 2 s

3.2.3 Résultats

Les résultats sont résumés dans le tableau 3 ; le détail des résultats est présenté en annexe D.

Les valeurs d'humidité relative ont été déterminées avec des tables d'humidité, à partir des mesures de températures de rosée et sèche de l'échantillon et de la pression atmosphérique.

Concentration en O₃ pour le test au niveau de la VLH : 118 ppb

Tableau 3 : résultats de l'essai d'influence de la vapeur d'eau pour l'analyseur n° 914 0048

Conditions d'essai		Résultat	Critère de performance	Conformité
Effet de la vapeur d'eau pour Hr=80%	Au niveau zéro	3,8 ppb	< 10 ppb	O
	Au niveau de la VLH	-5,5 ppb	< 10 ppb	O

4. BUDGET D'INCERTITUDES

Les calculs des incertitudes-types associées à chaque paramètre ayant une influence sur la réponse de l'analyseur et les calculs d'incertitude élargie sont effectués en appliquant les équations données en annexe E.

Notes :

- Les calculs des incertitudes-types associées aux caractéristiques de performances évaluées lors de l'étude 2003 ont été effectués en se basant sur les équations de la version du projet de norme de décembre 2002 (voir rapport DRC-03-45549-AIRE N°918-V1/CRa). Or le dépouillement de l'enquête des projets de normes élaborées par le CEN/TC 264/WG12, dont le prEN 14625, a conduit à des corrections de ces équations : notamment pour les incertitudes-types associées à la température environnante, à la température de l'échantillon, à la pression et à la tension électrique d'alimentation ; il est toujours appliqué une loi rectangulaire mais en considérant que le paramètre considéré est égal à une borne de son intervalle de variation au lieu d'être au centre de l'intervalle, ce qui augmente les incertitudes-types.
- Par ailleurs, l'incertitude-type associée à la reproductibilité a été prise égale à l'écart-type pondéré au niveau de la valeur limite sans le diviser par $\sqrt{2}$ comme indiqué dans le projet de norme de mai 2004.

4.1 VALEURS DES PARAMETRES D'INFLUENCE UTILISES DANS LE CALCUL D'INCERTITUDE

4.1.1 Paramètres d'environnement

	Plage d'essai	Valeur inférieure	Valeur supérieure
Température du gaz échantillonné	10 °C	15 °C	25 °C
Température de l'air environnant	25 °C	10 °C	35 °C
Tension électrique d'alimentation	40 V	200 V	240 V

4.1.2 Interférents

Influence de la vapeur d'eau :

- L'influence de l'humidité a été évaluée avec une teneur en humidité relative d'environ 80%.
- Le calcul de l'incertitude type est établi en supposant une variation de l'humidité relative sur une plage de 30 à 90%.

Influence du benzène

- L'influence du benzène a été évaluée avec une concentration en benzène de 10 ppb.
- Le calcul de l'incertitude type est établi en supposant une variation de la concentration en benzène sur une plage de 0 à 10 ppb.

4.1.3 Gaz de calibrage

Pour les essais en laboratoire, l'incertitude élargie du générateur d'ozone utilisé entre 50 et 250 ppb est inférieure ou égale à $\pm 2,4 \%$. Pour le calcul de l'incertitude de la mesure, la valeur d'incertitude est prise égale à $\pm 2,5\%$.

Les teneurs en benzène et en vapeur d'eau dans le gaz de calibrage sont nulles.

4.2 RESULTATS DES CALCULS D'INCERTITUDES-TYPES ET D'INCERTITUDES ELARGIES

Le tableau 4 récapitule les incertitudes-types associées à chaque grandeur ayant une influence sur la réponse de l'analyseur.

Dans les tableaux 5 et 6 sont données les incertitudes-types combinées et les incertitudes élargies basées respectivement sur les essais en laboratoires (tableau 5) et sur les essais en laboratoire et sur site (tableau 6).

Tableau 4 : incertitudes-types associées aux caractéristiques de performance

Grandeur d'influence	Incertitude-type
Ecart-type de répétabilité au niveau du seuil d'alerte horaire	0,02 ppb
Ecart de linéarité au niveau du seuil d'alerte horaire	-1,34 ppb
Température du gaz prélevé	-0,11 ppb pour une plage de température [15°C;25°C]
Température de l'air environnant	3,81 ppb pour une plage de température [10°C;35°C]
Tension électrique d'alimentation	-0,57 ppb pour une plage de tension [200V;240V]
Influence de la vapeur d'eau au niveau du seuil d'alerte horaire	-4,89 ppb pour une plage de teneur en humidité reative de [30 ;90%]
Influence du benzène au niveau du seuil d'alerte horaire	-0,24 ppb pour une plage de concentration en benzène de [0 ;10 ppb]
Différence relative entre port de calibrage et port d'échantillonnage	0,13 ppb
Erreur de moyennage	-3,87 ppb
Gaz de calibrage	1,50 ppb
Dérive à long terme au niveau zéro	0,23 ppb
Dérive à long terme au niveau du seuil d'alerte horaire	-0,74 ppb
Ecart-type de reproductibilité dans les conditions de site	9,80 ppb

Tableau 5 : Calcul de l'incertitude élargie après les essais en laboratoire

	Résultat	Critère de performance	Conformité
Incertitude-type combinée	7,6 ppb	-	
Incertitude élargie absolue	15,2 ppb	-	
Incertitude élargie relative $U_{c,rel}$	12,7 %	15 %	O

Tableau 6 : Calcul de l'incertitude élargie après les essais en laboratoire et sur site

	Résultat	Critère de performance	Conformité
Incertitude-type combinée	12,5 ppb	-	
Incertitude élargie absolue	24,9 ppb	-	
Incertitude élargie relative $U_{c,rel}$	20,8 %	15 %	N

Annexe A Description de l'analyseur OZ 2000G

A.1 principe de mesure de l'ozone

Le spectre d'absorption de la lumière par l'ozone montre que l'absorption est forte dans l'ultraviolet, avec un maximum autour de la longueur d'onde 254 nanomètres. Cette longueur d'onde correspond à la raie principale émise par les lampes à vapeur de mercure qui est de 253,7 nanomètres.

Le principe des analyseurs d'ozone consiste donc à prélever l'air en continu, et à le faire traverser une cellule de mesure où il est soumis à un rayonnement monochromatique émis par une lampe à mercure. Le rayonnement UV qui traverse la cellule d'absorption est mesuré à l'aide d'un détecteur, puis converti en un signal électrique corrélé à la concentration en ozone de l'air échantillonné.

L'absorption de la lumière par l'ozone suit la loi de Beer-Lambert, et la concentration en ozone C_{O_3} est donc obtenue par l'équation suivante :

$$C_{O_3} = \frac{1}{\alpha L} \ln \frac{I}{I_0}$$

où

α est le coefficient d'absorption ; le coefficient d'absorption a été défini expérimentalement à 253,7 nm comme égal à $308 \text{ atm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à $T_0=273\text{K}$ et $P_0=101,3 \text{ kPa}$,

L est la longueur du trajet optique,

I est l'intensité de la radiation UV mesurée avec l'échantillon prélevé contenant l'ozone,

I_0 est l'intensité de la radiation UV mesurée en absence d'ozone, avec l'échantillon dit de « référence ».

