



INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES

Evaluation d'un analyseur d'oxydes d'azote NO, NO₂, NO_x par chimiluminescence

Appareil Monitor Europe ML 9841 B

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

Danièle GUILLARD – Yves GODET

*Unité « Qualité de l'Air »
Direction des Risques Chroniques*

Avril 2001

Evaluation d'un analyseur **d'oxydes** d'azote NO, NO₂, NO_x par chimiluminescence

Appareil Monitor Europe ML 9841 B

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

Loi sur l'Air – Convention 18/99

D. GUILLARD – Y. GODET

Ce document comporte 70 pages (hors couverture et annexes).

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Danièle GUILLARD Yves GODET	Rémi PERRET	Michel NOMINE Martine RAMEL
Qualité	Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIERES

1. RÉSUMÉ	4
2. INTRODUCTION	7
3. PRINCIPE DE LA MESURE	7
3.1 Rappel	7
3.2 Application sur le modèle ML 9841 B - Particularités	7
4. DESCRIPTION SOMMAIRE DE L'ANALYSEUR	9
4.1 Cycles d'analyse	9
4.2 Caractéristiques techniques du ML 9841 B	9
4.3 Présentation de l'appareil	15
5. DESCRIPTION DE LA CHAÎNE DE MESURE	19
5.1 Banc d'essai	19
5.2 Banc pour titration en phase gazeuse	21
5.3 Fluides utilisés	22
5.4 Chaîne d'acquisition de données	22
5.5 Validation de la chaîne d'acquisition de données	23
5.6 Test du banc de dilution des gaz	23
5.7 Conclusion sur les points de validation	23
5.8 Titration en phase gazeuse sur l'analyseur de comparaison et l'analyseur à tester	23
6. ESSAIS METROLOGIQUES	24
6.1 Temps de réponse, temps mort, temps de montée et de descente	24
6.2 Limite de décision, limite de détection, limite de quantification	37
6.3 Linéarité	41
6.4 Dérive	58
7. ETUDE DE L'INFLUENCE DE PARAMETRES PHYSIQUES	62
7.1 Influence de la pression atmosphérique	62
7.2 Influence de la température	64
7.3 Influence de l'humidité	66
7.4 Influence de la tension d'alimentation électrique sur le fonctionnement de l'analyseur	67

8. INFLUENCE DES INTERFERENTS GAZEUX.....	68
8.1 Définition	68
9. REMARQUES SUR L'APPAREIL MONITOR EUROPE ML 9841 B.....	68
9.1 Mise en service.....	68
9.2 Fonctionnement de l'appareil.....	68

1. RESUME

L'analyseur d'oxydes d'azote par chimiluminescence « MONITOR EUROPE » ML 9841 B commercialisé par la Société ECOMESURE a été évalué selon la norme X 20 300. La gamme de mesure était de 0 à 1 000 ppb.

Les valeurs des caractéristiques métrologiques qui ont été déterminées, sont indiquées dans les tableaux récapitulatifs ci-après, et comparées au projet de spécifications étudié dans le cadre du groupe de travail AFNOR (commission X 43 B et D).

Cette comparaison montre que l'appareil a, dans l'ensemble, des performances meilleures que les spécifications.

Le paramètre d'influence le plus important est l'humidité de l'air (comme sur tous les appareils à chimiluminescence) ; l'étude de l'influence de la température a donné des résultats difficiles à interpréter et mériterait d'être complétée.

Tableau récapitulatif

(page 1/2)

TABLEAU RECAPITULATIF DE L'EVALUATION D'UN ANALYSEUR DE NO-NOx PAR CHIMILUMINESCENCE : ML9841B			Projet de SPECIFICATION
SELON LA NORME NFX 20-300			du 4 avril 2001
TEMPS DE REPONSE SUR 1 CYCLE NO/N2 NO dans NO-NO2 / N2 NO2 dans NO-NO2 / N2	ML 9841B n° M1285-M550		OBSERVATIONS Les essais montrent que , sur les sites de proximité , le calcul de la différence NOx-NO est toujours juste. (effet de la boucle de retard) Le mode de calcul du test 't' tel que l'indique la norme révèle une linéarité complète sur la gamme 20 - 600ppb pour le NO Le mode de calcul du test 't' tel que l'indique la norme révèle une bonne linéarité sur la gamme 10-300ppb pour les essais allant de 5% à 60% de la gamme étudiée (2.16% Ec Ty Re à 2% de la gamme étudiée) pour les essais allant de 2.5% à 30% de la gamme étudiée (8.7% Ec Ty Re à 1% de la gamme étudiée)
	cycle croissant	cycle décroissant	
	27.7 secondes	39.9 secondes	
20 secondes	27.9 secondes		
78 secondes	89 secondes		
220 secondes			
220 secondes			
TEMPS DE REPONSE SUR 10 CYCLES NO/N2 NO dans NO-NO2 / N2 NO2 dans NO-NO2 / N2	ML 9841B n° M1285-M550		
	cycle croissant	cycle décroissant	
	24.7 secondes	33.4 secondes	
32.5 secondes	38.5 secondes		
77.5 secondes	84.1 secondes		
220 secondes			
220 secondes			
LINEARITE NO dans NO-NO2 / N2 NO2 dans NO-NO2 / N2	ML 9841B n° M1285-M550		
	test "t" respecté		
	test "t" respecté		
5% de la valeur entre 2 et 100% de la plage			
REPETABILITE NO dans NO-NO2 / N2 NO2 dans NO-NO2 / N2	ML 9841B n° M1285-M550		
	0.11%<écart type relatif moyen%<0.58%		
	0.29%<écart type relatif moyen%<1.2%		
5ppb			
5ppb			
CALCULS DES LIMITES			
LIMITE DE DECISION NO dans NO-NO2 / N2 NO2 dans NO-NO2 / N2	ML 9841B n° M1285-M550		
	0.76 ppb		
	0.72 ppb		
LIMITE DE DETECTION NO dans NO-NO2 / N2 NO2 dans NO-NO2 / N2	ML 9841B n° M1285-M550		
	0.71 ppb		
	0.75 ppb		
LIMITE DE QUANTIFICATION NO dans NO-NO2 / N2 NO2 dans NO-NO2 / N2	ML 9841B n° M1285-M550		
	1.43ppb		
	1.5 ppb		
5ppb			
5ppb			
DERIVE SUR 13 JOURS AVEC UNE FORTE VARIATION DE LA PRESSION NO dans NO-NO2 / N2 NO2 dans NO-NO2 / N2	ML 9841B n° M1285-M550		
	+ 0.16% / j ± 0.04 %		
	- 0.36 % / j ± 0.08 %		
pas de spécification	Voir remarque sur l'influence de la pression atmosphérique		
pas de spécification			
DERIVE SUR 7JOURS AVEC ELIMINATION DE LA FORTE VARIATION DE LA PRESSION NO dans NO-NO2 / N2 NO2 dans NO-NO2 / N2	ML 9841B n° M1285-M550		
	+ 0.28 % / j ± 0.06		
	-0.04 % / j ± 0.07		
1% / jour	Voir remarque sur l'influence de la pression atmosphérique		
1% / jour			

Tableau récapitulatif

(page 2/2)

TABLEAU RECAPITULATIF DE L'EVALUATION D'UN ANALYSEUR DE NO-NO _x PAR CHIMILUMINESCENCE : ML9841B			Projet de SPECIFICATION
SELON LA NORME NFX 20-300			du 4 avril 2001
INFLUENCE DES PARAMETRES PHYSIQUES		OBSERVATIONS	
PRESSION ATMOSPHERIQUE	ML 9841B n° M1285-M550		
NO dans NO-NO ₂ / N ₂	-2.2 ppb / KPa à 409.2 ppb de moyenne	Voir remarque "essais de dérive"	1% / Kpa
NO ₂ dans NO-NO ₂ / N ₂	0.4 ppb / KPa à 190.7 ppb de moyenne		1% / Kpa
TEMPERATURE	ML 9841B n° M1285-M550		
NO dans NO-NO ₂ / N ₂	Entre 15 et 20°C entre 20 et 35 °C +0.693% / °C +0.202% / °C		0.3% / °C
NO ₂ dans NO-NO ₂ / N ₂	-1.033% / °C +0.484% / °C		0.3% / °C
HYGROMETRIE	ML 9841B n° M1285-M550		
NO dans NO-NO ₂ / N ₂	-0.10% / % HR ou -4.77% / 50% HR		pas de spécification
NO ₂ dans NO-NO ₂ / N ₂	-0.09 % / % HR ou -4.5% / 50% HR		pas de spécification
ALIMENTATION ELECTRIQUE	ML 9841B n° M1285-M550		
NO dans NO-NO ₂ / N ₂	U+10% U-10% -0.12% -0.31%		
NO ₂ dans NO-NO ₂ / N ₂	+ 1.02% + 1.12%		
INFLUENCE D'ESPECES CHIMIQUES (à 95% de la limite de confiance)	ML 9841B n° M1285-M550		
NO dans NO-NO ₂ / N ₂	SO ₂ 0	200ppb d'interférent	
NO ₂ dans NO-NO ₂ / N ₂	0		
NO dans NO-NO ₂ / N ₂	NH ₃ 0	200ppb d'interférent	
NO ₂ dans NO-NO ₂ / N ₂	0		
RENDEMENT DU FOUR	Avant évaluation Après évaluation		
NO dans mélange NO / N ₂	98.3% 98.0%	Résultats calculés sur la moyenne de 2 TPG	

Toutes les valeurs exprimées en ppb sont calculées par rapport aux volumes

2. INTRODUCTION

Ce rapport a pour objet de rendre compte des essais d'évaluation de l'analyseur « Monitor Europe » ML 9841 B pour la détermination de la teneur en NO et NO₂ dans l'air par chimiluminescence. Les essais ont été effectués sur l'appareil n° M1285-M550 réglé sur la gamme d'utilisation 0-1 000 ppb.

Le programme d'essais a été établi avec le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, la société ECOMESURE et l'INERIS sur la base de la norme NF X 20-300.

L'évaluation a été effectuée entre le 21 octobre 2000 et le début du mois de mars 2001 dans les laboratoires de l'INERIS.

3. PRINCIPE DE LA MESURE

3.1 RAPPEL

La chimiluminescence est basée sur la réaction du monoxyde d'azote avec l'ozone en excès, selon la réaction :



* à l'état excité

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

Pour la mesure du NO₂, l'air échantillonné est introduit dans un convertisseur où le dioxyde d'azote est réduit en monoxyde d'azote mole pour mole et le mélange est analysé comme précédemment décrit. Le signal électrique est alors proportionnel à la somme des concentrations en monoxyde d'azote et en dioxyde d'azote appelées NO_x. La quantité de dioxyde d'azote est calculée à l'aide de la différence entre cette concentration et celle obtenue pour le monoxyde d'azote uniquement (lorsque l'air échantillonné n'a pas traversé le convertisseur).

3.2 APPLICATION SUR LE MODELE ML 9841 B - PARTICULARITES

L'analyseur ML 9841 B est un appareil monochambre. Le constructeur, par lettre séparée a reprécisé les renseignements suivants sur les particularités de l'analyseur :

« Alternativement, l'échantillon est, soit injecté directement dans la chambre d'analyse pour la mesure de NO, soit à travers un four de réduction pour la mesure de NO + NO₂.

Cette configuration traditionnelle a été améliorée par l'utilisation des techniques suivantes :

- **Boucle de retard**

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

La mesure de NO₂ étant élaborée par différence entre ces deux valeurs ($NO_2 = NO_x - NO$), une variation brusque de concentration provoque une imprécision sur la mesure de NO₂, pouvant aller jusqu'à l'apparition de valeurs négatives.

Afin de s'affranchir de ce phénomène, le ML 9841 B est équipé d'une boucle de retard sur la voie NO_x, en série avec le four de conversion.

Quand un échantillon est aspiré dans la cellule d'analyse pour la mesure de NO, un échantillon est aspiré simultanément dans la boucle de retard. Cet échantillon après passage dans le four de conversion, est injecté 6 secondes plus tard dans la chambre d'analyse pour la mesure des NO_x.

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

- **Auto-zéro**

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

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

- **Calibration**

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

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

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

- **Filtre Kalman**

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

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

4. DESCRIPTION SOMMAIRE DE L'ANALYSEUR

(Données partielles du manuel en anglais du constructeur)

4.1 CYCLES D'ANALYSE

Lors du prélèvement, l'échantillon est simultanément :

- 1/ injecté directement dans la chambre d'analyse pour la mesure de NO,
- 2/ dirigé vers une boucle de retard sur la voie NOx en série avec le four de conversion.

L'échantillon après passage dans le four de conversion est injecté 6 secondes plus tard dans la chambre de NOx.

Cette méthode permet de mesurer la teneur exacte de NO₂ même si des variations rapides de concentrations se produisent puisque « NO et NOx » sont prélevés simultanément.

La *figure 1* ci-dessous indique le trajet du fluide (flèche « → ») dans l'analyseur.

Le manuel anglais indique tous les éléments relatifs à l'appareil, le manuel français ne reprenant que les chapitres de description de l'appareil (spécifications), l'installation et l'utilisation de l'analyseur.

On notera qu'un ensemble de pompage est associé à l'appareil.

4.2 CARACTERISTIQUES TECHNIQUES DU ML 9841 B

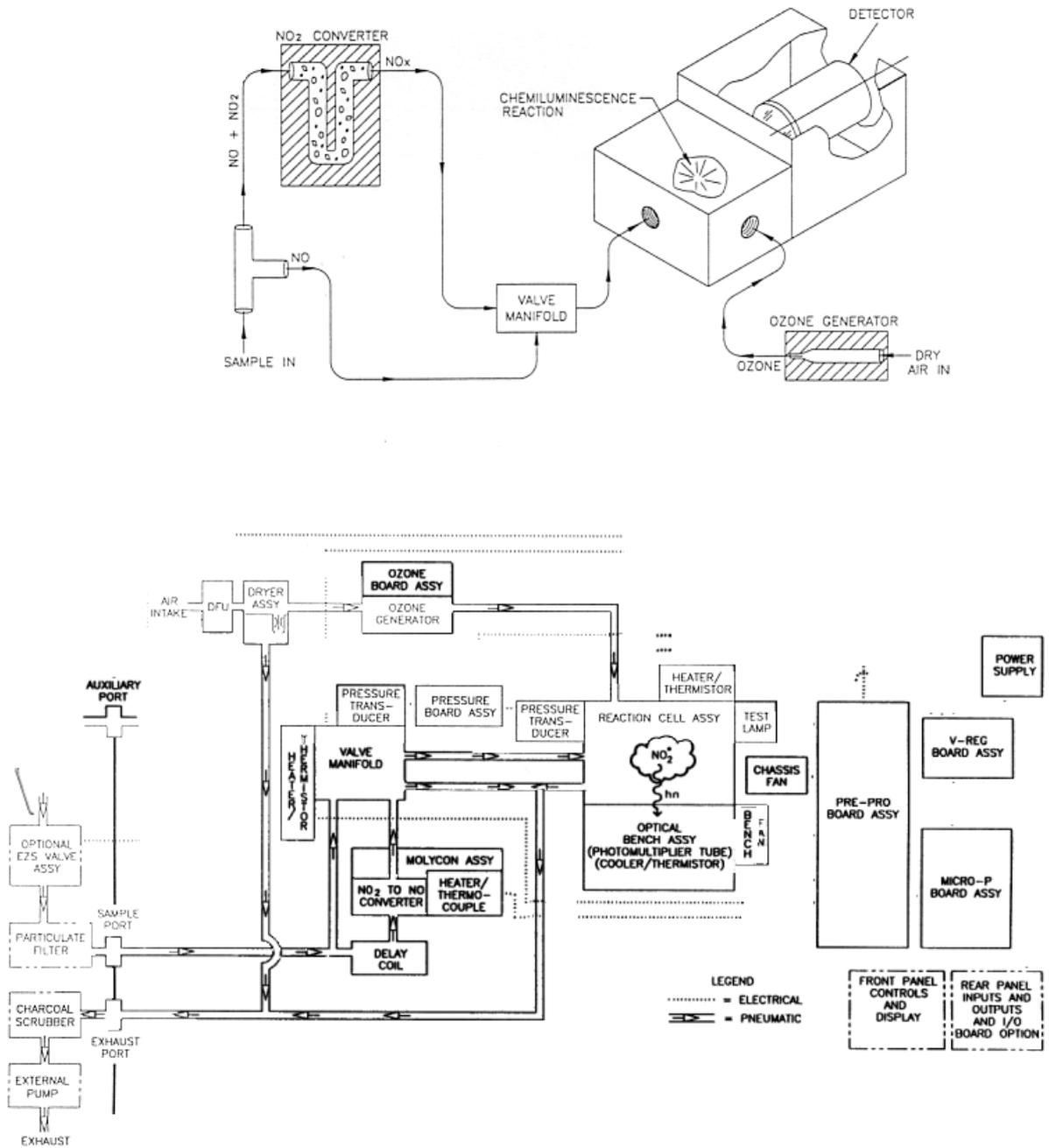
Elles sont données dans le manuel du constructeur dans la rubrique « Spécifications » dont la liste est donnée ci-dessous.

D'autre part, l'appareil a fait l'objet de réglages propres donnés par le constructeur à l'INERIS.

Voir « 9841 B Instrument Data Sheet » joint aux spécifications.

Figure 1

ML9841B NO_x ANALYZER SERVICE MANUAL



Spécifications

(Données du manuel du constructeur)

Gamme

- Afficheur : changement de gamme automatique de 0 à 20 ppm.
Résolution = 0,001 ppm.
- Sortie analogique : 0 à la pleine échelle de 0-0,050 ppm à 0-20 ppm avec offset de 0 %, 5 % et 10 %.
- Changement de gamme de la sortie analogique entre 2 pleines échelles spécifiées par l'utilisateur.

Bruit (RMS)

- Mesure : 0,25 ppb ou 0,1 % de la valeur de concentration, lequel est le plus élevé avec le filtre Kalman activé.
- Sortie analogique : 0,25 ppb ou 0,1 % de la pleine échelle de la sortie analogique, lequel est le plus élevé avec le filtre Kalman activé.

Limite de détection

- Mesure : 0,5 ppb ou 0,2 % de la valeur de concentration, lequel est le plus élevé avec le filtre Kalman activé.
- Sortie analogique : 0,5 ppb ou 0,2 % de la pleine échelle de la sortie analogique, lequel est le plus élevé avec le filtre Kalman activé.

Dérive du zéro

- Température : 0,1 ppb par ° C.
- A température fixe
 - 24 heures : moins de 1ppb
 - 30 jours : moins de 1ppb.

Dérive de l'étalonnage

- Température : 0,1 % par ° C.
- A température fixe
 - 24 heures : 1 % de la lecture
 - 30 jours : 1 % de la lecture.

Lag

Moins de 25 secondes.

Temps de montée et descente à 95 %

Moins de 30 secondes avec le filtre Kalman activé.

Erreur de linéarité

± 1 % de la pleine échelle.

Précision

0,5 ppb ou 1 % de la lecture.

Débit

640 ml/min (débit total pour les deux canaux).

Influence de la pression

Une variation de 5 % de la pression provoque une variation de 1 % sur la lecture.

Température d'utilisation

de 5° à 40° C.

Alimentation

de 99 à 132 VAC ; de 198 à 264 VAC ; de 47 à 63 Hz.

Poids

26,4 kg

Sorties analogiques

- Sélectionnées par menu entre 0-20 mA, 2-20 mA, et 4-20 mA.
- Carte optionnelle 50 broches avec sélection de la gamme par jumpers entre 100 mV, 1 V, 5 V, et 10 V. Offset sélectionné par menu entre 0 %, 5 %, ou 10 %
- Sorties indépendantes pour NO, NO_x et NO₂.