Aux conditions réelles de température T et de pression P , la concentration est donnée par :

$$C_{O_3} = \frac{1}{\alpha L} \ln \frac{I}{I_0} \frac{P_0}{P} \frac{T}{T_0}.$$

A.2 Mode de fonctionnement et équipement de l'analyseur

L'analyseur est fourni avec un manuel utilisateur qui décrit le fonctionnement et les opérations de maintenance à effectuer.

(Informations extraites du manuel utilisateur et de la documentation commerciale)

Le prélèvement de l'échantillon est assuré par une pompe externe placée en fin de circuit fluide, dont le débit est régulé par une buse sonique.

L'échantillon est introduit par l'entrée « échantillon » puis est filtré par une membrane en Téflon de porosité 10 µm. Il est ensuite dirigé vers la cuve de mesure, soit de manière directe (cycle mesure), soit après passage préalable dans un piège à ozone ou scrubber chauffé en laine d'argent (cycle de référence), ceci de manière cyclique par l'intermédiaire d'une électrovanne. Un capteur de température et un capteur de pression au niveau de la cellule de mesure permettent de corriger les concentrations aux conditions standard de température et de pression.

Le cycle de mesure est le suivant :

- l'électrovanne principale est commutée sur le scrubber ;
- après 6s nécessaires au nettoyage de la chambre de mesure, 4 mesures de l'intensité de la lampe sont effectuées ; la moyenne des 4 lectures est calculée et stockée en mémoire comme I_0 ;
- l'électrovanne est commutée sur l'échantillon ; 4 mesures de la pression et de la température sont effectuées ; après 6 s nécessaires au nettoyage de la chambre de mesure, 4 mesures de l'intensité de la lampe sont effectuées et la moyenne des 4 valeurs est calculée et stockée en mémoire comme I.
- l'électrovanne est à nouveau commutée sur le scrubber et la séquence du I_0 est à nouveau effectuée, avec mise en mémoire d'un second I_0 ;
- la moyenne des 2 I_0 , I corrigée par la température et la pression permet de calculer la concentration d'ozone par la loi de Beert-Lambert.

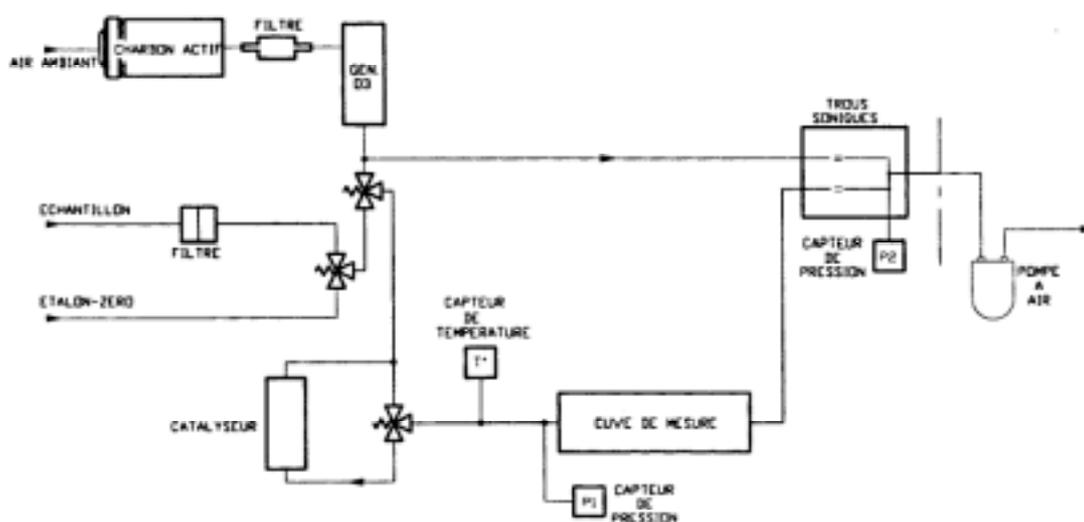
La programmation des cycles de mesure est effectuée dans un sous-menu du menu SAV qui n'est accessible qu'aux techniciens SERES. Dans sa configuration de base, le cycle a une durée de 10 s sur la voie « de référence », et 10 s sur la voie « échantillon ».

Dans ce menu est également fixé le paramétrage du filtre électronique : nombre de valeurs prises en compte pour le calcul de la moyenne glissante, taux de « rafraîchissement » du filtre en cas de variation de concentration, nombre de cycles désactivés en cas de variation brusque de la concentration.

L'analyseur dispose d'une entrée « échantillon » et d'une entrée « étalon » ; en option peut être ajoutée une entrée « zéro ».

L'analyseur est équipé d'un générateur interne d'ozone permettant le contrôle/calibrage du gain.

Figure A.1 : schéma de fonctionnement de l'analyseur OZ 2000G
(extrait du manuel utilisateur)



A.3 Caractéristiques techniques

A.3.1 Spécifications données par le constructeur

(Extrait du manuel d'utilisation) :

Echelles	0 à 0,1 - 0,5 - 1 ou 10 ppm
Unités	ppb au niveau des sorties signaux, ppb ou $\mu\text{g}/\text{m}^3$ au niveau de l'affichage
Linéarité	$\pm 1 \%$ de la pleine échelle
Minimum détectable	1 ppb
Dérive du zéro	< 2 ppb/semaine
Dérive du gain	< 2 %/semaine
Temps de réponse	10 s à 2 min
Débit	$\approx 2 \text{ l}/\text{min}$
Sortie analogique	0-1 V, ou 4-20 mA, ou autre à la demande
Température d'utilisation	0-40 °C
Sortie numérique	RS-232 avec signalisation des défauts
Alimentation secteur	220 VAC / 50Hz / 100 VA
Dimensions et poids	18x48x54 cm (HxLxP), 18 kg

En façade peuvent être affichées les concentrations de l'échantillon et les paramètres de l'appareil.

A.3.2 Contrôle / calibrage du zéro et du gain

L'injection de gaz étalon pour le contrôle, l'étalonnage ou le calibrage de l'analyseur peut se faire par voie externe ou par voie interne. Un menu « zéro » et un menu « calibration » permettent de se positionner sur la voie choisie. Le contrôle du zéro et du gain peut également être lancé à distance ; dans ce cas les voies externes sont utilisées.

La génération interne d'air zéro et de gaz étalon est réalisée par passage d'air ambiant sur un charbon actif, puis sur un filtre à particules, puis dans un générateur d'ozone dont la lampe est éteinte ou allumée selon que l'on souhaite contrôler le zéro ou le gain.

Le calibrage du zéro peut se faire de manière « artificielle » en introduisant un offset.

Le calibrage du gain se fait par modification du coefficient d'absorption en passant par le menu « calibration » / « coefficient ».

Note : le gain peut être aussi corrigé en passant le menu SAV / « coefficient » (accessible aux techniciens SERES seulement).

A.3.3 Logiciel d'exploitation

Une touche « menu » permet de faire apparaître la page des menus :

- menu 1 : seuil (*consignation d'un seuil d'ozone pour le déclenchement d'un relais alarme*)
- menu 2 : choix plage
- menu 3 : choix unité
- menu 4 : date / heure
- menu 5 : Intégration moyenne (*sur la sortie imprimante : 15, 30 ou 60 min*)
- menu 6 : réglage lampe (*tension*)
- menu 7 : tests et diagnostics (température gaz, température filtre, pression gaz, pression buses, tension lampe, intensité mesure, intensité générateur d'O₃)
- menu 8 : suite
 - menu 1 : imprimer data (*choix système d'acquisition, période à imprimer*)
 - menu 2 : maintenance (*pour tester les relais et les sorties analogique / RS232 / imprimante*)
 - menu 3 : transmission (choix du mode de transmission)
 - menu 4 : visualiser data
 - menu 5 : SAV (*réservé aux techniciens SERES*)
 - menu 6 : pays (*choix langue*)
 - menu 7 commande externe.

Annexe B

Description du banc d'essais pour le test de sensibilité à l'humidité

B.1 Banc d'essai

L'évaluation de la sensibilité de l'analyseur à l'humidité de l'échantillon a été effectuée sur un banc d'essai installé dans un laboratoire de l'unité AIRE à l'INERIS - Verneuil en Halatte (60).

Le banc d'essai est schématisé sur la figure B.1.

Il comprend :

- Une enceinte thermostatique dans laquelle sont disposés en rack les appareils testés ; la température ambiante est contrôlée par une sonde Pt100 placée au niveau du rack des analyseurs ;
- Une génération de gaz d'essai :
 - Génération de l'ozone : les mélanges en ozone sont générés par un calibrateur multigaz MGC 101 (marque : Environnement SA), équipé d'une lampe à vapeur de mercure pour la génération d'ozone ; le générateur a été étalonné par le Laboratoire National d'Essai en avril 2003, avant le début des essais ;

Tableau B.1 : résultats de l'étalonnage du générateur d'ozone MGC101

Consigne générateur (ppb)	Concentration générée (ppb)	Incertitude élargie (ppb) (k=2)	Incertitude élargie relative (%) (k=2)
0	-0,1	1,1	-
25	25,1	1,1	4,4%
50	50,9	1,2	2,4%
100	103,0	2,0	1,9%
150	154,9	2,6	1,7%
200	206,3	3,2	1,6%
240	248,0	3,8	1,5%
400	413,1	6,3	1,5%

Note : l'incertitude donnée tient compte de la répétabilité du générateur.

- Génération d'air zéro : l'air zéro du réseau est filtré, séché, déshuilé puis épuré par un générateur d'air zéro au niveau du laboratoire. Le générateur est équipé d'un module de préfiltration retenant les traces d'huile et d'eau et les particules de diamètre supérieur à 0,1 µm, d'un module catalytique chauffé, et d'un filtre final à membrane éliminant les contaminations particulaires jusqu'à une granulométrie de 0,01 µm.
- Un manifold en verre avec une double enveloppe au niveau duquel arrivent les gaz générés : mélange contenant de l'ozone aux niveaux de concentration requis, sec ou chargé en humidité ;

A partir du manifold, les analyseurs prélèvent le débit de gaz qui leur est nécessaire ; l'excès de gaz est rejeté par un évènement.

Au niveau du manifold sont contrôlées :

- la température de rosée : la température de rosée est contrôlée en continu afin de s'assurer de la stabilité de la teneur en vapeur d'eau lors des différentes injections de gaz,
- la température sèche,
- et la pression différentielle.

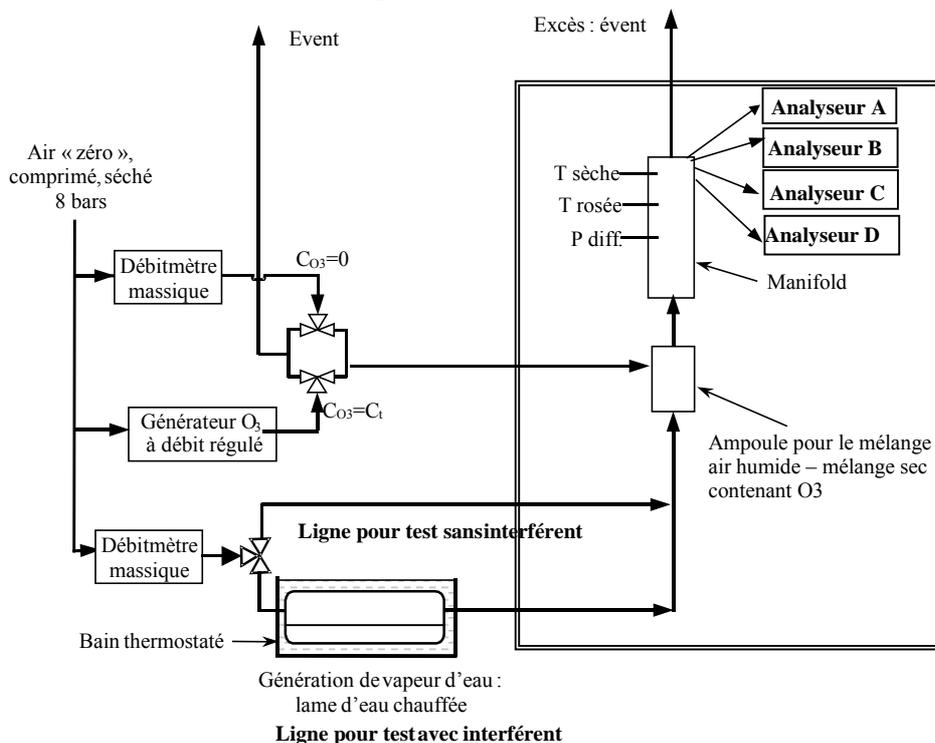
Les capteurs utilisés sont étalonnés et raccordés au système d'unité SI.

- Un capteur pour mesurer la pression atmosphérique ;
- Une centrale d'acquisition analogique programmée pour une acquisition toutes les 2 secondes, associée à un ordinateur.
- Un dispositif de génération de la vapeur d'eau

Pour les phases d'essai avec interférent, c'est à dire en présence de vapeur d'eau, l'échantillon d'air analysé par l'appareil est humidifié de la façon suivante : un flux d'air zéro de débit constant traverse une ampoule chauffée dans un bain thermostaté, contenant une lame d'eau ; l'air ainsi humidifié est amené jusqu'à une première ampoule où il est mélangé à l'air sec contenant l'ozone, puis l'air humide contenant l'ozone est injecté au niveau du manifold. Le mélange obtenu a une humidité relative de 80% et une concentration en ozone nulle pour l'essai au niveau zéro et une concentration d'environ 120 ppb pour l'essai au niveau de la valeur limite réglementaire. Pour ce dernier cela implique de générer une concentration en ozone supérieure à 120 ppb pour tenir compte de la dilution par l'air humide.