Interfaces numériques

- Sorties RS232 pour la transmission des données, des états et le contrôle à distance.
- Carte DB 50 optionnelle avec contacts d'état, contacts de commande à distance et sorties analogiques.

ML9841B Startup and Calibration Test Procedure



9841B INSTRUMENT DATA SHEET

Date: 07/07/00

Page 1 of 2

	PART NUMBER	SERIAL #	W/O
9841B Sensor	98417010-1	<u>MSSO</u>	<u>ME-P2-30</u> <u>H</u>
9800B Chassis	98001002-1	<u>m1285</u>	<u>ME-P2-30</u> <u>N</u>

Subassembly Revision Level

SUBASSEMBLY	PART NUMBER	REVISION
Microprocessor	98000108-3	<u>C</u>
Software		<u>B1.24</u>
Voltage Regulator	98000056	<u>L</u>
Preprocessor	98410033-2	<u>C</u>
Pressure PCA	98412007	<u>B</u>
O3 Generator	98410121-2	<u>K</u>
Molycon	98415207	<u>C</u>

Subassembly Serial Numbers

SUBASSEMBLY	PART NUMBER	SERIAL NUMBER
PMT	57000010	<u>VW2881</u>
HVPS/Preamp	98412028	<u>2532</u>
Molybdenum chips	002-017300	<u>990608</u>

Instrument Status Information

Gas Flow	<u>0.62</u> slpm
Gas Pressure	<u>26.4</u> torr
Ambient Pressure	<u>736.3</u> torr
Analog Supply	<u>12.041</u> v
Digital Supply	<u>5.043</u> v
Ground Offset	<u>302</u>
Lamp Current	<u>N/A</u> mA

System Temperatures Information

Cell Temp	<u>5.0</u> C
Conv Temp	<u>32.7</u> C
Chassis Temp	<u>32.5</u> C
Manifold Temp	<u>55.1</u> C
Cooler Temp	<u>9.9</u> C



9841B INSTRUMENT DATA SHEET

Preprocessor Settings

Input Lo
Test Measure 0
High Voltage Adjust 53

Final Test Data

Converter Efficiency 98.7%
Instrument Gain 7.951

Response Time to 95% (Seconds)

Rise Time Fall Time
23 seconds 40 seconds

Repeatability

 %

Standard Deviation Noise

Zero: 0.046 ppb Span: 0.101 ppb

Internal Span Data

Flow (Measured): N/A Flow (Calculated): N/A
Temp (Volts): N/A



Test Tech: Paul Hewel
QA Audit: _____

4.3 PRESENTATION DE L'APPAREIL

4.3.1 Encombrement et masse

- longueur : \cong 630 mm
- largeur : \cong 429 mm
- hauteur : \cong 173 mm (198 avec les pieds caoutchouc)
- masse : 26,4 kg.

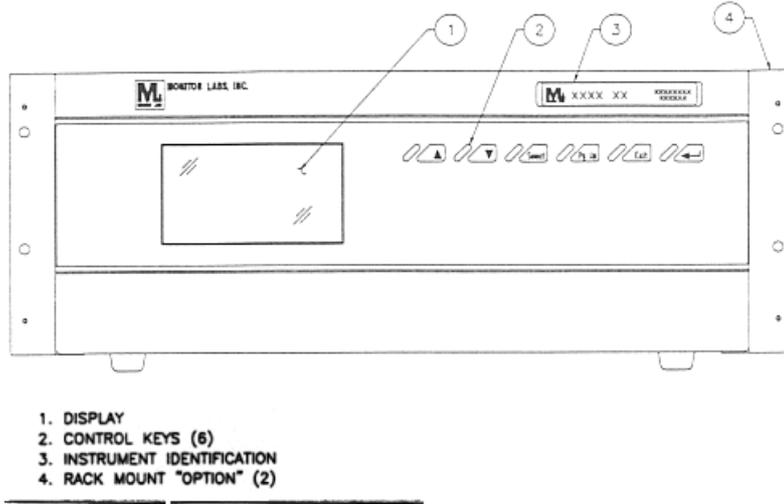
4.3.2 Face avant (figure 2- photo)



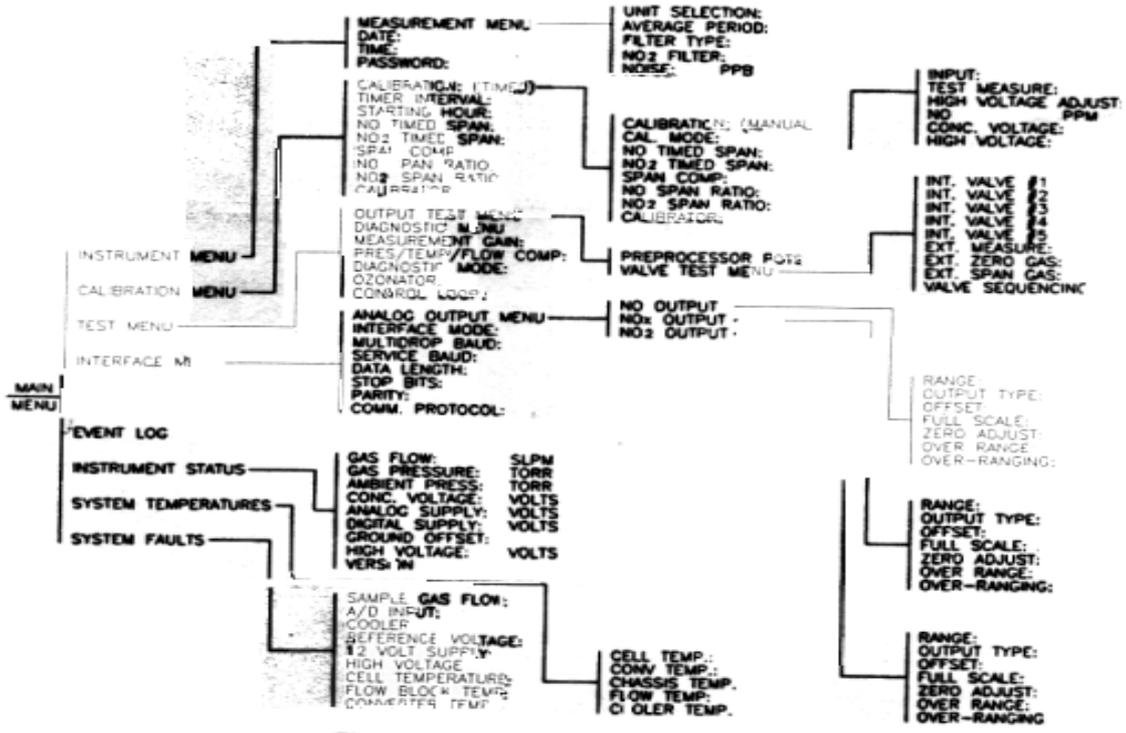
Figure 2

La **figure 3** du manuel nous permet de bien visualiser les touches :

- ① écran-affichage à cristaux liquides
- ② contrôle des « clés » du programme : 6 touches
- ③ plaque d'identification de l'appareil
- ④ option pour la mise en rack de l'appareil (non installé sur l'appareil en test).



Les 6 touches permettent le déroulement des menus et sous-menus dont le modèle ci-dessous est donné par le constructeur.



4.3.3 Face arrière (figure 4 : photo)

Figure 4

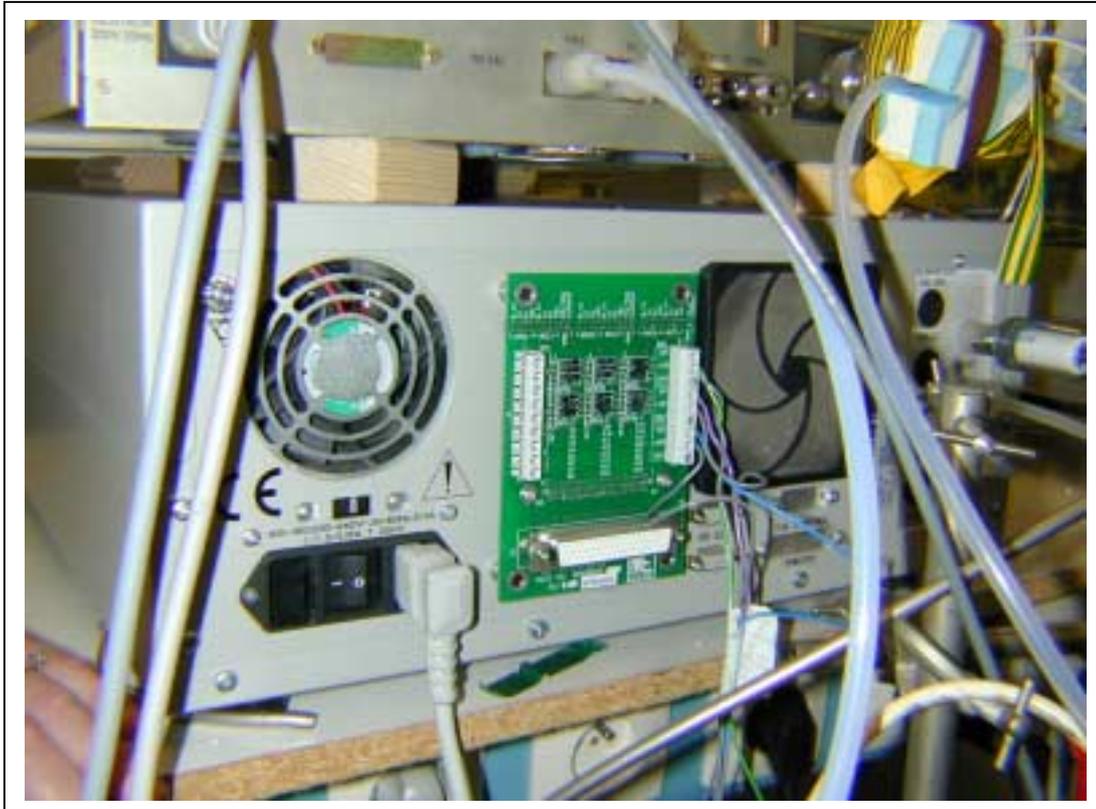
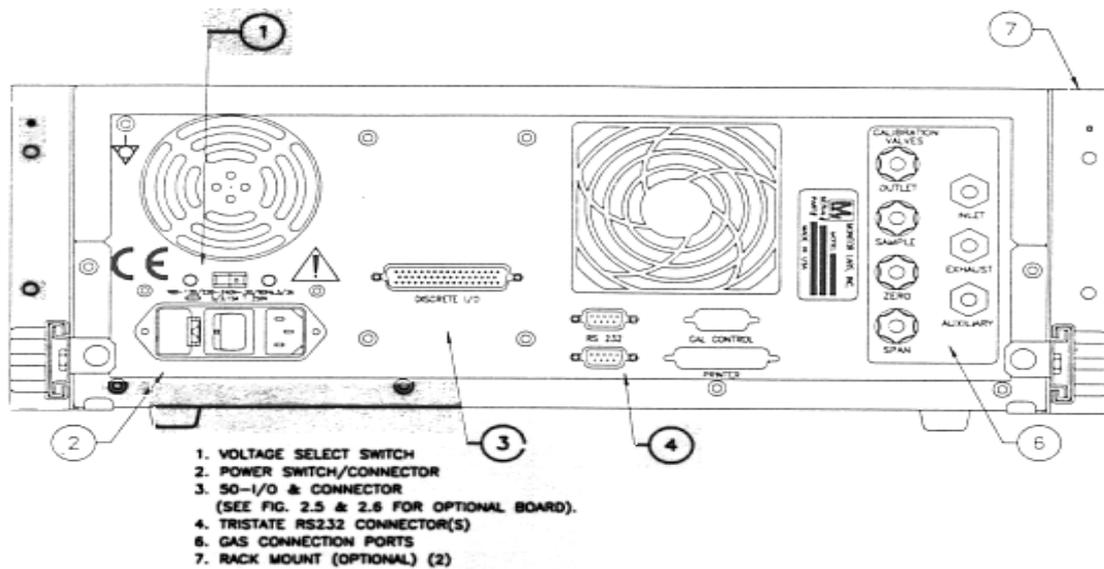


Figure 5 du manuel



La face arrière regroupe :

- les arrivées de fluides,
- les connexions enregistreurs et acquisition des données :
- et différents boutons de réglages.

- ① bouton de sélection de la tension d'utilisation de l'appareil,
- ② bouton de mise sous tension de l'appareil,
- ③ connexion pour cartes d'entrées / sorties optionnelles à 50 broches permettant les sorties en tension et en courant pour enregistreur ou acquisition de données. La méthode d'utilisation est précisée dans le manuel du constructeur,
- ④ connexion RS 232,
ports des connexions de gaz,
- ⑦ élément optionnel pour montage rack.

Pour les essais au laboratoire, « ECOMESURE » a fourni une carte pour une sortie tension de 1 volt.

5. DESCRIPTION DE LA CHAÎNE DE MESURE

5.1 BANC D'ESSAI

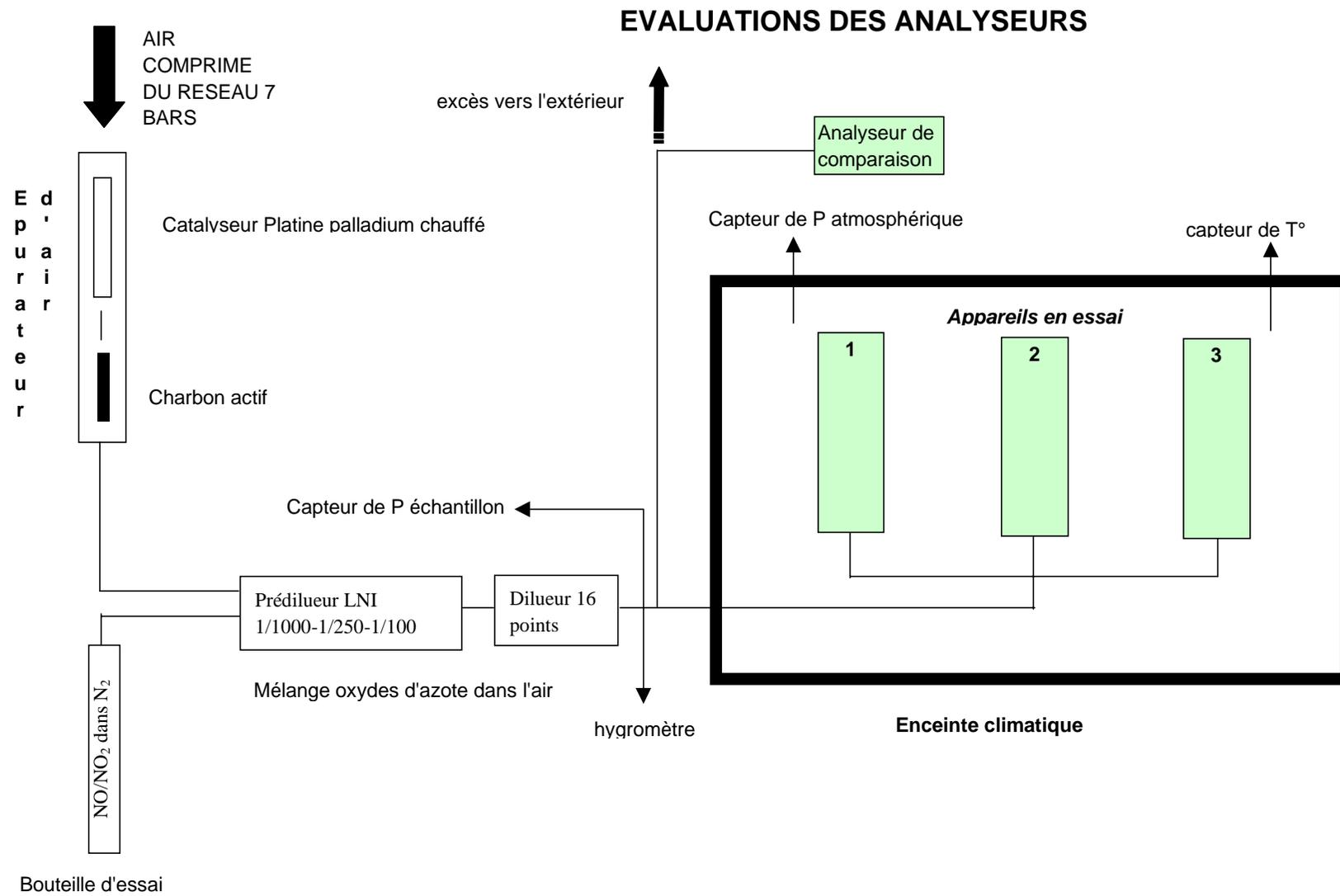
L'évaluation des instruments est effectuée sur un banc d'essai installé à l'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS) à Verneuil en Halatte (Oise).

Le banc d'essai, représenté schématiquement par la *figure 6* ci-dessous, est constitué :

- d'une enceinte climatique dans laquelle sont disposés tous les appareils à tester.
- d'un générateur d'air de zéro à catalyse pour les dilutions.
- d'une chaîne d'acquisition de données AOIP
- de capteurs de pression de température d'hygrométrie contrôlés par l'INERIS ou par un organisme extérieur certifié.

On remarquera que compte tenu de la difficulté d'obtenir des circuits non pollués avec le NO₂ un système de vannes ¼ de tour a permis de travailler en circuit fermé pour éviter toute pollution extérieure du circuit notamment avec l'humidité au démarrage.

Figure 6



5.2 BANC POUR TITRATION EN PHASE GAZEUSE

Un banc de titration en phase gazeuse (TPG) est utilisé pour contrôler le rendement du four de conversion $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}$ (*figure 7*).

La TPG a été effectuée avant et après les essais d'évaluation avec un générateur d'air de zéro ; un dilueur 10 points muni d'un générateur d'ozone de la société LNI.

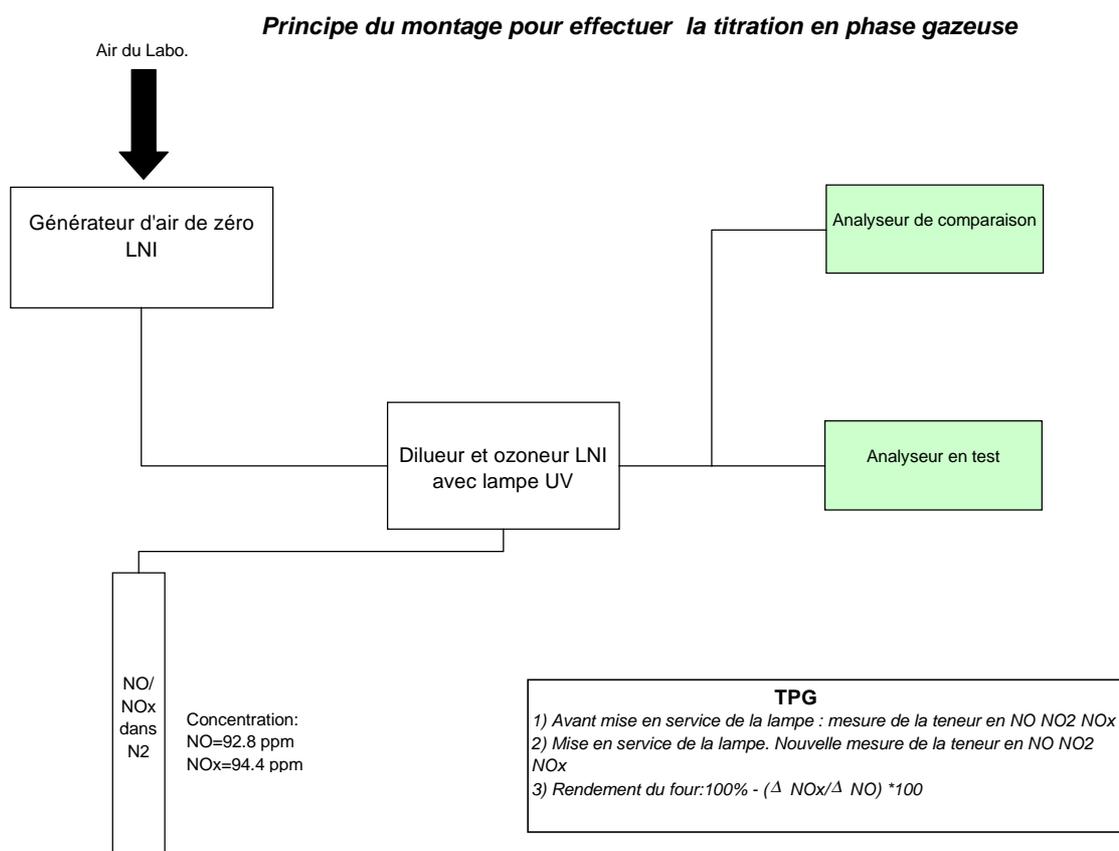


Figure 7

5.3 FLUIDES UTILISES

- Azote « N50 »
- Mélange de NO/ NO₂ à $\cong 70/35$ ppm / N₂
- NO/N₂ à 90 ppm muni d'un certificat d'analyse
- une bouteille à 800 ppb de NO/N₂ raccordé à la chaîne nationale du LNE.