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

Figure B.1 : schéma du banc d'essai pour le test de sensibilité à l'humidité de l'échantillon



B.2 Conditions d'environnement pendant les essais

Le projet de norme fixe les plages dans lesquelles doivent être comprises les conditions d'environnement, hors essai d'influence du paramètre considéré ; ces conditions à respecter sont données dans le tableau B.2.

Tableau B.2 : Réglages et stabilité des conditions d'environnement

Paramètre	Points de réglage
Pression relative en entrée des analyseurs	Stabilité : $\pm 0,2$ kPa
Température du gaz prélevé	Entre 20 °C et 23 °C ; stabilité : ± 2 °C (sauf pour l'essai de température du gaz prélevé)
Température de l'air environnant	Entre 20 °C et 23 °C ; stabilité : ± 2 °C (sauf pour l'essai de température de l'air environnant)
Tension électrique d'alimentation	220 V ± 1 % (sauf pour l'essai d'influence de la tension d'alimentation électrique)
Débit de l'échantillon dans l'analyseur	Génération du gaz à analyser en excès ; l'analyseur en essai prélève avec sa propre pompe le débit qui lui est nécessaire et l'excès est rejeté hors de l'enceinte

Annexe C

Procédure du test de sensibilité à l'humidité

La procédure d'essai est basée sur le mode opératoire défini en collaboration avec le LNE et deux fabricants d'appareils, et validé lors de la mise en œuvre d'une série d'essais réalisés par l'INERIS (rapport INERIS-DRC-04-55263-AIRE n°990/CRa).

Les étapes de l'essai présentées au paragraphe C.1 ont été définies de façon à ce que l'essai soit représentatif des conditions réelles de fonctionnement des analyseurs en "routine", et soit suffisamment précises pour éviter des écarts d'interprétation et des écarts de mise en œuvre.

Comme prévu dans le projet de norme prEN 14625, l'essai a été réalisé aux concentrations en ozone $c_0 = 0$ ppb et c_j proche du seuil d'alerte horaire, et à une teneur de 80% d'humidité relative à 293 K et 101,3 kPa.

C.1 Chronogramme 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 d'ozone 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 la mise en équilibre du circuit fluidique de l'analyseur.

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

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

La température de rosée du mélange gazeux injecté 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_j .

Pour chacune des phases d'injection (au niveau 0 et au niveau C_j en mesurande), une moyenne des concentrations mesurées au cours des 10 dernières minutes est calculée (ce qui est équivalent à la moyenne d'un mesurage indépendant et de deux mesurages élémentaires dans le cas où le temps de réponse de l'appareil évalué serait égal au maximum c'est à dire 180 s ($180 \times 3 = 540\text{s} = 9\text{min}$ arrondies à 10 min))

Soit $\overline{x_{s,z}}$ et $\overline{x_{s,C_j}}$ les concentrations moyennes calculées respectivement au niveau 0 et au niveau C_j .

- Etape 3 : mesurages avec le mélange gazeux humide.

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

Puis 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 chaque phases d'injection (au niveau 0 et au niveau C_j 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 $\overline{x_{h,z}}$ et $\overline{x_{h,C_j}}$ les concentrations moyennes calculées respectivement au niveau 0 et au niveau C_j .

- Etape 4 : mesurage en air sec au niveau 0 et à la concentration C_j 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 .

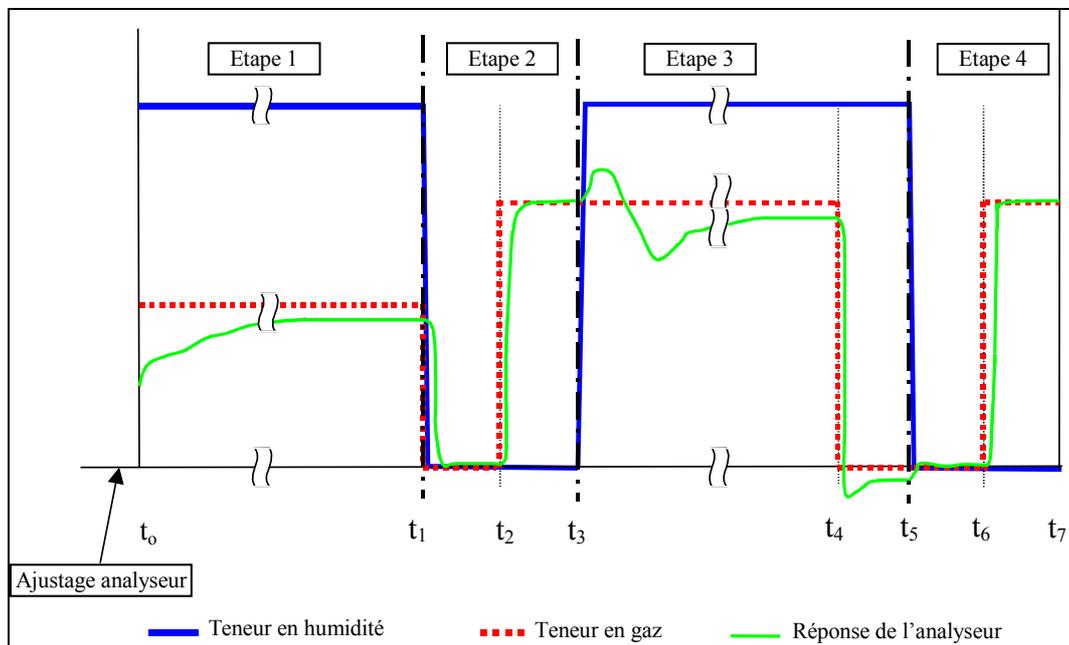
De t_5 à t_6 , avec $t_6 = t_5 + 0,5h$: injection d'un mélange gazeux dont la concentration en mesurande est égale à 0.

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

Pour chaque phase d'injection (au niveau 0 et au niveau C_j en mesurande), une moyenne des concentrations mesurées au cours des 10 dernières minutes est calculée.

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

Figure C.1 : Chronogramme de l'essai



C.2 Calcul du facteur de sensibilité à l'humidité

Le facteur de sensibilité à l'humidité au niveau de concentration zéro C_0 et à la concentration C_j est calculé comme suit :

$$X_{\text{int},z} = \overline{x_{h,z}} - \frac{\overline{x_{s,z}} + \overline{x'_{s,z}}}{2}$$

- où $X_{\text{int},z}$ est l'influence de l'interfèrent au niveau de concentration zéro (ppb) ;
 $\overline{x_{h,z}}$ est la moyenne des mesurages au zéro, à 80% d'humidité relative (ppb),
 $\overline{x_{s,z}}$ est la moyenne des mesurages au zéro sans interfèrent lors de l'étape 2 (en air sec) (ppb),
 $\overline{x'_{s,z}}$ est la moyenne des mesurages au zéro sans interfèrent lors de l'étape 4 (en air sec) (ppb).

et :

$$X_{\text{int},C_j} = \overline{x_{h,C_j}} - \frac{\overline{x_{s,C_j}} + \overline{x'_{s,C_j}}}{2}$$

- où X_{int,C_j} est l'influence de l'interfèrent à la concentration C_j (ppb) ;
 $\overline{x_{h,C_j}}$ est la moyenne des mesurages à la concentration C_j , à 80% d'humidité relative (ppb) ;
 $\overline{x_{s,C_j}}$ la moyenne des mesurages à la concentration C_j , sans interfèrent lors de l'étape 2 (en air sec) (ppb).
 $\overline{x'_{s,C_j}}$ la moyenne des mesurages à la concentration C_j , sans interfèrent lors de l'étape 4 (en air sec) (ppb).

Annexe D Résultats de l'essai

Le protocole d'essai prévoit pour les étapes 2, 3 et 4, d'effectuer un mesurage au niveau 0 ppb en O₃ et un mesurage au niveau 120 ppb en O₃. Lors de l'essai réalisé en avril 2004, il a été effectué à chacune de ces étapes, un mesurage à 120 ppb, puis un mesurage à zéro et un deuxième mesurage à 120 ppb.

La stabilité des paramètres d'environnement a été déterminée pour chacune des périodes de 10 min de mesurages prises en compte, soit 1 fois au niveau zéro et 2 fois au niveau 120 ppb.

En ce qui concerne les résultats d'essais au niveau 120 ppb, pour chaque étape, ils sont pris égaux à la moyenne arithmétique des deux moyennes de mesurage sur 10 min.

D.1 Stabilité des paramètres d'environnement

L'humidité relative donnée dans la dernière colonne est déterminée avec des tables de l'air humide, sur la base des températures sèche et de rosée du mélange de gaz injecté, et de la pression atmosphérique.

Conditions d'essai			Temp. enceinte (°C)	Pression relative (mbar)	Pression atmo (mbar)	Tension électrique (V)	Temp. de rosée (°C)	Temp. sèche (°C)	Hr (%)
Etape 2 : sans interférent : mélange de gaz sec	C _{O₃} ≈ VL	Moyenne	21,5	3,2	1006	227,7	- 40,0	22,0	0
		Ecart-type	0,05	0,03	0,03	0,98	0,00	0,01	
	C _{O₃} =0	Moyenne	21,5	3,2	1006	227,2	- 40,0	22,0	0
		Ecart-type	0,06	0,03	0,03	0,90	0,00	0,01	
	C _{O₃} ≈ VL	Moyenne	21,5	3,2	1006	228,1	- 40,0	21,9	0
		Ecart-type	0,08	0,43	0,05	1,80	0,00	0,03	
Etape 3 : avec interférent : mélange de gaz à Hr=80%	C _{O₃} ≈ VL	Moyenne	21,5	3,3	1005	229,4	18,3	21,9	79,4
		Ecart-type	0,03	0,03	0,01	0,76	0,12	0,00	
	C _{O₃} =0	Moyenne	21,5	3,3	1005	230,3	18,1	21,9	78,7
		Ecart-type	0,03	0,04	0,03	0,85	0,03	0,01	
	C _{O₃} ≈ VL	Moyenne	21,7	3,3	1004	228,5	18,2	21,9	79,2
		Ecart-type	0,03	0,50	0,03	0,89	0,14	0,01	
Etape 4 : sans interférent : mélange de gaz sec	C _{O₃} ≈ VL	Moyenne	21,5	3,3	1004	228,7	- 40,0	21,7	0
		Ecart-type	0,03	0,03	0,01	1,02	0,02	0,02	
	C _{O₃} =0	Moyenne	21,5	3,3	1004	229,1	- 40,0	21,7	0
		Ecart-type	0,03	0,03	0,01	0,63	0,00	0,01	
	C _{O₃} ≈ VL	Moyenne	21,5	3,2	1004	229,9	- 40,0	21,7	0
		Ecart-type	0,04	0,03	0,02	0,75	0,00	0,01	

D.2 Résultats d'essai

Concentrations en O₃ sans interférent à l'étape 2 (Hr=0%)	C _{O₃} =0	1,7
	C _{O₃} ≈ VLH	112,3
Concentrations en O₃ sans interférent à l'étape 2 (Hr=0%)	C _{O₃} =0	1,7
	C _{O₃} ≈ VLH	111,7
Concentration en O₃ avec interférent (Hr=80%)	C _{O₃} =0	5,6
	C _{O₃} ≈ VLH	106,4
Coefficients de sensibilité	X _{int,z}	3,83
	X _{int,Cj}	-5,53

Annexe E Etablissement du budget d'incertitudes

Le projet de norme prEN 14625 prévoit 2 calculs d'incertitude élargie :

- le premier à partir des incertitudes-types associées aux caractéristiques de performance déterminées lors des essais en laboratoire ;
- le deuxième en prenant en plus en compte les incertitudes-types associées aux caractéristiques de performance déterminées lors des essais sur site.

Dans les deux cas, la valeur d'incertitude élargie obtenue ne doit pas dépasser le critère d'incertitude maximale donnée dans la Directive 2002/3/CE relative à l'ozone dans l'air ambiant, à savoir 15 % au niveau de la valeur du seuil d'alerte horaire.

Les incertitudes-types sont calculées avec les valeurs des caractéristiques de performance au niveau du seuil d'alerte horaire, soit 120 ppb.

L'incertitude-type combinée est ensuite obtenue en appliquant la loi de propagation des incertitudes, en combinant les incertitudes-types associées aux paramètres d'influence.

L'incertitude élargie est calculée en appliquant un facteur d'élargissement à l'incertitude-type combinée.

L'incertitude élargie absolue au niveau du seuil d'alerte horaire U_c est calculée comme suit :

$$U_c = k \times u_c \quad (E.1)$$

avec $k = 2$

où

U_c est l'incertitude élargie absolue (ppb) ;

k est le facteur d'élargissement correspondant à un niveau de confiance de 95 % ;

u_c est l'incertitude-type combinée (ppb).

L'incertitude élargie relative au niveau du seuil d'alerte horaire $U_{c,rel}$ est calculée selon l'équation (E.2) :

$$U_{c,rel} = (U_c / VLH) \times 100 \% \quad (E.2)$$

où

$U_{c,rel}$ est l'incertitude élargie relative (%) ;

VLH est la valeur du seuil d'alerte horaire (ppb).

L'exigence par rapport au critère d'incertitude maximale donnée dans la Directive 2002/3/CE est remplie lorsque : $U_{c,rel} \leq U_{req}$

Avec $U_{req} = 15\%$

E.1 Calcul de l'incertitude-type combinée à partir des résultats d'essais en laboratoire

E.1.1 Grandeurs d'influence prises en compte dans le calcul de l'incertitude-type combinée

Les valeurs des incertitudes suivantes doivent être incluses dans le calcul de l'incertitude-type combinée après les essais en laboratoire.