5.4 CHAINE D'ACQUISITION DE DONNEES

La *figure 8* donne le schéma de la chaîne d'acquisition.

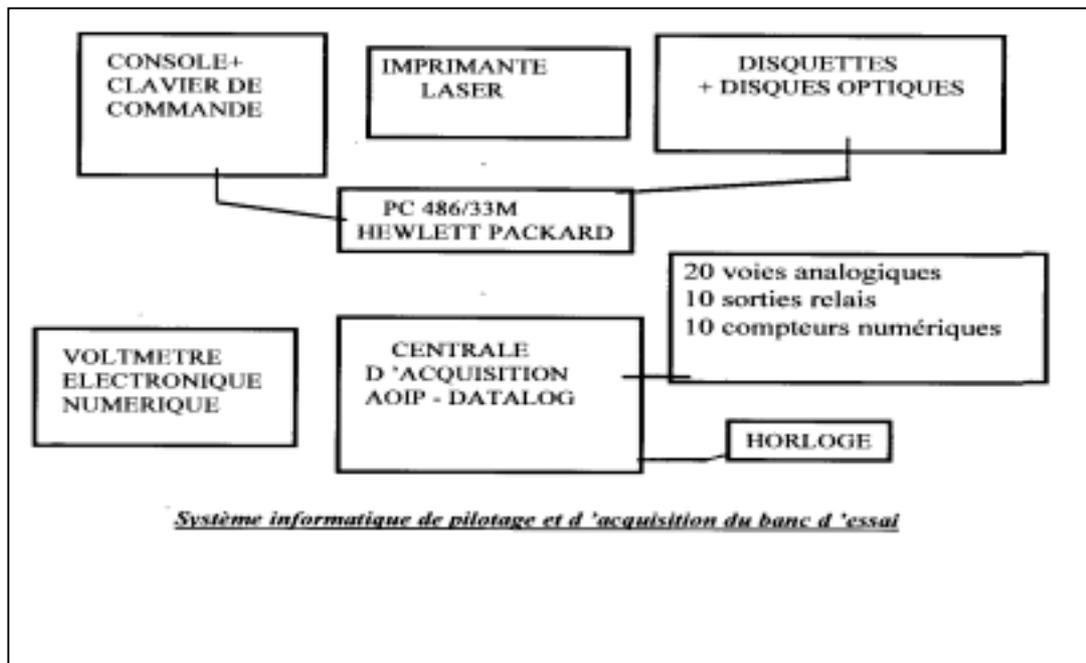


Figure 8

5.5 VALIDATION DE LA CHAÎNE D'ACQUISITION DE DONNÉES

Avant de commencer l'évaluation des analyseurs, les voies de mesure ont été validées de la façon suivante :

- émission de tension de référence de 0 à 1 volt par pas de 100 mV (0-50 mV puis 100..) sur les sorties analogiques correspondant au branchement des capteurs et des sorties analogiques des analyseurs à tester ou de comparaison,
- vérification sur écran ordinateur de la réponse à $\pm 0,1$ mV.

5.6 TEST DU BANC DE DILUTION DES GAZ

- Calibrage de l'analyseur de comparaison avec un étalon de « transfert » NO à 800 ppb (prêté par AIRPARIF), après vérification de la valeur zéro et réglage des temps de réponse (le rendement du four de conversion étant de l'ordre de 99 %).
- Emission d'une valeur proche de 800 ppb en NO à partir de: NO / N₂ à $\cong 90$ ppm dilué par le banc de génération des gaz et vérification de la réponse sur l'analyseur de comparaison.
- Emission d'une valeur proche de 800 ppb en NO_x à partir d'un mélange de gaz NO-NO₂/N₂ et vérification de la réponse sur l'analyseur de comparaison.

5.7 CONCLUSION SUR LES POINTS DE VALIDATION

1/ Les tensions de référence générées sont correctement enregistrées par le système d'acquisition à $\pm 0,1$ mV.

2/ Les mesures des concentrations de NO/ N₂ et NO- NO₂ / N₂, après dilutions, indiquées par l'analyseur de comparaison correspondent bien aux valeurs données par les certificats d'analyse à l'incertitude près.

5.8 TITRATION EN PHASE GAZEUSE SUR L'ANALYSEUR DE COMPARAISON ET L'ANALYSEUR A TESTER.

Le banc d'essai utilisé est celui décrit au § 5.2.

- Génération de gaz de zéro sur les analyseurs branchés en parallèle.
- Génération d'un gaz de NO à 800 ppb → lecture en NO – NO₂ – NO_x.
- Génération de NO + $\cong 200$ ppb de O₃ après un temps de stabilisation lecture de NO, NO₂, NO_x (phase d'oxydation du NO avec l'ozone).

Rendement de four de conversion NO₂→ NO :

moyenne de 3TPG :	• Analyseur de comparaison :	99 %
	• Analyseur ML 9841 B :	98,3 %.

6. ESSAIS METROLOGIQUES

Les essais ont été réalisés conformément à la norme AFNOR NF X 20-300. Les conditions ont été fixées de la façon suivante :

- température de l'enceinte climatique pour tous les essais autres que l'étude de l'influence de la température : 22° C,
- échantillon sec sauf pour l'essai d'hygrométrie,
- température du laboratoire : 22° C (systèmes de génération de gaz, acquisition de données...),
- pression atmosphérique contrôlée et enregistrée durant tous les essais,
- surveillance de la pression de la ligne fluidique par un capteur différentiel,
- surveillance de la température du banc d'essai des analyseurs par une sonde de température,
- calibrations réalisées avec du NO/ N₂.

6.1 TEMPS DE REPONSE, TEMPS MORT, TEMPS DE MONTEE ET DE DESCENTE

La norme NF X 20-300 donne les directives pour la détermination des temps de réponse. Celles-ci sont données en **Annexe 1**.

6.1.1 Application à l'analyseur ML 9841 B.

L'analyse a été configurée avec un temps d'intégration automatique à 30 secondes.

Chaque épreuve a consisté à soumettre l'instrument à un cycle qui comportait un palier au niveau zéro de gaz de concentration pendant 1 200 secondes et un palier à un niveau de concentration de NO ou d'un mélange de NO-NO₂ pendant 1 200 secondes ; le cycle total étant donc 2 400 secondes ou 40 minutes.

L'opération a été réalisée 10 fois, sur un seul niveau de concentration :

NO seul ; NO / N ₂	=	520,5 ppb pour 1 cycle,
NO seul : NO / N ₂	=	871,7 ppb pour 10 cycles
NO + NO ₂ / N ₂ en mélange	=	500,4 ppb NO
		256,0 ppb NO ₂
		pour 1 cycle ou 10 cycles.

- Les résultats sont rassemblés dans les tableaux ci-après ainsi que les représentations graphiques correspondantes à sauts croissants et à sauts décroissants de concentrations.

Les valeurs présentes sont les valeurs réelles, l'offset de l'appareil étant de zéro.

Tableau 1

ETUDE DU TEMPS DE REPONSE DU NO DANS UN MELANGE DE NO/N2 (520.5ppb)

ANALYSEUR MONITOR LABS - ML9841B

Moyenne des valeurs obtenues sur 1 cycle croissant et 1 cycle décroissant

Concentration d'essai =520.5 ppb de NO

Température de l'essai : 22.0°C

Concentration stabilisée: C_x= 521.3 ppb

Pression atmosphérique :1010.3 hPa

Concentration stabilisée: C₀= 0ppb

temps total du cycle:2400secondes

Réglage appareil:"average période" :1minute

gamme étudiée: 0-1000ppb

	Variation croissante	Variation décroissante
temps mort (s)	26.0 secondes	36.3 secondes
temps de réponse (s)	27.7 secondes	39.3 secondes
temps de montée (s)	1.7 secondes	
temps de descente (s)		3 secondes

temps secondes	Cycle croissant ppb	Cycle décroissant ppb
0	0	521,0
2	0	521,0
4	0	521,0
6	0	521,0
8	0	521,0
10	0	521,0
12	0	520,3
14	0	520,3
16	0	519,5
18	0	518,8
20	0	517,3
22	0	515,9
24	5	513,7
26	49,4	509,9
28	522,1	509,9
30	522,3	509,9
32	522,3	509,9
34	522,4	509,9
36	521,7	505,5
38	521,7	480,3
40	521,7	150,8
42	521,7	0,4
44	521	0,5
46	521	0,4
48	520,9	0,4
50	520,2	0,4
52	520,1	1,2
54	519,4	1,2
56	519,4	1,2
58	519,4	1,2
60	520,1	1,2
62	520	1,2
64	520,8	0,5
66	520,8	0,4
68	521,4	0,5
70	521,5	0,4
72	521,5	0,4
74	521,4	0,5
76	521,4	0,4
78	521,4	0,4
80	521,4	0,5
82	520,7	0,4
84	520,6	0,4
86	520,6	0,5

temps secondes	Cycle croissant ppb	Cycle décroissant ppb
88	519,8	0,5
90	519,8	0,4
92	519,7	0
94	519,8	0
96	519,8	0
98	519,8	0
100	519,7	0
102	519,7	0
104	519,6	0
106	519,6	0
108	519,6	0
110	519,6	0
112	519,6	0
114	519,6	0,5
116	519,6	0,5
118	519,6	0,5
120	519,6	0,5
122	519,6	0,5
124	519,6	0,4
126	519,6	0,5
128	519,6	0,5
130	519,6	0
132	519,6	0
134	519,6	0
136	520,3	0
138	520,3	0
140	520,4	0
142	520,3	0
144	520,4	0
146	520,4	0
148	520,3	0
150	520,3	0
152	520,3	0
154	520,4	0
156	520,3	0
158	520,4	0
160	520,3	0

Figure 9

**Etude du temps de réponse du NO dans un mélange de NO/N₂ : 520.5ppb
un cycle croissant - ML 9841B**

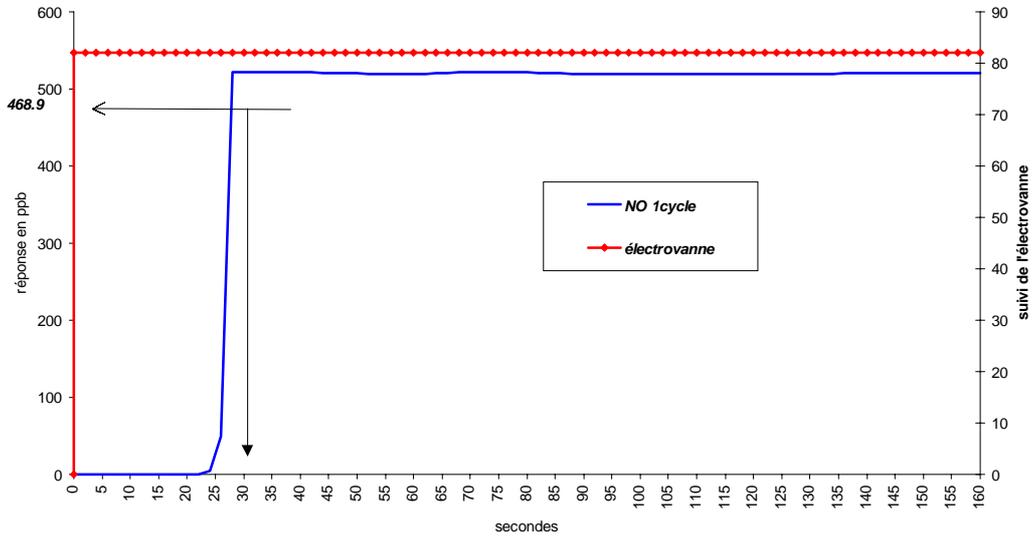


Figure 10

**Etude du temps de réponse du NO dans un mélange de NO/N₂ :
520.5ppb un cycle décroissant - ML 9841B**

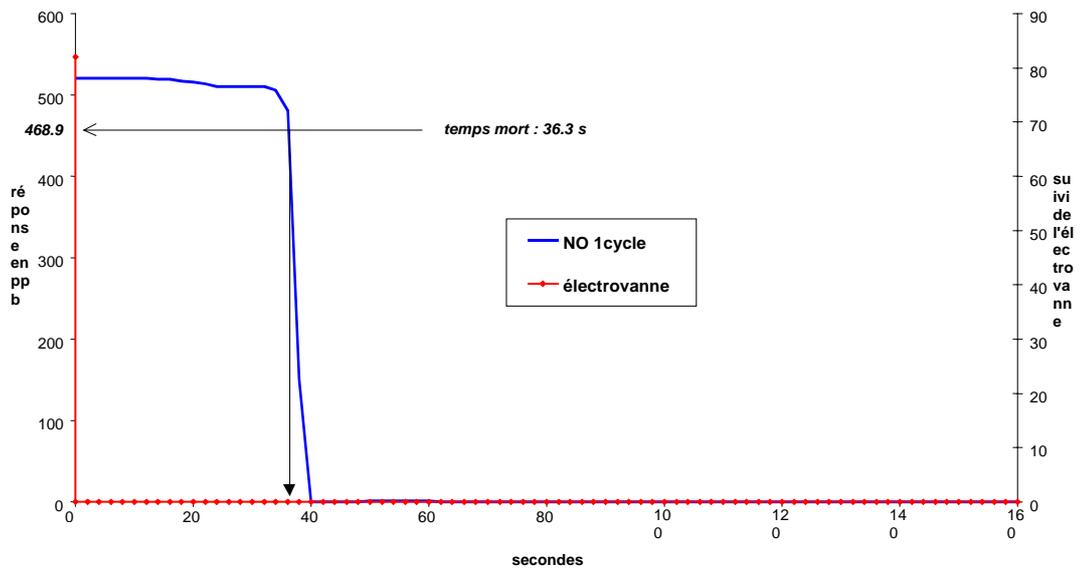


Tableau 2

ETUDE DU TEMPS DE REPONSE DU NO DANS UN MELANGE DE NO/N2

ANALYSEUR Monitor Labs -ML9841B

Moyenne des valeurs obtenues sur 10 cycles croissants et 9 cycles décroissants

Concentration d'essai =871.7 ppb de NO

Concentration stabilisée: C_x= 862.0ppb

Concentration stabilisée: C₀= 0 ppb

Réglage appareil:1 minute

Température de l'essai : 22.0

Pression atmosphérique :1010.3hPa

temps total du cycle:2400secondes

gamme étudiée: 0-1000ppb

	Variation croissante	Variation décroissante
temps mort (s)	14,3	25,2
temps de réponse (s)	24,7	33,4
temps de montée (s)	10,4	
temps de descente (s)		8,2

temps secondes	Cycle croissant ppb	Cycle décroissant ppb
0	0,0	862,0
5	0,0	862,0
10	0,7	861,6
15	97,6	860,2
20	217,1	857,5
25	811,5	802,6
30	816,0	270,9
35	861,2	2,8
40	860,8	2,5
45	860,5	1,9
50	860,4	1,4
55	860,2	1,1
60	860,7	0,9
65	861,0	0,7
70	861,4	0,7
75	861,4	0,6
80	861,8	0,4
85	861,6	0,4
90	861,4	0,4
95	861,8	0,4
100	862,0	0,4
105	861,7	0,4
110	861,7	0,3
115	861,6	0,3
120	861,6	0,2
125	861,5	0,1
130	861,6	0,1
135	861,5	0,1
140	861,5	0,1
145	861,7	0,1
150	861,6	0,1
155	861,5	0,1
160	861,7	0,1
165	861,9	0,0
170	861,7	0,0
175	861,8	0,0
180	861,7	0,0
185	862,0	0,0
190	862,0	0,0
195	862,1	0,0
200	862,1	0,1
205	862,0	0,1
210	861,7	0,0
215	861,6	0,0

temps secondes	Cycle croissant ppb	Cycle décroissant ppb
220	861,6	0,0
225	861,5	0,0
230	861,5	0,1
235	861,5	0,1
240	861,6	0,1
245	861,7	0,1
250	861,8	0,1
255	861,7	0,0
260	861,7	0,0
265	861,7	0,0
270	861,6	0,0
275	861,7	0,0
280	861,6	0,0
285	861,6	0,0
290	861,5	0,0
295	861,5	0,1
300	861,6	0,1
305	861,4	0,1
310	861,5	0,1
315	861,5	0,0
320	861,5	0,0
325	861,6	0,0
330	861,6	0,0
335	861,5	0,1
340	861,5	0,1
345	861,4	0,1
350	861,4	0,0
355	861,5	0,0
360	861,3	0,0
365	861,4	0,0
370	861,4	0,0
375	861,5	0,0
380	861,5	0,0
385	861,5	0,0
390	861,5	0,0
395	861,3	0,0
400	861,5	0,0