Tableau E.1. : incertitudes-types prises en compte dans le budget d'incertitude après les essais en laboratoire

Incertitude-type due à	Symbole	Equation
Répétabilité au niveau du seuil d'alerte horaire (*)	$u_{r,VLH}$	E.6
Ecart de linéarité au niveau du seuil d'alerte horaire	$u_{l,VLH}$	E.7
Influence de la pression du gaz prélevé au niveau du seuil d'alerte horaire	u_{gp}	E.8
Influence de la température du gaz prélevé au niveau du seuil d'alerte horaire	u_{gt}	E.9
Influence de la température environnante au niveau du seuil d'alerte horaire	u_{st}	E.10
Influence de la tension électrique au niveau du seuil d'alerte horaire	u_v	E.11
Influence des interférents au niveau du seuil d'alerte horaire		
- H ₂ O à Hr=80%	u_{H2O}	E.12
- Benzène à une concentration de 10 ppb	u_{benz}	E.13
Erreur de moyennage	u_{av}	E.14
Différence entre port de prélèvement et port de calibrage	u_{Dsc}	E.15

(*) : le projet de norme prévoit de prendre en compte dans le calcul d'incertitude, les incertitudes associées à la répétabilité au niveau zéro et à la répétabilité au niveau du seuil d'alerte horaire. Or la réponse de l'analyseur ne peut pas être influencée simultanément par la répétabilité à 2 niveaux de concentration différents. Dans le cadre de l'approbation de type, c'est l'incertitude élargie au niveau du seuil d'alerte horaire qui est recherchée et donc seule la répétabilité au niveau de ce niveau a été prise en compte. Dans le cas d'une utilisation sur site, la valeur de répétabilité à utiliser dans le calcul d'incertitude peut être : soit celle au niveau du seuil de concentration mesurée si elle est connue, soit celle déterminée au niveau le plus proche de celui mesuré, soit par principe la plus élevée des niveaux de concentration testés quelle que soit la concentration mesurée.

Outre les incertitudes dues à ces caractéristiques de performance, est prise en compte dans le calcul d'incertitude élargie, l'incertitude associée au gaz de calibrage.

Tableau E.2 : prise en compte de l'incertitude associée au gaz de calibrage

Incertitude-type due à	Symbole	Equation
Gaz de calibrage	u_{cg}	E.16

E.1.2 Calcul de l'incertitude-type combinée

L'incertitude-type combinée u_c est calculée comme suit :

$$u_c = \sqrt{u_{r,VLH}^2 + u_{l,VLH}^2 + u_{gp}^2 + u_{gt}^2 + u_{st}^2 + u_v^2 + u_{H_2O}^2 + u_{benz}^2 + u_{av}^2 + u_{Dsc}^2 + u_{cg}^2} \quad (E.3)$$

où

- u_c est l'incertitude-type combinée (ppb) ;
- $u_{r,VLH}$ est l'incertitude-type due à la répétabilité au niveau du seuil d'alerte horaire (ppb) ;
- $u_{l,VLH}$ est l'incertitude-type due à l'écart de linéarité au niveau du seuil d'alerte horaire (ppb) ;
- u_{gp} est l'incertitude-type due à la variation de la pression du gaz prélevé (ppb) ;
- u_{gt} est l'incertitude-type due à la variation de la température du gaz prélevé (ppb) ;
- u_{st} est l'incertitude-type due à la variation de la température environnante (ppb) ;
- u_v est l'incertitude-type due à la variation de la tension électrique (ppb) ;
- u_{H_2O} est l'incertitude-type due à la présence de vapeur d'eau (ppb) ;
- u_{benz} est l'incertitude-type due à la présence de benzène (ppb) ;
- u_{av} est l'incertitude-type due au moyennage (ppb) ;
- u_{Dsc} est l'incertitude-type due à la différence entre le port de calibrage et le port de prélèvement (ppb) ;
- u_{cg} est l'incertitude-type due au gaz de calibrage (ppb).

E.2 Calcul de l'incertitude-type combinée à partir des résultats d'essais en laboratoire et sur site

E.2.1 Grandeurs d'influence prises en compte dans le calcul de l'incertitude-type combinée

Après les essais en laboratoire et les essais sur site, les valeurs des incertitudes du tableau E.3 doivent être rajoutées à celles données dans les tableaux E.1 et E.2 dans le calcul de l'incertitude élargie.

Tableau E.3 : incertitudes-types associées aux facteurs d'influence testés sur site prises en compte dans le budget d'incertitude

Incertitude-type due à	Symbole	Equation
Dérive à long terme au zéro	$u_{dl,z}$	E.17
Dérive à long terme au niveau du seuil d'alerte horaire	$u_{dl,VLH}$	E.18
Reproductibilité dans les conditions de site <u>si elle est supérieure à la répétabilité au niveau du seuil d'alerte horaire</u>	u_R	E.19

E.2.2 Calcul de l'incertitude-type combinée

L'incertitude-type combinée u_c est calculée comme suit :

$$u_c = \sqrt{(u_{r,VLH} \text{ ou } u_R)^2 + u_{l,VLH}^2 + u_{gp}^2 + u_{gt}^2 + u_{st}^2 + u_v^2 + u_{H_2O}^2 + u_{benz}^2 + u_{av}^2 + u_{Dsc}^2 + u_{cg}^2 + u_{dl,z}^2 + u_{dl,VLH}^2} \quad (E.4)$$

où

- u_c est l'incertitude-type combinée (ppb) ;
- $u_{r,VLH}$ est l'incertitude-type due à la répétabilité au niveau du seuil d'alerte horaire (ppb) ;
- u_R est l'incertitude-type due à la reproductibilité dans les conditions de site (ppb) ;
- $u_{l,VLH}$ est l'incertitude-type due à l'écart de linéarité au niveau du seuil d'alerte horaire (ppb) ;
- u_{gp} est l'incertitude-type due à la variation de la pression du gaz prélevé (ppb) ;
- u_{gt} est l'incertitude-type due à la variation de la température du gaz prélevé (ppb) ;
- u_{st} est l'incertitude-type due à la variation de la température environnante (ppb) ;
- u_v est l'incertitude-type due à la variation de la tension électrique (ppb) ;
- u_{H_2O} est l'incertitude-type due à la présence de vapeur d'eau (ppb) ;
- u_{benz} est l'incertitude-type due à la présence de benzène (ppb) ;
- u_{av} est l'incertitude-type due au moyennage (ppb) ;
- u_{Dsc} est l'incertitude-type due à la différence entre le port de calibrage et le port de prélèvement (ppb) ;
- u_{cg} est l'incertitude-type due au gaz de calibrage (ppb) ;
- $u_{dl,z}$ est l'incertitude-type due à la dérive à long terme au niveau zéro (ppb) ;
- $u_{dl,VLH}$ est l'incertitude-type due à la dérive à long terme au niveau du seuil d'alerte horaire (ppb).