Figures 11

**Etude du temps de réponse du NO/N2 : 871.7ppb
10 cycles croissants - ML9841B**

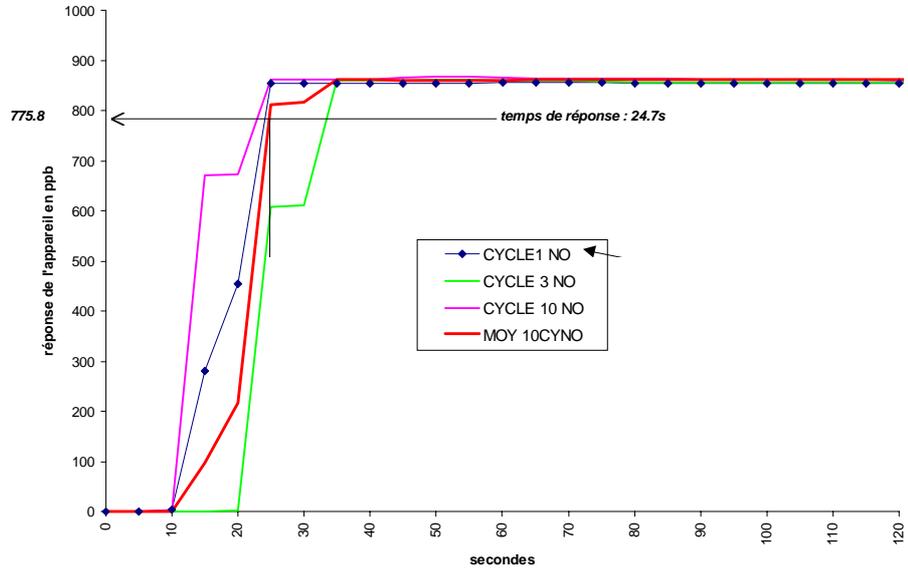


Figure 12

**Etude du temps de réponse du NO dans un mélange de NO/N2 : 871.7ppb
9 cycles décroissants - ML9841B**

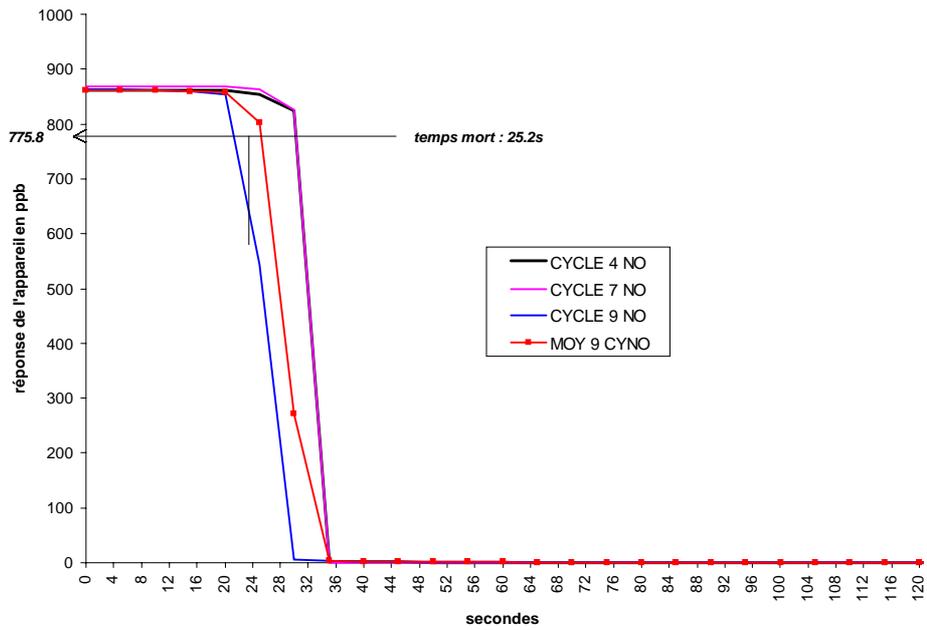


Tableau 3

ETUDE DU TEMPS DE REPONSE DU NO DANS UN MELANGE DE NO-NO2/N2 (500.4ppb/256.0ppb)

ANALYSEUR MONITOR LABS - ML9841B

Moyenne des valeurs obtenues sur 1 cycle croissant et 1 cycle décroissant

Concentration d'essai =500.4 ppb de NO2
 Concentration stabilisée: Cx=499.4ppb
 Concentration stabilisée: C0= 0 ppb
 Réglage appareil:1 minute

Température de l'essai : 25.6°C
 Pression atmosphérique :1009.1 hPa
 temps total du cycle:2400secondes
 gamme étudiée: 0-1000ppb

	Variation croissante	Variation décroissante
temps mort (s)	18 secondes	25.8 secondes
temps de réponse (s)	20 secondes	27.8 secondes
temps de montée (s)	2 secondes	
temps de descente (s)		2 secondes

temps secondes	Cycle croissant ppb	Cycle décroissant ppb
0	0	496,4
2	0	496,5
4	0	496,4
6	0	496,5
8	0	496,5
10	0	496,5
12	0	496,5
14	0	496,5
16	0	496,5
18	2,7	495,7
20	464	494,2
22	494,1	492,1
24	493,9	489,9
26	493,6	449,1
28	493,5	29,0
30	496,2	0,0
32	497,5	0,0
34	498,9	0,0
36	499,5	0,0
38	499,4	0,0
40	500	0,0
42	499,9	0,0
44	500,6	0,0
46	500,5	0,0
48	501,2	0,0
50	501,1	0,0
52	501	0,0
54	500,2	0,0
56	500,2	0,0
58	499,4	0,0
60	499,4	0,0
62	499,3	0,0
64	498,6	0,0
66	498,6	0,0
68	498,6	0,0
70	498,5	0,0
72	498,6	0,0
74	498,6	0,0
76	498,5	0,0
78	498,5	0,0
80	498,5	0,0
82	497,7	0,0
84	497,7	0,0
86	497,6	0,0

temps secondes	Cycle croissant ppb	Cycle décroissant ppb
88	497,6	0
90	497,6	0
92	497,5	0
94	496,9	0
96	496,8	0
98	497,5	0
100	497,6	0
102	497,5	0
104	498,3	0
106	498,2	0
108	498,3	0
110	498,3	0
112	498,3	0
114	498,3	0
116	498,3	0
118	498,2	0
120	498,2	0
122	498,2	0
124	498,2	0
126	498,2	0
128	498,2	0
130	498,2	0
132	498,2	0
134	498,2	0
136	498,2	0
138	498,2	0
140	498,2	0
142	498,2	0
144	498,2	0
146	498,2	0
148	498,2	0
150	498,2	0
152	498,2	0
154	498,2	0
156	498,2	0
158	498,2	0
160	498,9	0

Figure 13

Réponse du NO dans le mélange NO-NO2 sur un cycle
concentration =500.4/256.0 ppb - ML9841B

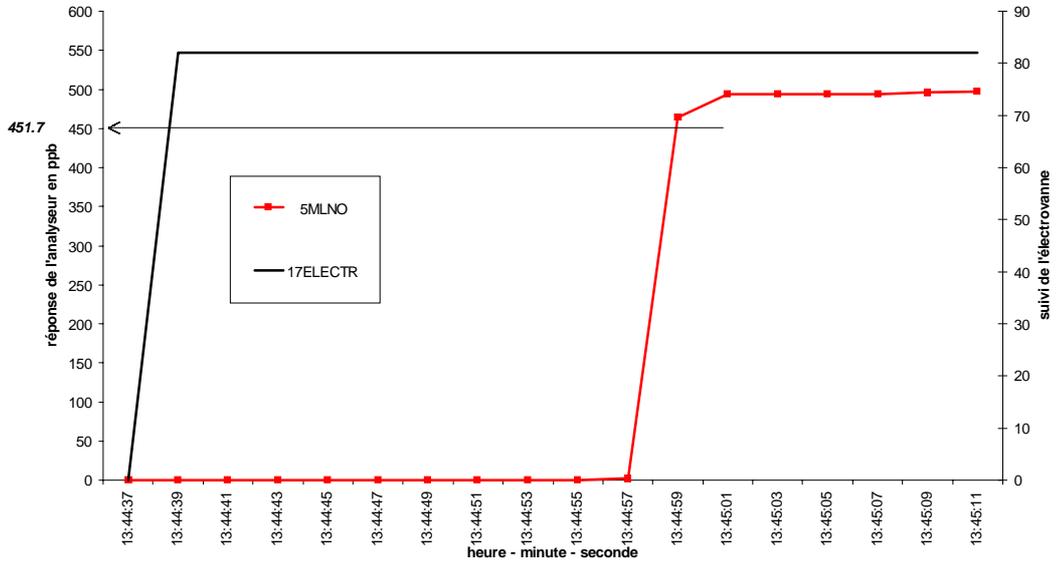


Figure 14

Réponse du NO dans le mélange NO-NO2 sur un cycle descendant
concentration =500.4 / 256.0ppb - ML 9841B

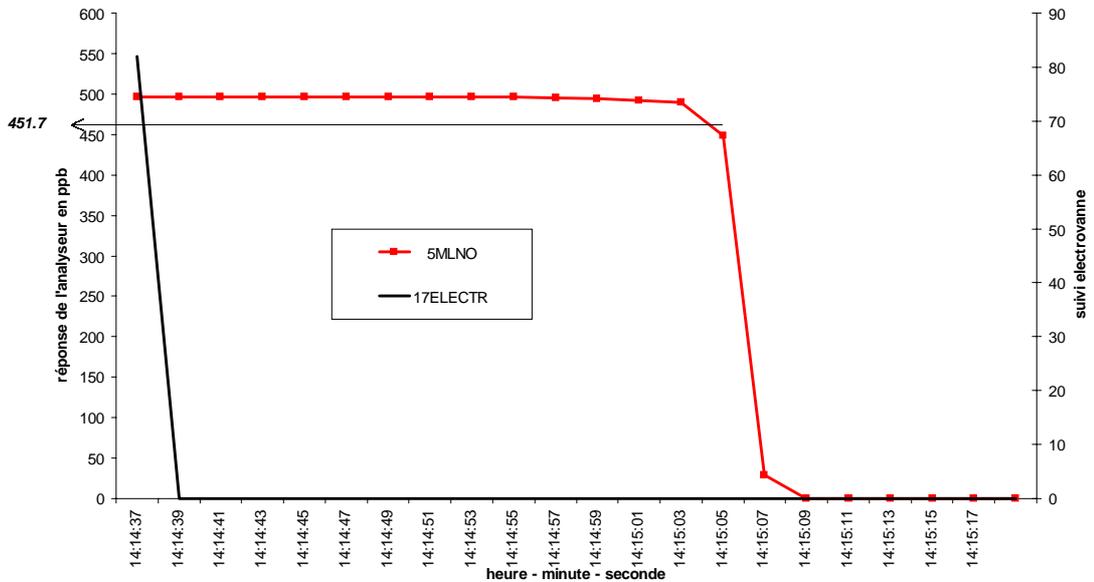


Tableau 4

ETUDE DU TEMPS DE REPONSE DU NO DANS UN MELANGE DE NO-NO2/N2 (500.4ppb/256.0ppb)

ANALYSEUR MONITOR LABS : ML9841B

Moyenne des valeurs obtenues sur 10 cycles croissants et 10 cycles décroissants

Concentration d'essai =500.4 ppb de NO2

Concentration stabilisée: C_x= 487.1ppb

Concentration stabilisée: C₀= 0ppb

Réglage appareil:1minute

Température de l'essai : 25.6°C

Pression atmosphérique :1009.1 hPa

temps total du cycle:2400secondes

gamme étudiée: 0-1000ppb

	Variation croissante	Variation décroissante
temps mort (s)	15	24,3
temps de réponse (s)	32,5	38,5
temps de montée (s)	17,5	
temps de descente (s)		14,2

temps secondes	Cycle croissant ppb	Cycle décroissant ppb
0	0,0	487,2
5	0,0	487,2
10	0,5	487,3
15	48,1	486,3
20	88,5	483,2
25	372,7	433,2
30	395,6	215,3
35	486,2	94,7
40	486,5	26,0
45	486,9	0,2
50	487,1	0,2
55	487,5	0,3
60	487,7	0,3
65	487,5	0,3
70	487,5	0,1
75	487,6	0,1
80	487,4	0,1
85	487,2	0,2
90	487,3	0,1
95	487,4	0,1
100	487,2	0,1
105	487,6	0,2
110	487,8	0,2
115	487,7	0,2
120	487,6	0,2
125	487,5	0,2
130	487,4	0,2
135	487,3	0,2
140	487,3	0,2
145	487,4	0,1
150	487,4	0,1
155	487,6	0,1
160	487,7	0,1
165	487,5	0,1
170	487,5	0,1
175	487,5	0,0
180	487,7	0,0
185	487,7	0,0
190	487,6	0,0
195	487,6	0,1
200	487,5	0,1
205	487,4	0,1
210	487,4	0,2
215	487,4	0,2

temps secondes	Cycle croissant ppb	Cycle décroissant ppb
220	487,4	0,2
225	487,6	0,1
230	487,6	0,1
235	487,5	0,1
240	487,4	0,1
245	487,4	0,1
250	487,4	0,1
255	487,3	0,1
260	487,2	0,1
265	487,3	0,1
270	487,3	0,1
275	487,3	0,1
280	487,3	0,1
285	487,2	0,1
290	487,2	0,1
295	487,3	0,1
300	487,3	0,1
305	487,2	0,1
310	487,3	0,0
315	487,3	0,0
320	487,3	0,0
325	487,3	0,1
330	487,3	0,1
335	487,2	0,1
340	487,4	0,1
345	487,3	0,1
350	487,2	0,1
355	487,1	0,1
360	487,1	0,1
365	487,1	0,1
370	487,2	0,1
375	487,2	0,1
380	487,2	0,1
385	487,2	0,1
390	487,2	0,1
395	487,2	0,1
400	487,2	0,0

Figure 15

Etude du temps de réponse sur **NO** dans un mélange NO-NO₂/N₂ :
 (500.4 ppb-256.0ppb) **10 cycles croissants**
 - ML9841B

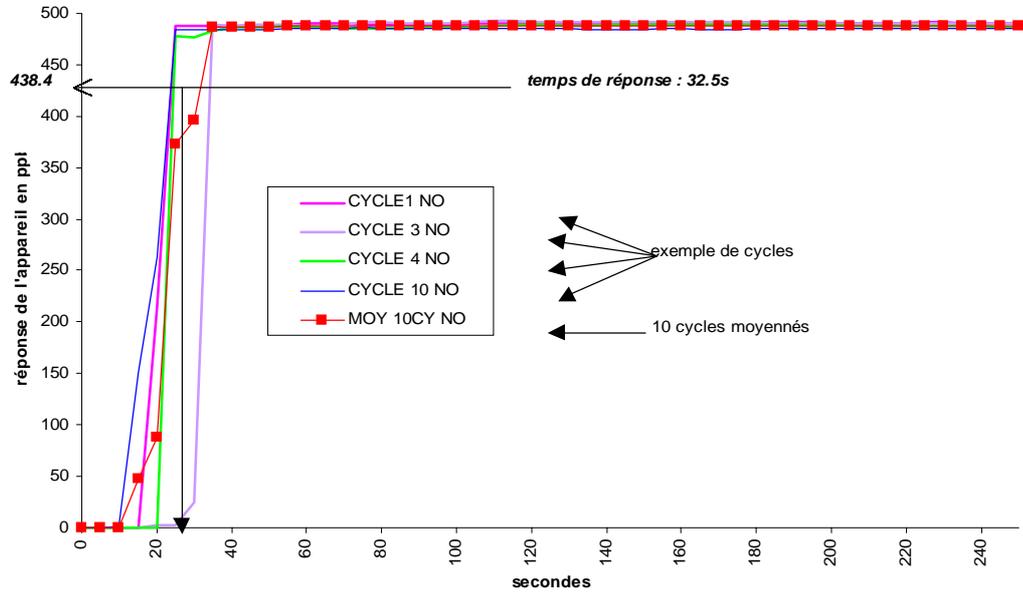


Figure 16

Etude du temps de réponse sur le **NO** dans un mélange de NO-NO₂/N₂ : (500.4ppb -
 256.0ppb) **10 cycles décroissants**
 - ML9841B

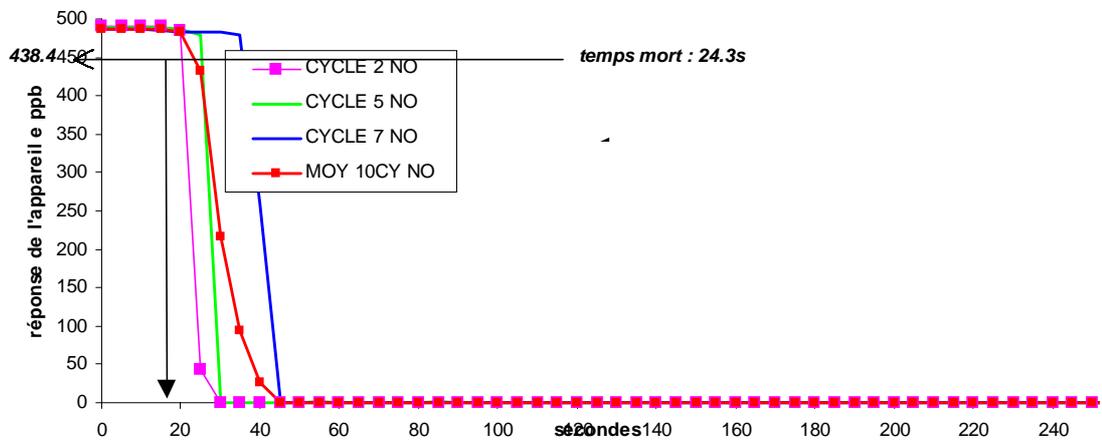


Tableau 5

ETUDE DU TEMPS DE REPONSE DUNO2 DANS UN MELANGE DE NO-NO2/N2 (500.4ppb/256.0ppb)

ANALYSEUR MONITOR LABS - ML9841B

Moyenne des valeurs obtenues sur 1 cycle croissant et 1 cycle décroissant

Concentration d'essai =256.0 ppb de NO2
 Concentration stabilisée: Cx=215ppb
 Concentration stabilisée: C0=2.3 ppb
 Réglage appareil:1 minute

Température de l'essai : 25.6°C
 Pression atmosphérique :1009.1 hPa
 temps total du cycle:2400secondes
 gamme étudiée: 0-1000ppb

	Variation croissante	Variation décroissante
temps mort (s)	21 secondes	31 secondes
temps de réponse (s)	1 minute 18 secondes	1 minute 29 secondes
temps de montée (s)	57 secondes	
temps de descente (s)		58 secondes

temps secondes	Cycle croissant ppb	Cycle décroissant ppb
0	2,3	227,7
2	2,3	227,6
4	2,3	227,6
6	2,3	227,6
8	2,3	227,6
10	2,3	227,6
12	2,3	227,6
14	2,3	227,6
16	2,2	227,6
18	2,2	227,6
20	10,4	227,6
22	29,7	227,3
24	46,9	227,3
26	69,7	226,0
28	76,4	213,9
30	89,1	203,7
32	100,7	175,3
34	111,5	166,7
36	120,8	143,5
38	129,4	130,0
40	137,3	123,7
42	144,4	106,9
44	150,7	96,8
46	159,3	92,3
48	161,9	79,6
50	166,8	75,9
52	173,1	69,1
54	175	60,1
56	178,4	54,6
58	181,7	49,7
60	184,7	47,5
62	188,8	41,5
64	188,8	38,1
66	189,9	38,1
68	189,9	38,1
70	189,9	38,2
72	189,9	38,1
74	191,1	36,3
76	193,3	34,8
78	195,2	30,6
80	197	28,0
82	198,5	26,9
84	200	23,9
86	201,5	23,2

temps secondes	Cycle croissant ppb	Cycle décroissant ppb
88	202,6	21,3
90	203,8	19
92	204,9	18,3
94	206	16,4
96	206,7	15,7
98	208,2	14,5
100	208,2	13
102	209	12,7
104	209,7	11,9
106	210,1	10,9
108	210,5	10
110	210,8	9,7
112	211,2	9,3
114	211,6	8,6
116	211,6	8,2
118	212,3	7,8
120	212,7	7,5
122	212,7	7,1
124	213,1	6,7
126	213,1	6,7
128	213,5	6,3
130	213,5	6
132	213,8	6
134	213,8	5,6
136	213,8	5,6
138	213,8	5,6
140	213,8	5,6
142	213,8	5,6
144	213,8	5,6
146	214,2	5,6
148	214,2	5,3
150	214,2	5,2
152	214,4	4,8
154	214,6	4,8
156	214,6	4,8
158	214,6	4,8
160	215	4,4

Figure 17

Réponse du NO₂ dans le mélange NO-NO₂ sur un cycle ascendant
concentration = 500.4/256.0 ppb - ML9841B

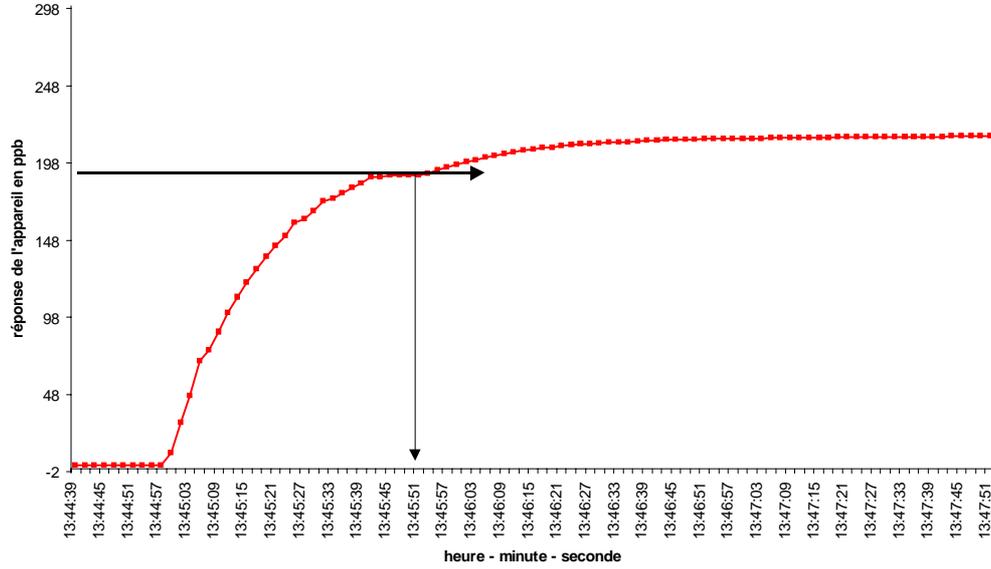


Figure 18

Réponse du NO₂ dans le mélange NO-NO₂ sur un cycle descendant
concentration = 500.4 / 256.0 ppb - ML9841B

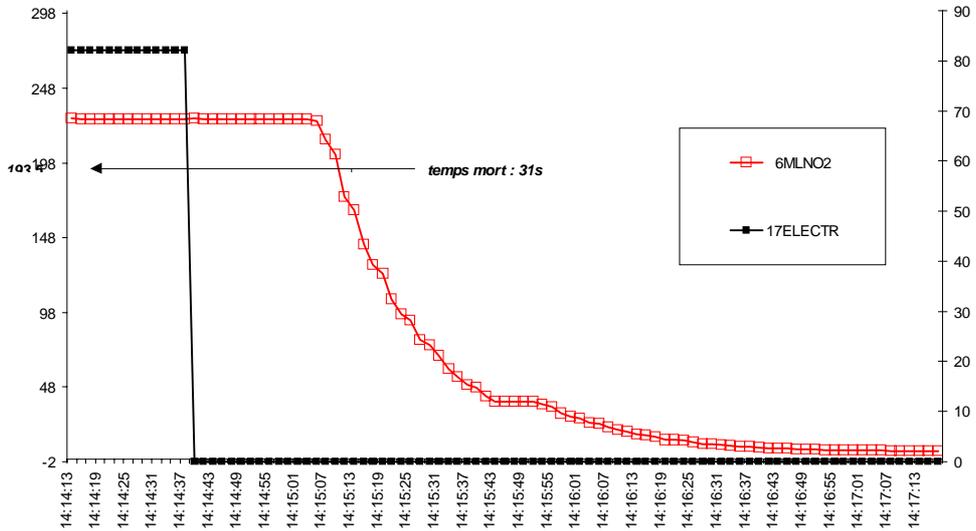


Tableau 6

ETUDE DU TEMPS DE REPONSE DU NO2 DANS UN MELANGE DE NO-NO2/N2 (500.4ppb/256.0ppb)

ANALYSEUR MONITOR LABS : ML9841B

Moyenne des valeurs obtenues sur 10 cycles croissants et 10 cycles décroissants

Concentration d'essai =256.0 ppb de NO2

Concentration stabilisée: C_{st} = 236.0ppb

Concentration stabilisée: C_0 = 2.2ppb

Réglage appareil:1minute

Température de l'essai : 25.6°C

Pression atmosphérique :1009.1 hPa

temps total du cycle:2400secondes

gamme étudiée: 0-1000ppb

	Variation croissante	Variation décroissante
temps mort (s)	23,4	31,1
temps de réponse (s)	77,5	84,1
temps de montée (s)	54,1	
temps de descente (s)		53

temps secondes	Cycle croissant ppb	Cycle décroissant ppb
0	2,1	236,0
5	2,1	236,0
10	2,1	236,0
15	1,7	236,0
20	2,1	236,0
25	24,1	234,5
30	54,5	216,8
35	93,4	182,5
40	122,4	146,9
45	144,3	120,1
50	158,0	101,7
55	171,9	81,3
60	184,6	63,6
65	195,0	50,1
70	202,3	40,9
75	207,3	34,6
80	212,4	27,7
85	216,8	22,2
90	220,2	18,2
95	222,1	16,2
100	223,7	14,3
105	225,6	12,0
110	227,0	10,0
115	227,9	8,8
120	228,6	8,0
125	229,2	7,0
130	230,0	6,3
135	230,5	5,6
140	231,0	5,2
145	231,2	4,9
150	231,6	4,5
155	231,8	4,2
160	232,0	4,0
165	232,1	3,9
170	232,2	3,8
175	232,3	3,6
180	232,4	3,6
185	232,5	3,5
190	232,7	3,4
195	232,7	3,4
200	232,8	3,4
205	232,9	3,2
210	232,9	3,2
215	233,0	3,2

temps secondes	Cycle croissant ppb	Cycle décroissant ppb
220	233,1	3,2
225	233,2	3,1
230	233,3	3,0
235	233,3	3,1
240	233,4	3,0
245	233,5	2,9
250	233,6	2,9
255	233,7	2,9
260	233,8	2,9
265	233,9	3,0
270	234,1	2,9
275	234,1	2,9
280	234,2	2,9
285	234,2	2,9
290	234,2	2,9
295	234,3	2,9
300	234,3	2,9
305	234,4	2,9
310	234,4	2,9
315	234,5	2,9
320	234,5	2,9
325	234,6	2,9
330	234,6	2,8
335	234,6	2,9
340	234,6	2,8
345	234,6	2,8
350	234,6	2,8
355	234,6	2,8
360	234,7	2,8
365	234,7	2,8
370	234,8	2,8
375	234,8	2,8
380	234,9	2,8
385	234,9	2,8
390	235,0	2,8
395	235,0	2,8
400	235,0	2,8

Figure 19

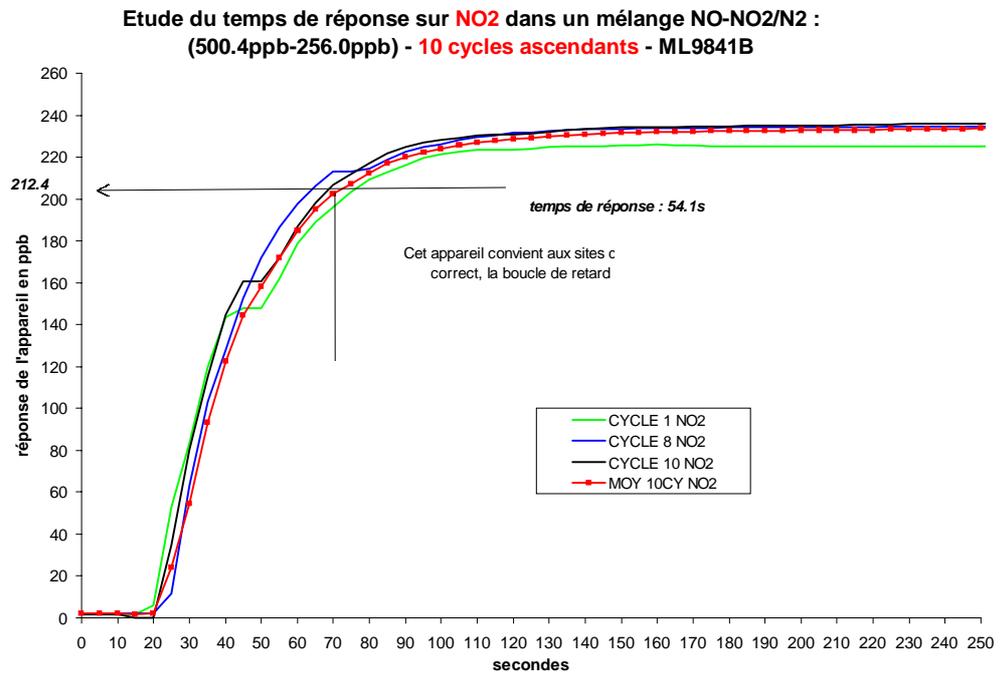
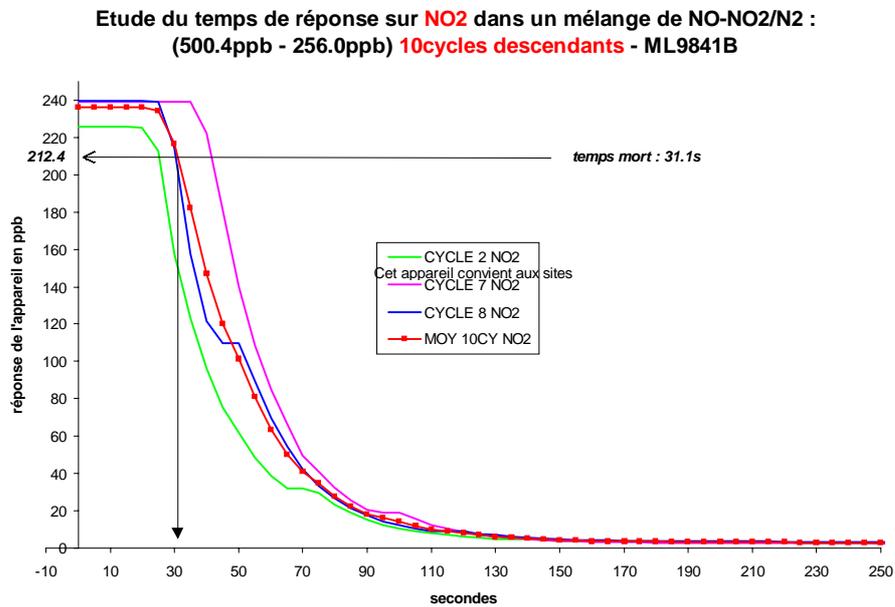


Figure 20



Conclusion sur les essais effectués pour les temps de réponse de l'appareil.

La boucle de retard de 6 secondes permet de rendre fiable la mesure du NO₂, quelles que soient les variations de concentrations et leur rapidité.

6.2 LIMITE DE DECISION, LIMITE DE DETECTION, LIMITE DE QUANTIFICATION

La procédure de calcul de la norme NF X 20-300 est rappelée en **Annexe 2**.

6.2.1 Application à l'analyseur Monitor Labs 9841 B.

Les essais ont été menés par génération de cycles successifs de gaz de zéro et de gaz de concentration dans les conditions décrites au paragraphe 6 avec un mélange de NO- NO₂/ N₂.

Pour ce qui concerne le NO₂, les écarts-types obtenus à la concentration la plus basse (10 ppb) sont plus importants que ceux obtenus à zéro et à 24 ppb. Aussi, conformément aux préconisations de la norme NFX 20-300, nous avons préféré retenir une valeur d'écart-type estimée à 0,4.

Ainsi, aux concentrations les plus basses :

- pour le NO, l'écart-type estimé S est de 0,42,
- pour le NO₂, l'écart-type estimé S est de 0,40.

6.2.1.1 Limite de décision

L'essai a porté sur 11 mesures.

- A 10 degrés de liberté, le coefficient de Student t = 1,812 et pour un intervalle de confiance à 95 %, la limite de décision est :
- X_D = 0,76 ppb pour le NO
- X_D = 0,72 ppb pour le NO₂

6.2.1.2 Limite de détection

La droite de calibrage est définie par :

- Le point **bas** de coordonnées

C _a =	19,50 ppb pour le NO)	valeurs générées par le dilueur
C _a =	10,0 ppb pour le NO ₂)	SONIMIX
\bar{x}_a =	19,03 ppb pour le NO)	valeurs moyennes lues sur les points
\bar{x}_a =	12,21 ppb pour le NO ₂)	les plus bas.
- Le point **haut** de coordonnées

C _b =	500,40 ppb pour le NO)	valeurs générées par le dilueur
C _b =	256,0 ppb pour le NO ₂)	SONIMIX

$$\begin{aligned} \bar{x}_b &= 503,40 \text{ ppb pour le NO} && \text{valeurs moyennes lues sur les points} \\ \bar{x}_b &= 247,25 \text{ ppb pour le NO}_2 && \text{les plus hauts.} \end{aligned}$$

L'équation de la droite de calibrage $x = AC + B$ est déterminée à partir des coordonnées des points a et b.

L'annexe 2 donne les équations de calculs du coefficient A et B.

Pour l'analyseur Monitor Labs ML 9841 B :

$$\begin{aligned} A &= 1.007 && \text{pour le NO} \\ A &= 0.955 && \text{pour le NO}_2 \\ B &= -0.613 && \text{pour le NO} \\ B &= 2.655 && \text{pour le NO}_2 \end{aligned}$$

Les limites de détection calculées sont :

$$\begin{aligned} C_D &\cong 0,76 \text{ ppb pour le NO} \\ C_D &\cong 0,75 \text{ ppb pour le NO}_2 \end{aligned}$$

6.2.1.3 Limite de quantification

En appliquant les directives de la norme NF X 20-300 (voir annexe 2) les limites de quantification calculées pour l'analyseur AC 32 M sont :

$$\begin{aligned} C_Q &= 1,52 \text{ ppb pour le NO} \\ C_Q &= 1,5 \text{ ppb pour le NO}_2 \end{aligned}$$

Tableau 7
Analyseur ML 9841 B

Pente = 1,007
Ordonnée à l'origine en ppb = -0,61

Concentration NO en ppb	Sc absolu	Nbre de répétitions n	x _i mesuré ppb	s _i Ecart-type	x _i estimé	e _i Ecart moyen	s _i ² /n _i = s ² x _i	(e _i / C) * 100
19,50	0,1170	11	19,03	0,42	19,03	0,00	0,02	0,00
47,20	0,2832	14	45,99	0,27	46,93	-0,94	0,01	-1,99
92,40	0,5544	7	91,51	0,40	92,46	-0,95	0,02	-1,02
184,10	1,1046	14	182,23	0,52	184,82	-2,59	0,02	-1,41
275,70	1,6542	10	274,42	0,36	277,08	-2,66	0,01	-0,96
362,10	2,1726	14	363,00	0,45	364,10	-1,10	0,01	-0,30
500,40	3,0024	8	503,40	0,56	503,40	0,00	0,04	0,00
592,20	3,5532	8	598,09	1,35	595,86	2,23	0,23	0,38

Sc est l'incertitude absolue des mélanges de gaz pour étalonnage et calibrage. Ces valeurs sont obtenues à partir des bouteilles ou/et des systèmes de génération de mélanges de gaz pour étalonnage

Variances liées aux incertitudes sur			s ² x _i	s ² e _i =	se _i	t = e _i / se _i	(s _i / C) * 100
C _a et C _b (1)	x _a et x _b (2)	C (3)	(1)+(2)+(3)	s ² x _i +s ² e _i			
0,014	0,178	0,014	0,016	0,222	0,47	0,00	2,16
0,043	0,159	0,081	0,005	0,289	0,54	1,75	0,58
0,220	0,135	0,312	0,023	0,690	0,83	1,14	0,43
1,077	0,114	1,238	0,019	2,448	1,56	1,65	0,28
2,599	0,127	2,776	0,013	5,515	2,35	1,13	0,13
4,643	0,173	4,789	0,015	9,619	3,10	0,36	0,13
9,145	0,311	9,145	0,039	18,640	4,32	0,00	0,11
12,970	0,448	12,808	0,228	26,454	5,14	0,43	0,23

Concentration NO en ppb	e _i Ecart moyen	Nbre degrés de liberté	Coeff. de Student t	t = e _i / se _i	se _i	t0.975*se _i	e _i + tse _i	e _i - tse _i
19,50	0,00	10	1,812	0,00	0,47	0,85	0,85	-0,85
47,20	-0,94	13	1,771	1,75	0,54	0,95	0,01	-1,89
92,40	-0,95	6	1,913	1,14	0,83	1,59	0,64	-2,54
184,10	-2,59	13	1,771	1,65	1,56	2,77	0,18	-5,36
275,70	-2,66	9	1,833	1,13	2,35	4,30	1,65	-6,96
362,10	-1,10	13	1,771	0,36	3,10	5,49	4,39	-6,59
500,40	0,00	7	1,895	0,00	4,32	8,18	8,18	-8,18
592,20	2,23	7	1,895	0,43	5,14	9,75	11,97	-7,52

A la concentration la plus basse

C = 20 ppb n = 13 Proba. = 95%

s_i en ppb = 0,42

x_D = limite de décision

x_D = s_i*t en ppb = 0,76

A = pente = 1,01

B = ordonnée à l'origine en ppb = -0,61

C_D = limite de détection

C_D = x_D/A en ppb = 0,76

C_Q = limite de quantification

C_Q = 2C_D = 2*x_D/A en ppb = 1,52

Concentration NO en ppb	% rel. e _i + tse _i	% rel. e _i - tse _i
19,50	4,38	-4,38
47,20	0,02	-4,01
92,40	0,70	-2,74
184,10	0,10	-2,91
275,70	0,60	-2,53
362,10	1,21	-1,82
500,40	1,64	-1,64
592,20	2,02	-1,27

Tableau 8
Analyseur ML 9841 B

Pente = 0,955
Ordonnée à l'origine en ppb= 2,66

Concentration NO2 en ppb	Sc absolu	Nbre de répétitions n	xi mesuré ppb	si Ecart-type	xi estimé	ei Ecart moyen	si ² /ni= s ² xi	(ei / C)*100
10,00	0,0600	11	12,21	0,87	12,21	0,00	0,07	0,00
24,10	0,1446	14	24,94	0,29	25,68	-0,74	0,01	-3,08
47,30	0,2838	7	45,31	0,52	47,85	-2,54	0,04	-5,37
94,20	0,5652	14	90,76	0,41	92,66	-1,90	0,01	-2,02
141,00	0,8460	10	137,78	0,52	137,37	0,41	0,03	0,29
185,30	1,1118	14	179,74	0,54	179,70	0,04	0,02	0,02
256,00	1,5360	8	247,25	1,04	247,25	0,00	0,13	0,00
302,90	1,8174	8	293,90	1,63	292,06	1,84	0,33	0,61

Sc est l'incertitude absolue des mélanges de gaz pour étalonnage et calibrage. Ces valeurs sont obtenues à partir des bouteilles ou/et des systèmes de génération de mélanges de gaz pour étalonnage

Variances liées aux incertitudes sur Ca et Cb (1)			s ² xi (1)+(2)+(3)	s ² ei = s ² xi+s ² xb	sei	t = ei / sei	(si / C)*100
xa et xb (2)	C (3)						
0,007	0,757	0,007	0,069	0,839	0,92	0,00	8,70
0,020	0,676	0,038	0,006	0,740	0,86	0,86	1,19
0,104	0,570	0,147	0,039	0,859	0,93	2,74	1,10
0,507	0,454	0,583	0,012	1,555	1,25	1,52	0,44
1,221	0,471	1,305	0,027	3,024	1,74	0,23	0,37
2,185	0,610	2,254	0,021	5,069	2,25	0,02	0,29
4,302	1,077	4,302	0,135	9,816	3,13	0,00	0,41
6,099	1,555	6,023	0,333	14,010	3,74	0,49	0,54

Concentration NO2 en ppb	ei Ecart moyen	Nbre degrés de liberté	Coeff. de Student t	t = ei / sei	sei	t*0,975*sei	ei + tsei	ei - tsei
10,00	0,00	10	1,812	0,00	0,92	1,66	1,66	-1,66
24,10	-0,74	13	1,771	0,86	0,86	1,52	0,78	-2,27
47,30	-2,54	6	1,913	2,74	0,93	1,77	-0,77	-4,31
94,20	-1,90	13	1,771	1,52	1,25	2,21	0,31	-4,11
141,00	0,41	9	1,833	0,23	1,74	3,19	3,59	-2,78
185,30	0,04	13	1,771	0,02	2,25	3,99	4,03	-3,95
256,00	0,00	7	1,895	0,00	3,13	5,94	5,94	-5,94
302,90	1,84	7	1,895	0,49	3,74	7,09	8,93	-5,25

Concentration NO2 en ppb	% rel. ei + tsei	% rel. ei - tsei
10,00	16,60	-16,60
24,10	3,24	-9,40
47,30	-1,62	-9,11
94,20	0,33	-4,36
141,00	2,55	-1,97
185,30	2,17	-2,13
256,00	2,32	-2,32
302,90	2,95	-1,73

si estimé en ppb = 0,40

xD = limite de décision

$x_D = s_i * t$ en ppb = **0,72**

A = pente = 0,96

B = ordonnée à l'origine en ppb = 2,66

CD = limite de détection

$CD = x_D / A$ en ppb = **0,75**

CQ = limite de quantification

$CQ = 2CD = 2 * x_D / A$ en ppb = **1,5**

6.3 LINEARITE

Les directives relatives à la détermination de la linéarité sont reportées en **annexe 3**.