E.3 Calcul des incertitudes-types

E.3.1 Répétabilité au zéro

L'incertitude-type due à la **répétabilité au zéro** $u_{r,z}$ est calculée comme suit :

$$u_{r,z} = s_{r,z} / \sqrt{q} \quad (E.5)$$

avec

$$q = t / ((T_m + T_d) / 2)$$

où

- $u_{r,z}$ est l'incertitude-type due à la répétabilité au zéro (ppb) ;

- t est égal à 3600 s ;
- T_m est le temps de réponse à la montée (s) ;
- T_d est le temps de réponse à la descente (s) ;
- $s_{r,z}$ est l'écart-type de répétabilité au zéro (ppb) ;
- m est le nombre de mesurages de l'essai ($m = 20$).

E.3.2 Répétabilité au niveau du seuil d'alerte horaire

L'incertitude-type due à la **répétabilité au niveau du seuil d'alerte horaire** $u_{r,IV}$ est calculée comme suit :

$$u_{r,VLH} = s_{r,VLH} / \sqrt{q} \quad (E.6)$$

avec

$$q = t / ((T_m + T_d) / 2)$$

$$s_{r,VLH} = (VLH / c_j) \times s_{r,cj}$$

où

- $u_{r,VLH}$ est l'incertitude-type due à la répétabilité au niveau du seuil d'alerte horaire (ppb) ;
- $s_{r,VLH}$ est l'écart-type de répétabilité au niveau du seuil d'alerte horaire (ppb) ;
- t est égal à 3600 s ;
- T_m est le temps de réponse (montée) (s) ;
- T_d est le temps de réponse (descente) (s) ;
- VLH est le seuil d'alerte horaire (ppb) ;
- c_j est la concentration du gaz pendant l'essai (au niveau du seuil d'alerte horaire) (ppb) ;
- m est le nombre de mesurages ($m = 20$).

E.3.3 Ecart de linéarité

L'incertitude-type due à l'**écart de linéarité au niveau du seuil d'alerte horaire** $u_{l,IV}$ est calculée comme suit :

$$u_{l,VLH} = ((dr)_{\max} / 100) \times VLH / \sqrt{3} \quad (E.7)$$

où

- $u_{l,VLH}$ est l'incertitude-type due à l'écart de linéarité au niveau du seuil d'alerte horaire (ppb)
- $(dr)_{\max}$ est le résidu maximum (%)
- VLH est le seuil d'alerte horaire (ppb).

E.3.4 Variation de la pression

L'incertitude-type due à la variation de la **pression du gaz prélevé au niveau du seuil d'alerte horaire** u_{gp} est calculée comme suit :

$$u_{gp} = (b_{gp}/100) \times VLH \times \Delta_{gp} / \sqrt{3} \quad (E.8)$$

avec $\Delta_{gp} = P_1 - P_2$

où

- u_{gp} est l'incertitude-type due à l'influence de la pression (ppb) ;
- b_{gp} est le coefficient de sensibilité à la pression du gaz prélevé (%/kPa) ;
- VLH est le seuil d'alerte horaire (ppb) ;
- Δb_{gp} est la plage de pression utilisée au cours de l'essai en laboratoire (kPa) ;
- P_1 est la pression du gaz prélevé (kPa) ;
- P_2 est la pression du gaz prélevé (kPa).

Note : l'essai relatif à la détermination de l'influence d'une variation de la pression du gaz prélevé n'ayant pas été effectué, cette incertitude-type n'est pas prise en compte dans le calcul de l'incertitude élargie.

E.3.5 Variation de la température du gaz prélevé

L'incertitude-type due à la variation de la **température du gaz prélevé au niveau du seuil d'alerte horaire** u_{gt} est calculée comme suit :

$$u_{gt} = ((VLH / c_j) \times b_{gt}) \times (\Delta_{gt} / \sqrt{3}) \quad (E.9)$$

avec $\Delta_{gt} = T_{ech,1} - T_{ech,2}$

où

- u_{gt} est l'incertitude-type due à la variation de la température du gaz prélevé (ppb) ;
- VLH est le seuil d'alerte horaire (ppb) ;
- c_j est la concentration du gaz d'essai (70 % à 80 % de l'étendue de mesure certifiée) (ppb) ;
- b_{gt} est le coefficient de sensibilité à la température du gaz prélevé (ppb/K) ;
- Δ_{gt} est la plage de température du gaz échantillonné utilisée au cours de l'essai en laboratoire (K) ;
- $T_{ech,1}$ et $T_{ech,2}$ sont les températures d'essai du gaz échantillonné (K).

E.3.6 Variation de la température environnante

L'incertitude-type due à la variation de la **température environnante au niveau du seuil d'alerte horaire** u_{st} est calculée comme suit :

$$u_{st} = ((VLH / c_j) \times b_{st}) \times (\Delta_{st} / \sqrt{3}) \quad (E.10)$$

avec $\Delta_{st} = T_{env_max} - T_{env_min}$

où

- u_{st} est l'incertitude-type due à la variation de la température environnante (ppb) ;
- VLH est le seuil d'alerte horaire (ppb) ;
- c_j est la concentration du gaz d'essai (70 % à 80 % de l'étendue de mesure certifiée) (ppb) ;
- b_{st} est le coefficient de sensibilité à la température environnante (ppb/K) ;
- Δb_{st} est la plage de température environnante utilisée au cours de l'essai en laboratoire (K) ;
- T_{env_max} et T_{env_min} sont les températures environnantes d'essai (K).

E.3.7 Variation de la tension électrique d'alimentation

L'incertitude-type due à la variation de la **tension électrique au niveau du seuil d'alerte horaire** u_v est calculée comme suit :

$$u_v = ((VLH / c_j) \times b_v) \times (\Delta_v / \sqrt{3}) \quad (E.11)$$

avec $\Delta_v = V_{max} - V_{min}$

où

- u_v est l'incertitude-type due à la variation de la tension électrique (ppb) ;
- VLH est le seuil d'alerte horaire (ppb) ;
- c_j est la concentration du gaz d'essai (70 % à 80 % de l'étendue de mesure certifiée) (ppb) ;
- b_v est le coefficient de sensibilité à la tension électrique (ppb/V) ;
- Δ_v est la plage de tension électrique utilisée au cours de l'essai en laboratoire (V) ;
- V_{max} et V_{min} sont les tensions électriques d'alimentation pendant l'essai (V).