On a défini dans le domaine de concentration 8 valeurs réparties sur la gamme 0-1 000 ppb.

L'ordre des concentrations n'étant pas déterminé, on remarquera que parmi ces concentrations figurent celles qui ont servi à établir la droite de calibrage. Pour chaque concentration, il a été effectué au moins 8 cycles afin d'obtenir au moins 8 mesures. Il est à noter que les cycles sont composés d'une phase gaz de concentration et d'une phase de gaz de zéro.

Chaque mesurage ainsi effectué est affranchi du phénomène d'hystérésis.

6.3.1 Pertinence des résultats

Le test de Grubb (**Annexe 3**) permet d'éliminer les valeurs aberrantes d'une série d'essais.

Pour l'analyseur Monitor Labs ML 9841 B, les résultats des **tableaux 9-10** pour le NO et **tableaux 11 – 12** pour le NO₂ nous permettent de dire qu'aucune valeur n'a été rejetée pour le NO et NO₂.

Le **tableau 13 figure 21** pour le NO, le **tableau 14 figure 22** pour le NO₂ illustrent la réponse de l'appareil en fonction de la concentration générée.

Tableaux 9- 10

AVANT TEST DE GRUBB :Monitorlabs - ML 9941B

Concentration Ci générée en ppb	Concentration mesurée en ppb de NO dans le mélange NO-NO2/N2															nbre de Xi	Moyenne	Ecart-type
	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi			
C1	19.5	19.2	19.9	19.9	19.0	19.6	18.9	19.9	18.9	19.9	19.6	18.9	46.1	45.4	45.1	11	19.03	0.422
C2	47.2	46.1	49.1	45.3	45.1	46.1	46.1	46.1	45.1	45.1	46.1	46.1	46.1	46.1	46.1	14	45.99	0.279
C3	92.4	91	91.9	91	91.1	91.8	91.0	91.8	91.8	91.8	91.8	91.8	91.8	91.8	91.8	8	91.51	0.398
C4	184.1	182.2	181.6	182.3	183	182.3	182.3	181.5	182.2	183	181.5	182.3	182.3	181.6	181.6	14	182.23	0.521
C5	275.7	274.2	274.2	275	274.2	274.2	274.9	274.2	274.9	274.2	274.2	274.2	274.2	274.2	274.2	10	274.42	0.355
C6	362.1	362.5	362.4	363.2	363.2	362.5	362.5	362.5	362.5	363.2	362.2	362.2	362.2	364	363.2	14	363.00	0.454
C7	500.4	502.9	502.9	503.7	503	502.9	503.7	503.7	504.4	504.4	504.4	504.4	504.4	504.4	504.4	8	503.40	0.558
C8	592.2	597.9	597.1	597.8	598.5	598.5	599.3	600	599.5	599.5	599.5	600	599.5	599.5	599.5	8	598.09	1.350

APRES TEST DE GRUBB

Concentration Ci générée en ppb	Concentration mesurée en ppb de NO dans le mélange NO-NO2/N2															nbre de Xi	Moyenne	Ecart-type
	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi			
C1	19.5	19.2	19.9	19.9	19.0	19.6	18.9	19.9	18.9	19.9	19.6	18.9	46.1	46.1	46.1	11	19.03	0.422
C2	47.2	46.1	49.1	45.3	45.1	46.1	46.1	46.1	45.1	45.1	46.1	46.1	46.1	46.1	46.1	14	45.99	0.273
C3	92.4	91	91.9	91	91.1	91.8	91.0	91.8	91.8	91.8	91.8	91.8	91.8	91.8	91.8	8	91.51	0.398
C4	184.1	181.5	181.6	181.6	181.0	182.2	182.2	182.3	182.3	182.3	182.3	182.3	182.3	183	183	14	182.23	0.521
C5	275.7	274.2	274.2	274.2	274.2	274.2	274.2	274.2	274.2	274.2	274.2	274.2	274.2	274.2	274.2	10	274.42	0.355
C6	362.1	362.4	362.5	362.5	362.5	362.5	362.2	362.2	362.2	363.2	362.2	362.2	362.2	364	363.2	14	363.00	0.454
C7	500.4	502.9	502.9	502.9	503	502.9	503.7	503.7	504.4	504.4	504.4	504.4	504.4	504.4	504.4	8	503.40	0.558
C8	592.2	597.9	597.1	597.8	598.5	598.5	599.3	600	599.5	599.5	599.5	600	599.5	599.5	599.5	8	598.09	1.350

Conclusion: aucune valeur n'est rejetée par le test de GRUBB

Tableaux 11-12

AVANT TEST DE GRUBB :Monitjr 1809 - ML 9841B

NO2		Concentration mesurée en ppb de NO2 dans le mélange NO-NO2/N2																
Concentration Ci générée en ppb	Concentration Ci générée en ppb	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	nombre de Xi	Moyenne	Ecart-type
		C1	10.0	12.2	11.1	11	11	12.2	12.2	12.6	12.6	12.9	12.9	18.7				
C2	24.1	25.5	25.1	25.1	24.7	25.1	25.1	24.7	25.1	25.1	24.7	24.7	24.4	24.7	25.1	14	24.94	0.287
C3	47.3	45.1	44.7	44.7	45.1	45.0	45.5	45.4	45.2						8	45.31	0.522	
C4	94.2	90.9	91.4	91	90.6	90.6	91.3	91	91	90.2	90.2	90.2	91	90.3	14	90.75	0.418	
C5	141	137.2	138	137.2	137.6	137.5	137.2	138.4	137.9	138	138.7				10	137.78	0.518	
C6	185.5	179.8	180.5	179.4	179.4	180.9	179.4	178.8	179.4	179	179.7	180.5	179.4	179.4	14	179.74	0.537	
C7	256	247	246.3	247.4	245.9	249.9	247.4	248.5	248.9						8	247.25	1.088	
C8	302.9	290.6	292.5	293.6	294.7	294.4	294.6	295.1	295.5						8	293.90	1.832	

APRES TEST DE GRUBB

NO2		Concentration mesurée en ppb de NO2 dans le mélange NO-NO2/N2																
Concentration Ci générée en ppb	Concentration Ci générée en ppb	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi	nombre de Xi	Moyenne	Ecart-type
		C1	10.0	11	11	11.1	12.2	12.2	12.5	12.6	12.9	12.9	13.7	25.1	25.1			
C2	24.1	24.4	24.7	24.7	24.7	24.7	24.7	25.1	25.1	25.1	25.1	25.1	25.1	25.5	14	24.94	0.287	
C3	47.3	44.7	44.7	45.1	45.1	45.4	45.5	45.8	45.2						8	45.31	0.522	
C4	94.2	90.2	90.2	90.2	90.3	90.6	90.9	91	91	91	91	91.3	91.4	91.4	14	90.75	0.418	
C5	141	137.2	137.2	137.2	137.6	137.6	137.9	138	138.4	138.7					10	137.78	0.518	
C6	185.5	179	179.4	179.4	179.4	179.4	179.4	179.4	179.7	179.7	179.8	180.5	180.5	180.9	14	179.74	0.537	
C7	256	245.9	246.3	246.0	247	247.4	247.4	248.5	248.9						8	247.25	1.088	
C8	302.9	290.6	292.5	293.6	294.4	294.7	294.6	295.1	295.5						8	293.90	1.832	

Conclusion : aucune valeur n'est rejetée par le test de GRUBB

Tableau 13 et figure 21

NO	X	Y	Modèle	écarts		X	Y	modèle	droite de calibrage en deux points	
	19,5	19,03	19,03	0,00						
	47,20	45,99	46,93	-0,94		19,50	19,03	19,03	A=	1,0072
	92,40	91,51	92,46	-0,94		500,40	503,40	503,4	B=	-6,11E-01
	184,10	182,23	184,82	-2,59		ANALYSEUR Monitorlab 9841B				
	275,70	274,42	277,08	-2,66						
	362,10	363,00	364,10	-1,10						
	500,40	503,40	503,40	0,00						
	592,20	598,09	595,86	2,23						

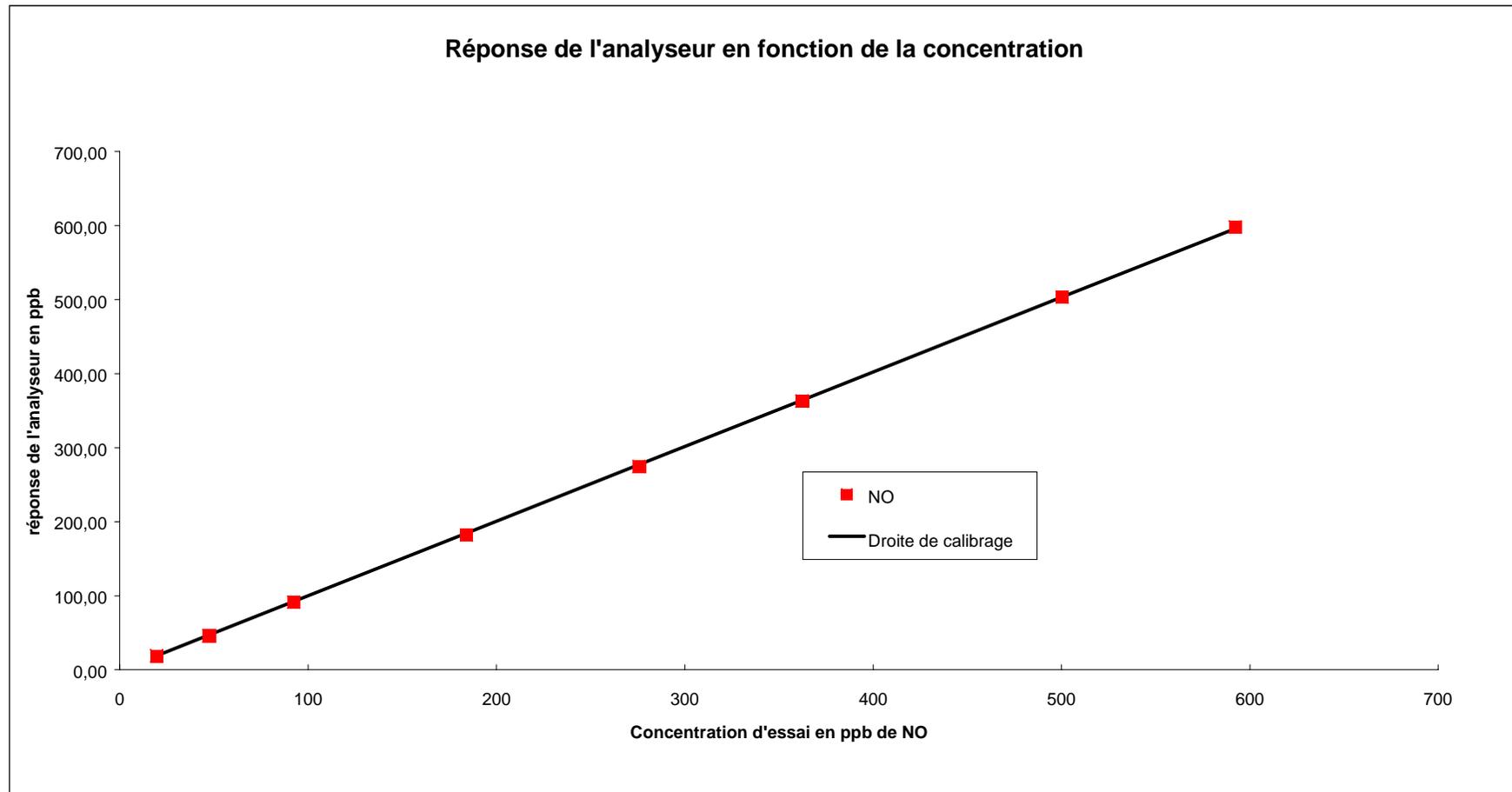
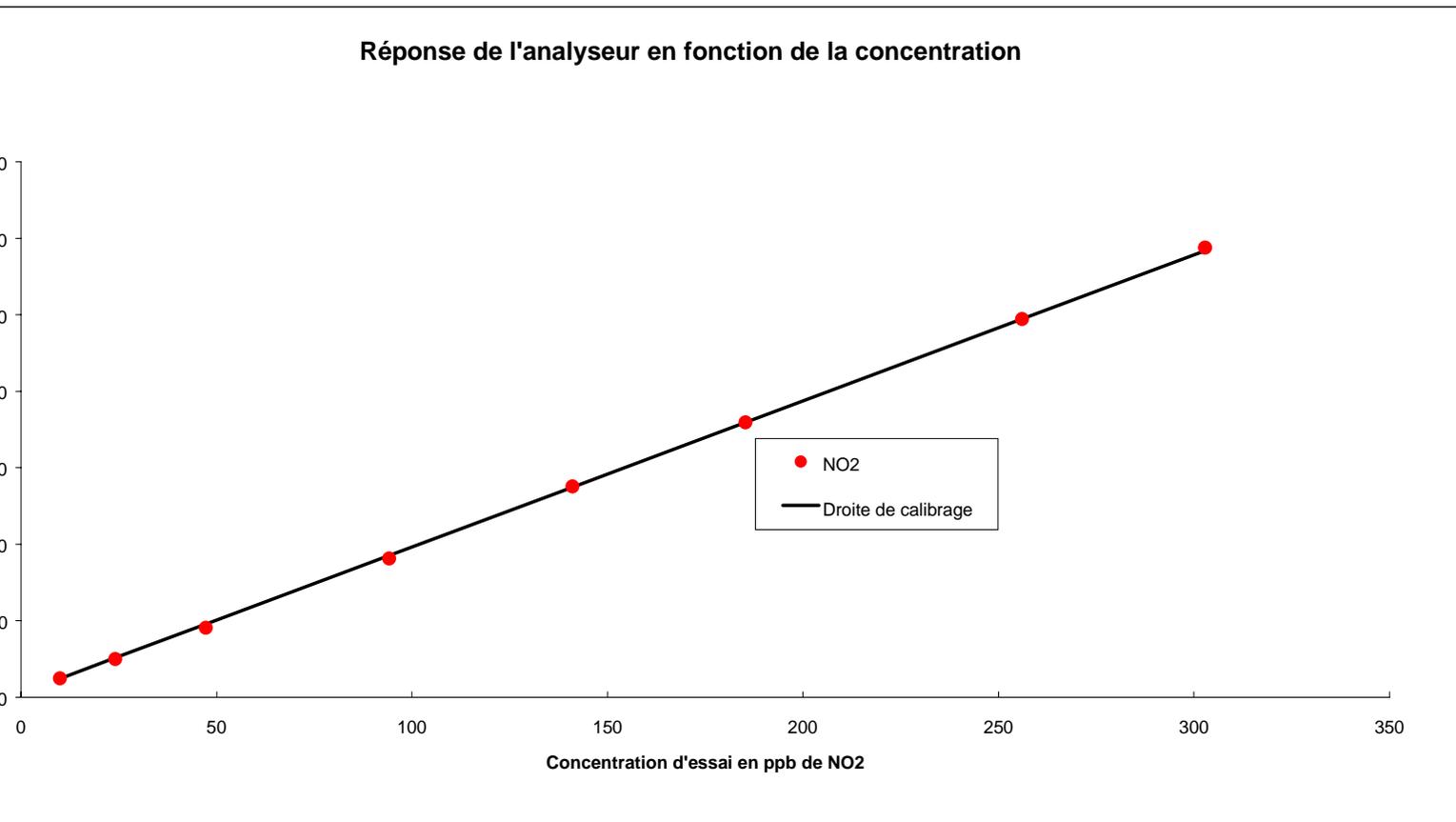


Tableau 14 et figure 22

X	Y	Modèle	écarts		X	Y	modèle	droite de calibration en deux points	
10	12,21	12,21	0,00						
24,10	24,94	25,68	-0,75		10,00	12,21	12,21	A=	0,9554
47,30	45,31	47,85	-2,54		256,00	247,25	247,25	B=	2,66E+00
94,20	90,76	92,66	-1,89		ANALYSEUR ML9841B				
141,00	137,78	137,37	0,41						
185,30	179,74	179,70	0,04						
256,00	247,25	247,25	0,00						
302,90	293,90	292,06	1,84						



6.3.2 Etude de la variance

L'étude de la variance permet de mettre en évidence les valeurs aberrantes qui pourraient apparaître tout au long de l'exploration de la plage de concentrations.

Cette étude complète le test de Grubb.

Le **tableau 15 figure 23** pour la variance de NO et le **tableau 16 figure 24** pour la variance de NO₂ regroupent les valeurs de la variance $S_i^2=f(C)$ ainsi que la régression linéaire.

On n'observe pas de valeur réellement élevée de la variance tant pour le NO que le NO₂ :

Pour NO = au voisinage de zéro $\sqrt{S_i}$ régression linéaire = $\sqrt{[0,0616]} = 0,25$ ppb

Pour NO₂ = au voisinage de zéro $\sqrt{S_i}$ régression linéaire = $\sqrt{[0,0034]} = 0,06$ ppb

[] = valeur absolue.

Tableau 15 figure 23

penne A= 0,001899
 ordonné à l'orig.B= -0,09867

Concentration (ppb)	Si carré (Si ²)	Reg liné.	Ecart-type (si)
19,50	0,1782	-0,0616	0,4221
47,20	0,0746	-0,0091	0,2731
92,40	0,1584	0,0768	0,3980
184,10	0,2714	0,2509	0,5210
275,70	0,1262	0,4248	0,3553
362,10	0,2062	0,5888	0,4540
500,40	0,3114	0,8514	0,5581
592,20	1,8212	1,0257	1,3495

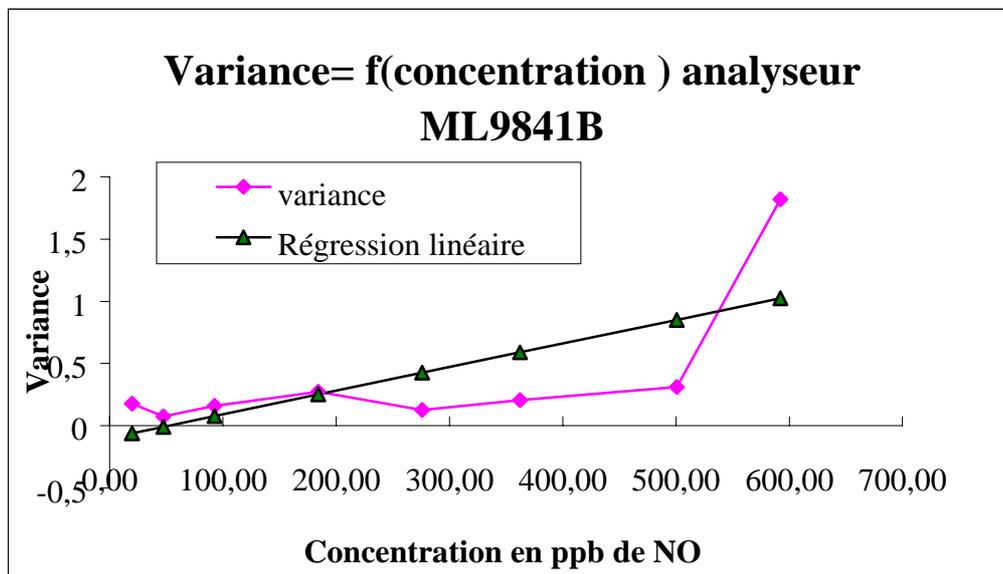
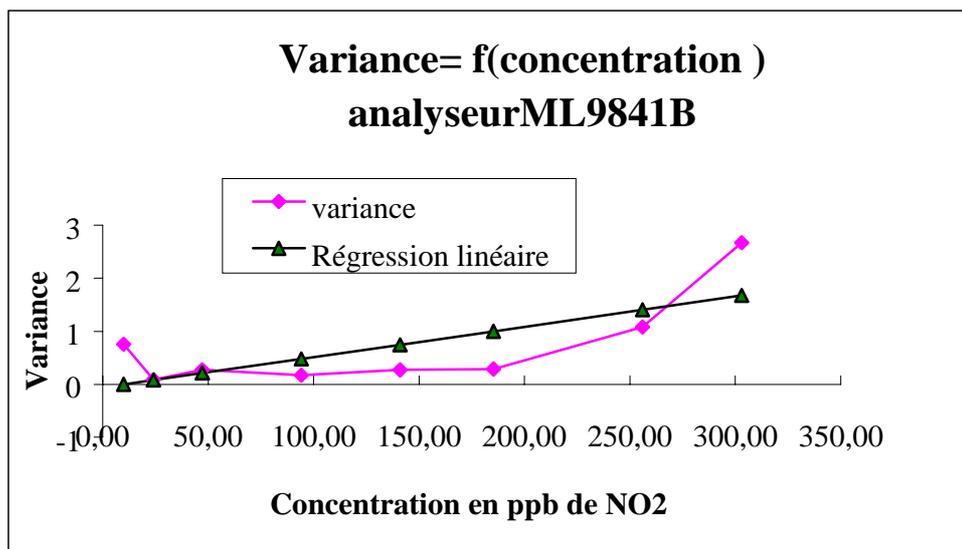


Tableau 16 figure 24

penne A= 0,005716
ordonnée à l'orig.B= -0,06055

Concentration (ppb)	Si carré (Si ²)	Reg liné.	Ecart-type si
10,00	0,7569	-0,0034	0,8700
24,10	0,0825	0,0772	0,2872
47,30	0,2727	0,2098	0,5222
94,20	0,1702	0,4779	0,4125
141,00	0,2684	0,7454	0,5181
185,30	0,2886	0,9987	0,5372
256,00	1,0771	1,4028	1,0379
302,90	2,6629	1,6709	1,6318



6.3.3 Comparaison au modèle linéaire

Voir les directives de la norme en **annexe 4**.

Pour l'analyseur Monitor Europe ML 9841 B, les coefficients A et B calculés à partir de la droite de calibrage sont :

A	=	1.007 ppb	B	=	- 0,613 ppb pour le NO
A	=	0,955 ppb	B	=	2,655 ppb pour le NO ₂ .

Les différents résultats extraits des **tableaux 7 et 8** sont regroupés ci-dessous dans les **tableaux 17** pour le NO et **18** pour le NO₂.

Tableaux 17-18

Analyseur ML9841B

Pente = 1.007
Ordonnée à l'origine en ppb= -0.61

Concentration NO en ppb	Sc absolu	Nbre de répétitions n	x_i mesuré ppb	s_i Ecart-type	x_i estimé	e_i Ecart moyen	$s_i^2/n_i = s^2 x_i$	$(e_i / C) * 100$
19.50	0.1170	11	19.03	0.42	19.03	0.00	0.02	0.00
47.20	0.2832	14	45.99	0.27	46.93	-0.94	0.01	-1.99
92.40	0.5544	7	91.51	0.40	92.46	-0.95	0.02	-1.02
184.10	1.1046	14	182.23	0.52	184.82	-2.59	0.02	-1.41
275.70	1.6542	10	274.42	0.36	277.08	-2.66	0.01	-0.96
362.10	2.1726	14	363.00	0.45	364.10	-1.10	0.01	-0.30
500.40	3.0024	8	503.40	0.56	503.40	0.00	0.04	0.00
592.20	3.5532	8	598.09	1.35	595.86	2.23	0.23	0.38

Sc est l'incertitude absolue des mélanges de gaz pour étalonnage et calibrage. Ces valeurs sont obtenues à partir des bouteilles ou/et des systèmes de génération de mélanges de gaz pour étalonnage

Analyseur ML9841B

NO2 dans le mélange NO-NO2/N2

Pente = 0.951
Ordonnée à l'origine en ppb= 2.66

Concentration NO2 en ppb	Sc absolu	Nbre de répétitions n	x_i mesuré ppb	s_i Ecart-type	x_i estimé	e_i Ecart moyen	$s_i^2/n_i = s^2 x_i$	$(e_i / C) * 100$
10.00	0.0600	11	12.21	0.87	12.21	0.00	0.07	0.00
24.10	0.1446	14	24.94	0.29	25.68	-0.74	0.01	-3.08
47.30	0.2838	7	45.31	0.52	47.85	-2.54	0.04	-5.37
94.20	0.5652	14	90.76	0.41	92.66	-1.90	0.01	-2.02
141.00	0.8460	10	137.78	0.52	137.37	0.41	0.03	0.29
185.30	1.1118	14	179.74	0.54	179.70	0.04	0.02	0.02
256.00	1.5360	8	247.25	1.04	247.25	0.00	0.13	0.00
302.90	1.8174	8	293.90	1.63	292.06	1.84	0.33	0.61

Sc est l'incertitude absolue des mélanges de gaz pour étalonnage et calibrage. Ces valeurs sont obtenues à partir des bouteilles ou/et des systèmes de génération de mélanges de gaz pour étalonnage

Calcul des variances

- Principe de calcul permettant de déterminer $S \hat{x}_i^2$ (voir annexe 4).

a) Calcul de la variance associée aux concentrations C_a et C_b .

Soit $\sigma_{C_a}^2$ et $\sigma_{C_b}^2$: les variances associées aux concentrations C_a et C_b

b) Calcul de la variance associée aux résultats de mesurage \bar{x}_a et \bar{x}_b

soit $\sigma_{\bar{x}_a}^2$ et $\sigma_{\bar{x}_b}^2$: variances associées aux résultats de mesurage \bar{x}_a et \bar{x}_b

c) Calcul de la variance associée à une concentration vraie C

soit σ_c^2 la variance associée à une concentration vraie C

- La somme des variances $S \hat{x}_i^2 = (a) + (b) + (c)$

- Application numérique pour NO et NO₂

- Pour NO :

$$C_a = 19,50 \text{ ppb} \qquad C_b = 500,4 \text{ ppb}$$

$$\bar{x}_a = 19,03 \text{ ppb} \qquad \bar{x}_b = 503,4 \text{ ppb}$$

$$\sigma_{\bar{x}_a}^2 = 0,178 \qquad \sigma_{\bar{x}_b}^2 = 0,311$$

- Pour NO₂ :

$$C_a = 10,0 \text{ ppb} \qquad C_b = 256,0 \text{ ppb}$$

$$\bar{x}_a = 12,21 \text{ ppb} \qquad \bar{x}_b = 247,25 \text{ ppb}$$

$$\sigma_{\bar{x}_a}^2 = 0,757 \qquad \sigma_{\bar{x}_b}^2 = 1,077$$

Les valeurs sont calculées à partir des **tableaux 7 et 8** dont sont extraits **les tableaux** ci-après.

- Détermination de l'incertitude sur les concentrations C, C_a et C_b.

Les mesures de NO et NO₂ s'appuient sur un prédilueur-dilueur SONIMIX dont la précision relative est donnée par le constructeur LNI. Cette précision est meilleure que 0.3 % à 0.5 % selon les débits, cf. certificats d'étalonnage en **annexe 6**.

Dans le cadre de l'étude elle-même, il est à noter :

- a) la bouteille de gaz de test est utilisée à faire tous les tests,
- b) les bouteilles de gaz de travail NO-NO₂ / N₂ et NO / N₂ ont été comparées à une bouteille de « transfert » prêtée par AIRPARIF. Cette bouteille de transfert raccordée à la référence nationale par le LNE a également permis d'effectuer des mesures d'intercomparaisons européennes.

Se reporter au paragraphe 5-6 pour la validation de la ligne fluidique.

- En appliquant les formules (1), (2), (3) du calcul des variances données dans **l'annexe 4** pages 2/3, on détermine la variance liée à l'incertitude sur les valeurs vraies C_a et C_b, la variance liée à l'incertitude sur les valeurs de mesurage x_a et x_b et la variance liée à l'incertitude sur la concentration vraie C.

Les résultats de calculs extraits des **tableaux 7 et 8** sont présentés ci-après :

Analyseur ML9841B
 NO dans le mélange NO-NO2/N2
 $X=A \cdot C+B$ (A=pente; B=ordonnée à l'orig.)
 Pente = 1,0072
 Ordonnée à l'orig. en ppb = -4,6135

Variances liées aux incertitudes sur			$s^2_{x_i}$	$s^2_{y_i} =$	σ_{y_i}	$t = e_i / \sigma_{y_i}$	$(y_i / C) \cdot 100$
C_a et C_b (1)	x_a et x_b (2)	C (3)	(1)+(2)+(3)	$s^2_{x_i} + s^2_{y_i}$			
0.014	0.178	0.014	0.016	0.222	0.47	0.00	2.16
0.043	0.159	0.081	0.005	0.289	0.54	1.75	0.58
0.220	0.135	0.312	0.023	0.690	0.83	1.14	0.43
1.077	0.114	1.238	0.019	2.448	1.56	1.65	0.28
2.599	0.127	2.776	0.013	5.515	2.35	1.13	0.13
4.643	0.173	4.789	0.015	9.619	3.10	0.36	0.13
9.145	0.311	9.145	0.039	18.640	4.32	0.00	0.11
12.970	0.448	12.808	0.228	26.454	5.14	0.43	0.23

Analyseur ML9841B
 NO2 dans le mélange NO-NO2/N2
 $X=A \cdot C+B$ (A=pente; B=ordonnée à l'orig.)
 Pente = 0,9555
 Ordonnée à l'orig. en ppb = 2,6546

Variances liées aux incertitudes sur			$s^2_{x_i}$	$s^2_{y_i} =$	σ_{y_i}	$t = e_i / \sigma_{y_i}$	$(y_i / C) \cdot 100$
C_a et C_b (1)	x_a et x_b (2)	C (3)	(1)+(2)+(3)	$s^2_{x_i} + s^2_{y_i}$			
0.007	0.757	0.007	0.069	0.839	0.92	0.00	8.70
0.020	0.676	0.038	0.006	0.740	0.86	0.86	1.19
0.104	0.570	0.147	0.039	0.839	0.93	2.74	1.10
0.507	0.454	0.583	0.012	1.555	1.25	1.52	0.44
1.221	0.471	1.305	0.027	3.024	1.74	0.23	0.37
2.185	0.610	2.254	0.021	5.069	2.25	0.02	0.29
4.302	1.077	4.302	0.135	9.816	3.13	0.00	0.41
6.099	1.555	6.023	0.333	14.010	3.74	0.49	0.54

Calcul des variances liées $S^2_{\hat{x}_i}$

6.3.4 - Etude de la fonction discriminante.

La somme des variances liées nous donne $S \hat{x}_i^2$

Les valeurs de $S \bar{x}_i^2$ et de $S \hat{x}_i^2$ sont données dans les **tableaux 7 et 8.**

Application de l'**annexe 4** page 3 :

- Examinons les valeurs $t = e_i/se_i$ en fonction de la concentration donnée dans les tableaux ci-dessous et comparons-les au coefficient $t_{(1-\alpha/2)}^{(n-1)}$: on constate que l'appareil est parfaitement linéaire. Le coefficient de Student est toujours supérieur à $t = e_i / se_i$.

Le ML 9841 B suit donc une loi linéaire avec un intervalle de confiance de 95 % pour la plage étudiée de 20 à 600 ppb pour le NO et 10 à 300 ppb pour le NO₂

Analyseur ML9841B
NO dans le mélange NO-NO₂/N₂
X=A*C+B (A=pende;B=ordn. à orig.)

Pente = 1.0072
Ordonnée à l'orig. en ppb -0.6135

Concentration NO en ppb	e_i Ecart moyen	Nbre degrés de liberté	Coeff. de Student t	$t = e_i / se_i$	se_i	$t(0.975) * se_i$	$e_i + se_i$	$e_i - se_i$
19.50	0.09	16	1.812	0.00	0.47	0.89	0.85	-0.85
47.20	-0.94	13	1.771	1.75	0.54	0.95	0.01	-1.89
92.40	-0.95	6	1.913	1.14	0.83	1.59	0.68	-2.54
184.10	-2.59	13	1.771	1.65	1.56	2.77	0.18	-5.36
275.70	-2.66	9	1.833	1.15	2.35	4.50	1.65	-6.96
362.10	-1.10	13	1.771	0.56	3.10	5.49	4.39	-6.59
500.40	0.00	7	1.895	0.00	4.32	8.18	8.18	-8.18
592.20	2.23	7	1.895	0.43	5.14	9.75	11.97	-7.52

Analyseur ML9841B
NO₂ dans le mélange NO-NO₂/N₂
X=A*C+B (A=pende;B=ordn. à orig.)

Pente = 0.9555
Ordonnée à l'orig. en ppb 2.6546

Concentration NO ₂ en ppb	e_i Ecart moyen	Nbre degrés de liberté	Coeff. de Student t	$t = e_i / se_i$	se_i	$t(0.975) * se_i$	$e_i + se_i$	$e_i - se_i$
10.00	0.00	10	1.812	0.00	0.92	1.66	1.66	-1.66
24.10	-0.74	13	1.771	0.86	0.86	1.52	0.78	-2.27
47.30	-2.54	6	1.913	2.74	0.93	1.77	-0.77	-4.31
94.20	-1.90	13	1.771	1.52	1.25	2.21	0.31	-4.11
141.00	0.41	9	1.833	0.23	1.74	3.19	3.59	-2.78
185.30	0.04	13	1.771	0.02	2.25	3.99	4.03	-3.95
256.00	0.00	7	1.895	0.00	3.13	5.94	5.94	-5.94
302.90	1.84	7	1.895	0.49	3.74	7.09	8.93	-5.25

Après observation de la linéarité, on vérifie que les écarts mesurés se trouvent dans un intervalle de $\pm \delta$ autour de la valeur vraie avec un niveau de confiance de $(1-\alpha)$ % pour toute valeur de C_i , i variant de 1 à N_i soit :

$$-\delta_i < \bar{e}_i < +\delta_i \text{ (annexe 4 page 3)}$$

δ_i n'est pas connu actuellement, néanmoins on détermine :

$(\bar{e}_i + t.S_{\bar{e}_i})$ et $(\bar{e}_i - t.S_{\bar{e}_i})$ que nous avons exprimés en % relatif par rapport à la concentration C théorique : tableaux ci-dessous.

NO dans NO-NO2/N2

Concentration NO en ppb	% rel. $e_i + tse_i$	% rel. $e_i - tse_i$
19.50	4.38	-4.38
47.20	0.02	-4.01
92.40	0.70	-2.74
184.10	0.10	-2.91
275.70	0.60	-2.53
362.10	1.21	-1.82
500.40	1.64	-1.64
592.20	2.02	-1.27

NO2 dans NO-NO2/N2

Concentration NO2 en ppb	% rel. $e_i + tse_i$	% rel. $e_i - tse_i$
10.00	16.60	-16.60
24.10	3.24	-9.40
47.30	-1.62	-9.11
94.20	0.33	-4.36
141.00	2.55	-1.97
185.30	2.17	-2.13
256.00	2.32	-2.32
302.90	2.95	-1.73

6.3.5 Répétabilité

Les écarts-types relatifs sur les plages de concentration étudiées ont été calculés à partir des écarts-types.

Les résultats regroupés ci-dessous sont extraits des **tableaux 7 et 8**.

Extraits des tableaux 7 et 8

REPETABILITE: mesure du NO dans le mélange NO-NO₂/N₂ - ML 9841B

Concentration n°	NO ppb généré	réponse moyenne ppb	écart type	écart type relatif %
C1	19,50	19,03	0,422	2,16
C2	47,20	45,99	0,273	0,58
C3	92,40	91,51	0,398	0,43
C4	184,10	182,23	0,521	0,28
C5	275,70	274,42	0,355	0,13
C6	362,10	363,00	0,454	0,13
C7	500,40	503,40	0,558	0,11
C8	592,20	598,09	1,350	0,23

REPETABILITE: mesure du NO₂ dans le mélange NO-NO₂/N₂ - ML 9841B

Concentration n°	NO ppb généré	réponse moyenne ppb	écart type	écart type relatif %
C1	10,00	12,21	0,870	8,70
C2	24,10	24,94	0,287	1,19
C3	47,30	45,31	0,522	1,10
C4	94,20	90,76	0,413	0,44
C5	141,00	137,78	0,518	0,37
C6	185,30	179,74	0,537	0,29
C7	256,00	247,25	1,038	0,41
C8	302,90	293,90	1,632	0,54

6.4 DERIVE

6.4.1 Principe de la méthode

Elle est donnée en **annexe 5**.

6.4.2 Application à l'analyseur ML 9841 B.

L'instrument a fonctionné successivement avec des cycles comprenant une phase de gaz de zéro et une phase de gaz de concentration avec le mélange NO et NO₂ / N₂.

L'ensemble des résultats a été traité de deux façons :

- un calcul sur 13 jours comprenant une forte variation de pression,
- un calcul sur 7 jours correspondant à une période de pressions plutôt stables.

Le suivi de l'évolution de la pression atmosphérique lors de l'essai de dérive a permis de tracer la courbe de réponse des analyseurs et de la pression atmosphérique en fonction du temps.

Les résultats sont reportés dans les différents **tableaux (19-20-21-22)** et les **figures (25-26-27-28)** qui leur correspondent :

Gaz	Tableau Essai 7 jours	Figures Essai 7 jours	Tableau Essai 13 jours	Figures Essai 13 jours
NO	19	25	20	26
NO ₂	21	27	22	28

L'intervalle de confiance pour l'essai NO₂ sur 7 jours ne permet pas de conclure sur la dérive.

Ces essais semblent montrer que le ML 9841 B présente une dérive significative sur les périodes considérées, mais il est nécessaire de rapprocher ces résultats de l'exploitation qui en est faite en terme d'influence de la pression atmosphérique pour pouvoir conclure qu'il s'agit d'une influence de la pression atmosphérique, quantifiée au paragraphe 7.1.