E.3.8 Influence de la vapeur d'eau

L'influence de la vapeur d'eau est testée à une teneur en vapeur d'eau d'environ 18550 ppm (correspondant à une humidité relative de 80% à 293 K et 101,3 kPa). Toutefois, l'incertitude doit être établie avec une teneur en vapeur d'eau de 20870 ppm (correspondant à une humidité relative de 90% à 293 K et 101,3 kPa). L'incertitude-type due à **l'interférence provoquée par la présence de vapeur d'eau au niveau du seuil d'alerte horaire** u_{H_2O} est calculée comme suit :

$$X_{H_2O,z,max} = (20870 / C_{H_2O}) \times X_{H_2O,z}$$

$$X_{H_2O,cj,max} = (20870 / C_{H_2O}) \times X_{H_2O,cj}$$

$$X_{H_2O} = ((X_{H_2O,cj,max} - X_{H_2O,z,max}) / c_j) \times VLH + X_{H_2O,z,max}$$

$$u_{H_2O} = \left| X_{H_2O} / c_{H_2O,max} \right| \times \sqrt{\frac{(C_{H_2O,max} - C_{H_2O,cal})^2 + (C_{H_2O,max} - C_{H_2O,cal}) \times (C_{H_2O,min} - C_{H_2O,cal})}{+ (C_{H_2O,min} - C_{H_2O,cal})^2}}{3}} \quad (E.12)$$

où

$X_{H_2O,z,max}$	est l'influence d'une concentration en vapeur d'eau de 20870 ppm à la concentration zéro en ozone (ppb) ;
c_{H_2O}	est la concentration en vapeur d'eau pendant le test en laboratoire (environ 18550 ppm) (ppm)
$X_{H_2O,z}$	est l'influence de la concentration en vapeur d'eau d'essai c_{H_2O} à la concentration zéro en ozone (ppb) ;
$X_{H_2O,cj,max}$	est l'influence d'une concentration en vapeur d'eau de 18000 ppm à la concentration en ozone d'essai c_j (ppb) ;
$X_{H_2O,cj}$	est l'influence de la concentration en vapeur d'eau d'essai c_{H_2O} à la concentration en ozone d'essai c_j (ppb) ;
X_{H_2O}	est l'influence d'une concentration en vapeur d'eau de 20870 ppm au niveau du seuil d'alerte horaire (ppb) ;
c_j	est la concentration du gaz d'essai en ozone (ppb) ;
VLH	est le seuil d'alerte horaire (ppb) ;
u_{H_2O}	est l'incertitude-type due à l'interférence provoquée par la présence de vapeur d'eau (ppb) ;
$c_{H_2O,max}$	est la concentration maximale en vapeur d'eau (= 20870 ppm) ;
$c_{H_2O,min}$	est la concentration minimale en vapeur d'eau (= 6960 ppm).
$c_{H_2O,cal}$	est la concentration en vapeur d'eau du gaz de calibrage (0 ppm)

E.3.9 Influence de la présence de benzène

L'incertitude-type due au **benzène au niveau du seuil d'alerte horaire** (autre que la vapeur d'eau) u_{benz} est calculée comme suit :

$$X_{benz} = ((X_{benz,cj} - X_{benz,z}) / c_j) \times VLH + X_{benz,z}$$

$$u_{benz} = |X_{benz} / c_{benz}| \times \sqrt{\frac{((c_{benz,max} - c_{benz,cal})^2 + (c_{benz,max} - c_{benz,cal}) \times (c_{benz,min} - c_{benz,cal}) + (c_{benz,min} - c_{benz,cal})^2) / 3}{c_{benz}^2}} \quad (E.13)$$

où

$X_{benz,cj}$	est l'influence de la concentration maximale (ppb) de benzène à la concentration d'essai en ozone c_j (ppb) ;
$X_{benz,z}$	est l'influence de la concentration maximale (ppb) de benzène à la concentration zéro en ozone (ppb) ;
X_{benz}	est l'influence de benzène au niveau du seuil d'alerte horaire (ppb) ;
c_j	est la concentration d'essai en ozone (ppb) ;
VLH	est le seuil d'alerte horaire (ppb) ;
u_{benz}	est l'incertitude-type due à l'interférence provoquée par la présence de benzène (ppb) ;
c_{benz}	est la concentration en benzène au cours de l'essai (ppb) ;

$c_{benz,max}$ est la valeur maximale de la plage de variation en benzène (ppb) ;

$c_{benz,min}$ est la valeur minimale de la plage de variation en benzène (ppb)

$c_{benz,cal}$ est la concentration en benzène dans le gaz de calibrage (ppb)

E.3.10 Erreur de moyennage

L'incertitude-type due à l'**erreur de moyennage** u_{av} , est calculée comme suit :

$$u_{av} = ((X_{av} / 100) \times VLH) / \sqrt{3} \quad (E.14)$$

où

u_{av} est l'incertitude-type due à l'erreur de moyennage (ppb) ;

X_{av} est l'erreur de moyennage (% de la valeur mesurée) ;

VLH est le seuil d'alerte horaire (ppb).

E.3.11 Différence entre port de prélèvement et port de calibrage

L'incertitude-type due à la **différence entre le port de prélèvement et le port de calibrage** u_{Dsc} , est calculée comme suit :

$$u_{Dsc} = ((D_{sc} / 100) \times VLH) / \sqrt{3} \quad (E.15)$$

où

u_{Dsc} est l'incertitude-type due à la différence entre le port de prélèvement et le port de calibrage (ppb) ;

D_{sc} est la différence entre le port de prélèvement et le port de calibrage (%) ;

VLH est le seuil d'alerte horaire (ppb).

E.3.12 Gaz de calibrage

L'incertitude-type due au **gaz de calibrage** u_{cg} , est calculée comme suit :

$$u_{cg} = ((X_{cg} / 100) \times VLH) / 2 \quad (E.16)$$

où

u_{cg} est l'incertitude-type due au gaz de calibrage (ppb) ;

X_{cg} est l'incertitude-élargie du gaz de calibrage (%) ;

VLH est le seuil d'alerte horaire (ppb).

E.3.13 Dérive à long terme au zéro

L'incertitude-type due à la **dérive à long terme au zéro**, $u_{dl,z}$, est calculée comme suit :

$$u_{dl,z} = D_{l,z} / \sqrt{3} \quad (E.17)$$

où

$u_{dl,z}$ est l'incertitude due à la dérive à long terme au zéro (ppb) ;

$D_{l,z}$ est la dérive à long terme au zéro (ppb).

E.3.14 Dérive à long terme au niveau du seuil d’alerte horaire

L’incertitude-type due à la **dérive à long terme au niveau du seuil d’alerte horaire**, $u_{dl,v}$, est calculée comme suit :

$$u_{dl,VLH} = (D_{l,s} / 100 \times VLH) / \sqrt{3} \quad (E.18)$$

où

$u_{dl,VLH}$ est l’incertitude due à la dérive à long terme au niveau du seuil d’alerte horaire (ppb) ;

$D_{l,s}$ est la dérive à long terme au niveau du seuil d’alerte horaire (ppb) ;

VLH est le seuil d’alerte horaire (ppb).

E.3.15 Reproductibilité dans les conditions de site

L’incertitude-type due à la **reproductibilité dans les conditions sur site**, u_R est calculée comme suit :

$$u_R = s_R \times \frac{VLH}{av} \quad (E.19)$$

où

u_R est l’incertitude-type due à la reproductibilité dans les conditions de site (ppb) ;

s_R est l’écart-type de reproductibilité dans les conditions sur site (ppb) ;

VLH est le seuil d’alerte horaire (ppb) ;

av est la concentration moyenne pendant l’essai sur site (ppb).