Tableaux 19-20-21-22

TABLEAU 19

MONITOR LABS -ML 9841B

	Essai 7jours
	NO (NO+NO ₂ N ₂)
DERIVE DU SIGNAL	NO
Concentration d'essai ppb	405,4
Dérive sur 7 jours % / jour	0,28
intervalle de confiance % /jo	0,06
Nombre de mesures	66
Moyennes des réponses ppb	410,67
Ecart type sur la pente ppb	2,236
Température °C	21,2
Pression hPa	993,4

TABLEAU 20

MONITOR LABS - ML9841B

	Essai 13jours
	NO (NO+NO ₂ N ₂)
DERIVE DU SIGNAL	NO
Concentration d'essai ppb	405,4
Dérive sur 7 jours % / jour	0,16
intervalle de confiance % /jo	0,04
Nombre de mesures	107
Moyennes des réponses ppb	409,22
Ecart type sur la pente ppb	2,580
Température °C	20,9
Pression hPa	1000,4

TABLEAU 21

MONITOR LABS -ML9841B

	Essai 7jours
	NO ₂ (NO+NO ₂ N ₂)
DERIVE DU SIGNAL	NO₂
Concentration d'essai ppb	173,8
Dérive sur 7 jours % / jour	-0,04
intervalle de confiance % /jo	0,07
Nombre de mesures	66
Moyennes des réponses ppb	189,13
Ecart type sur la pente ppb	1,086
Température °C	21,2
Pression hPa	993,4

TABLEAU 22

MONITOR LABS -ML 9841B

	Essai 13jours
	NO ₂ (NO+NO ₂ N ₂)
DERIVE DU SIGNAL	NO₂
Concentration d'essai ppb	173,8
Dérive sur 7 jours % / jour	-0,36
intervalle de confiance % /jo	0,08
Nombre de mesures	107
Moyennes des réponses ppb	190,68
Ecart type sur la pente ppb	2,645
Température °C	20,9
Pression hPa	1000,4

Figure 25

Etude de la dérive de l'appareil sur 7 jours
NO dans un mélange de NO-NO2/N2 (405.4/173.8 ppb)

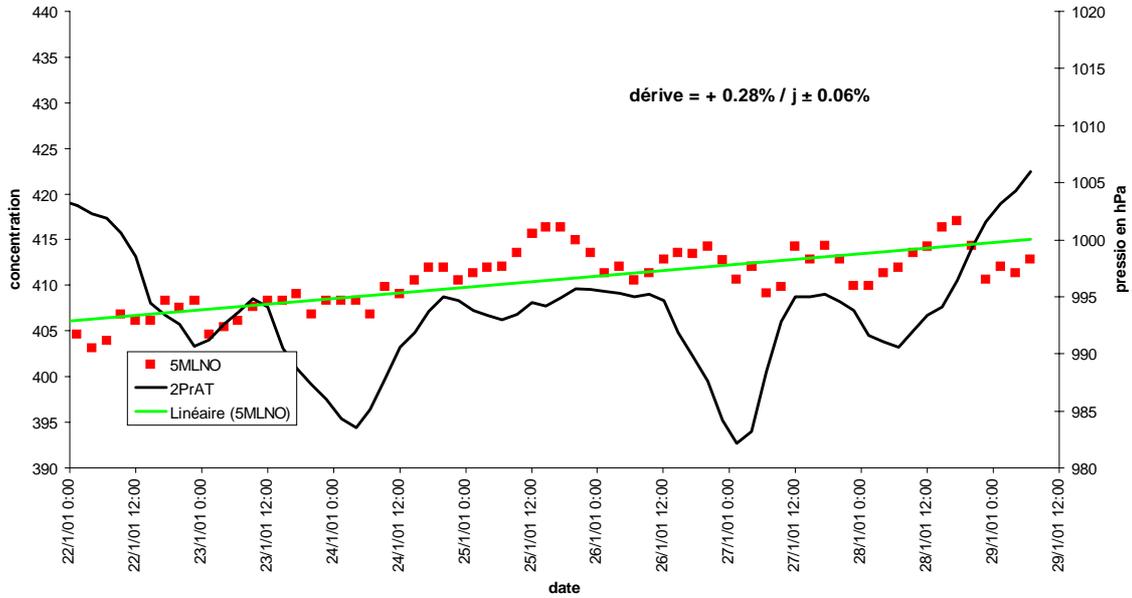


Figure 26

Etude de la dérive de l'appareil sur 13 jours
NO dans un mélange de NO-NO2/N2 (405.4/173.8 ppb)

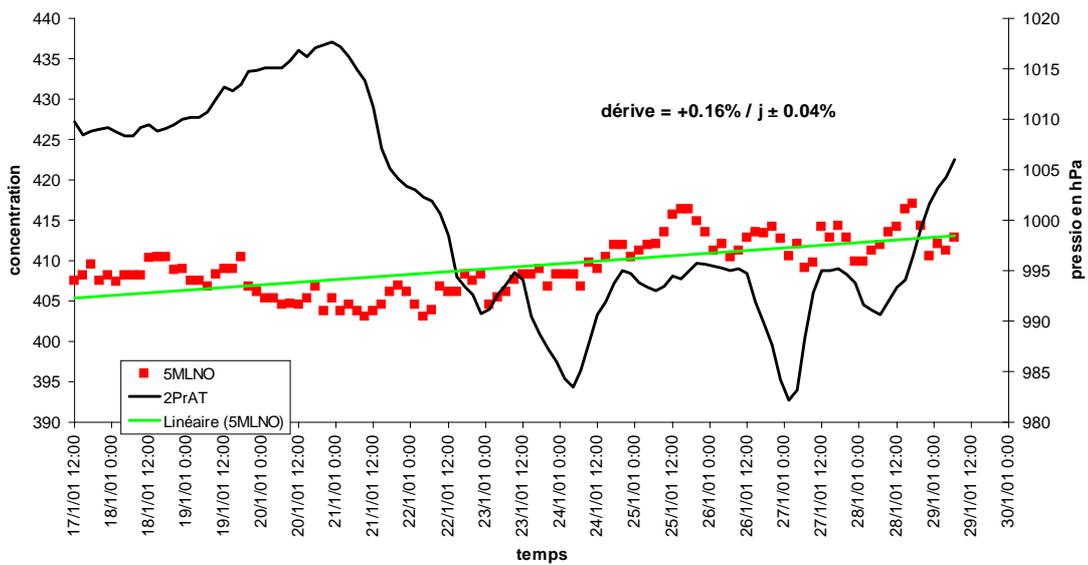


Figure 27

Etude de la dérive de l'appareil sur 7 jours
NO₂ dans un mélange de NO-NO₂/N₂ (405.4/173.8 ppb)

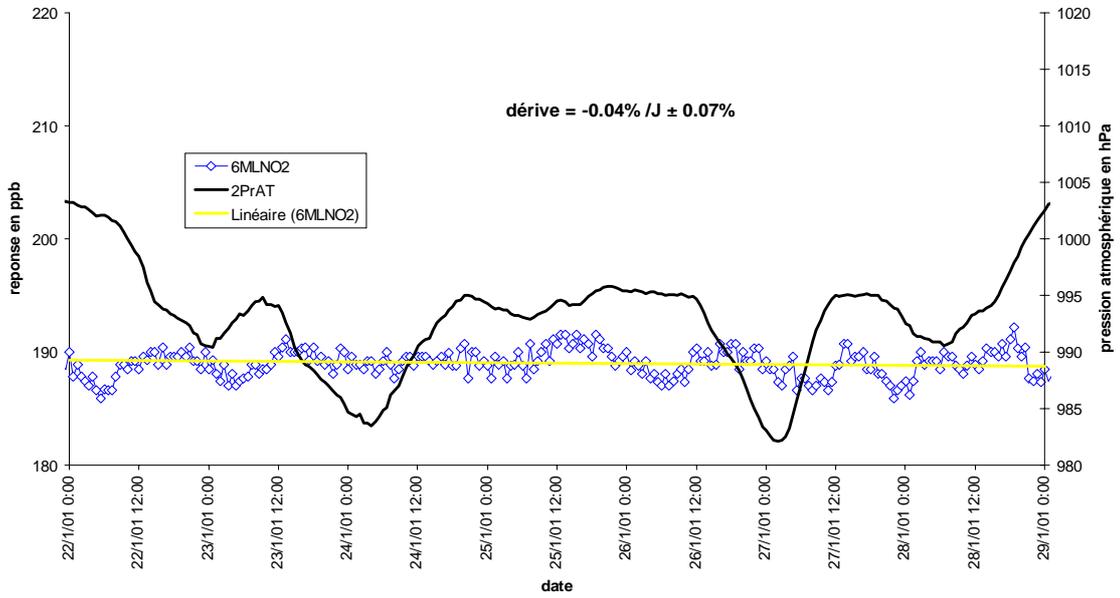
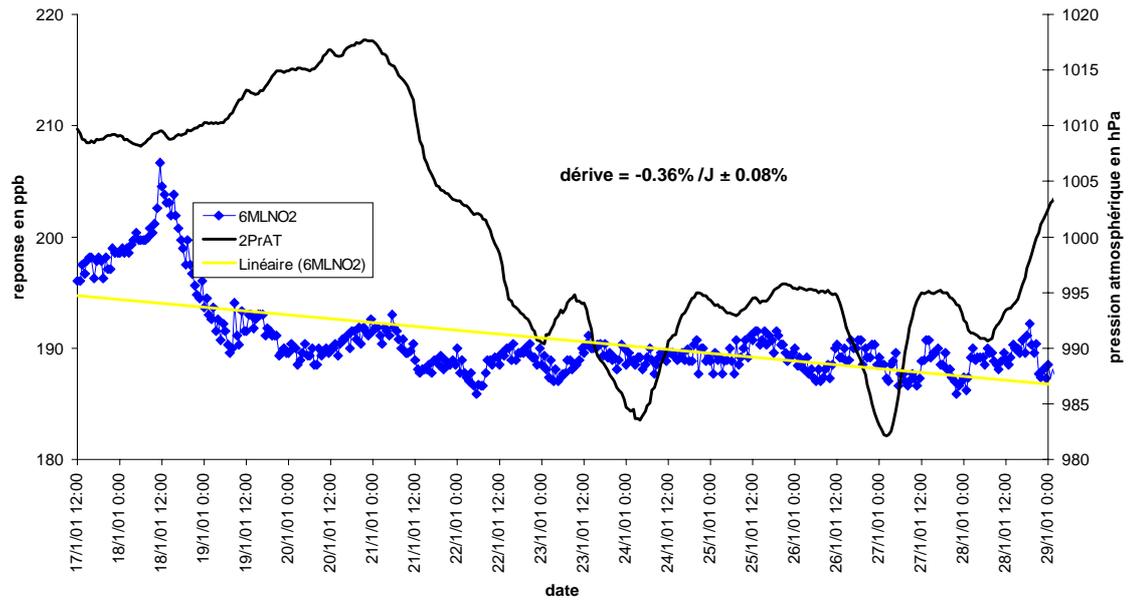


Figure 28

Etude de la dérive de l'appareil sur 13 jours
NO₂ dans un mélange de NO-NO₂/N₂ (405.4/173.8 ppb)



7. ETUDE DE L'INFLUENCE DE PARAMETRES PHYSIQUES

7.1 INFLUENCE DE LA PRESSION ATMOSPHERIQUE

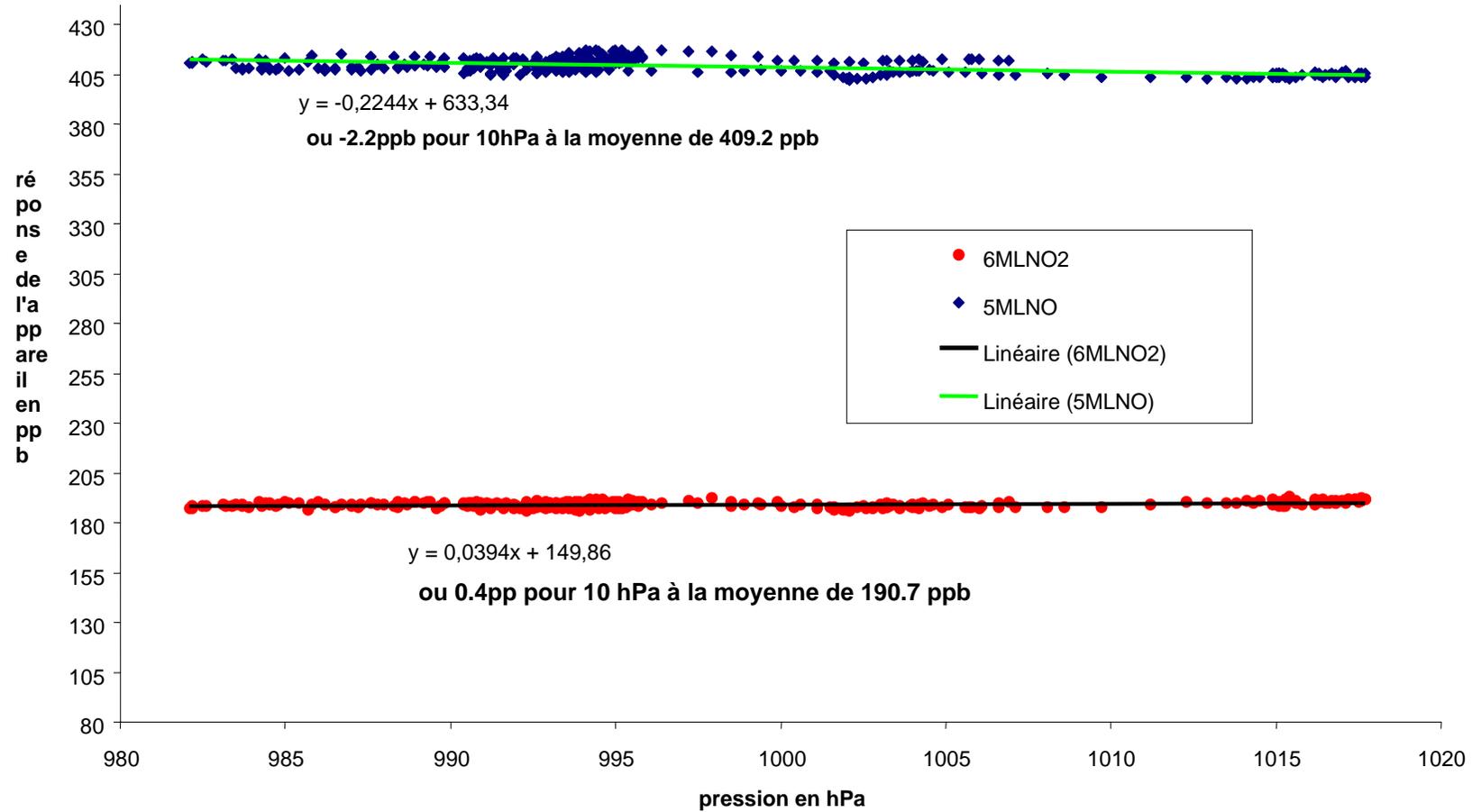
Au paragraphe 6, nous avons noté que lors d'un essai de dérive, la pression atmosphérique a varié (voir graphes du § 6).

On a donc tracé une courbe réponse de l'appareil en fonction de la pression atmosphérique en prenant le plus grand nombre de point sur chaque cycle. La *figure 29* nous montre une influence de la pression qui se chiffre, dans les conditions d'essais, à :

NO : - 2,2 ppb / 10 hP à 409.2 ppb de moyenne,

NO₂ : 0,4 ppb/10 hP à 190,7 ppb de moyenne.

Figure 29
influence de la pression ML 9841B



7.2 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

2 essais ont été effectués : montée en température et descente en température.

Les essais sont regroupés dans les **tableaux 23 et 24**, la *figure 30* donne les courbes pour le NO et le NO₂.

On peut noter la forte perturbation de la réponse de l'appareil durant le palier de changement de température.

Cette perturbation semble diminuer dans le temps. Cet essai mériterait d'être approfondi du fait de la particularité de fonctionnement des analyseurs de NO / NO_x : il serait intéressant notamment d'examiner non seulement la réponse de l'appareil mis dans une enceinte à température variable mais aussi de voir si la température de l'échantillon perturbe l'analyseur.

Cet essai sera effectué et fera l'objet d'un rapport complémentaire

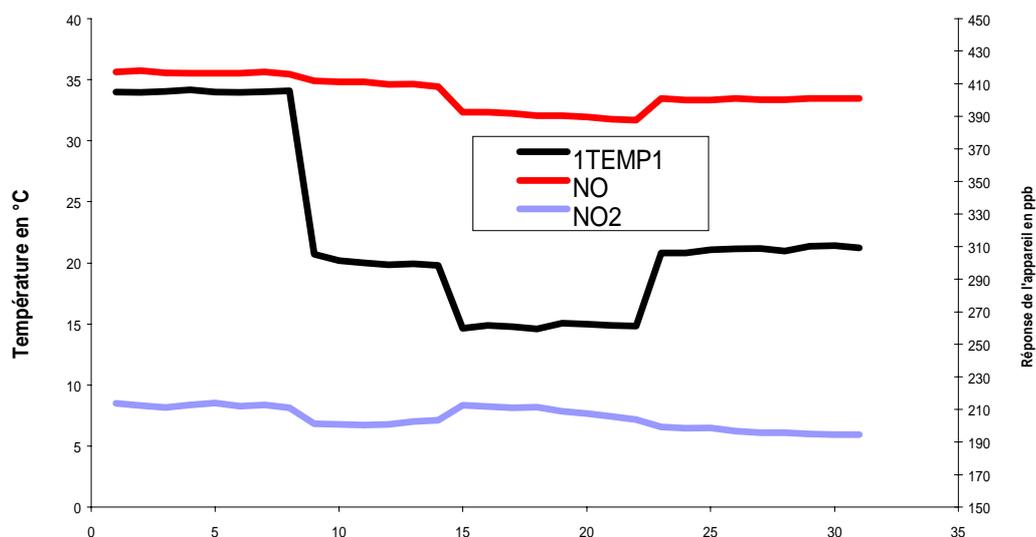
Tableaux 23-24 et figure 30

EPREUVE DE LA TEMPERATURE : résultats NO et NO2 dans le mélange NO+NO2/N2

Analyseur	teneur générée ppb -NO	Concentration moyenne mesurée en ppb	Température en °C	Ecart relatif en % / °C	Ecart relatif en % / 19.2°C	Ecart relatif en % / °C
MONITOR	405,4	416,8	34,0	+0.202		
LABS		405,4	20,1		+6.49	+0.337
ML 9841B		390,5	14,8	+0.693		

Analyseur	teneur générée ppb -NO2	Concentration moyenne mesurée en ppb	Température en °C	Ecart relatif en % / °C	Ecart relatif en % / 19.2 C	Ecart relatif en % / °C
MONITOR	173,2	212,4	34,0	+0.484		
LABS		199	20,1		+1.256	+0.065
ML 9841B		209,9	14,8	-1.033		

Epreuve de la température: ML 9841B



7.3 INFLUENCE DE L'HUMIDITE

Cet essai a été mené avec le même mélange gazeux que les précédents tests : NO - NO₂ / N₂ à des concentrations respectives de 405,4 et 173,8 ppb.

L'humidité relative a été maintenue à 89 % ± 2 %. Le suivi du taux d'humidité relative a été fait simultanément avec celui de la réponse de l'analyseur.

Les résultats sont regroupés dans les **tableaux 25-26** et **figure 31**.

Tableaux 25-26 Figure 31

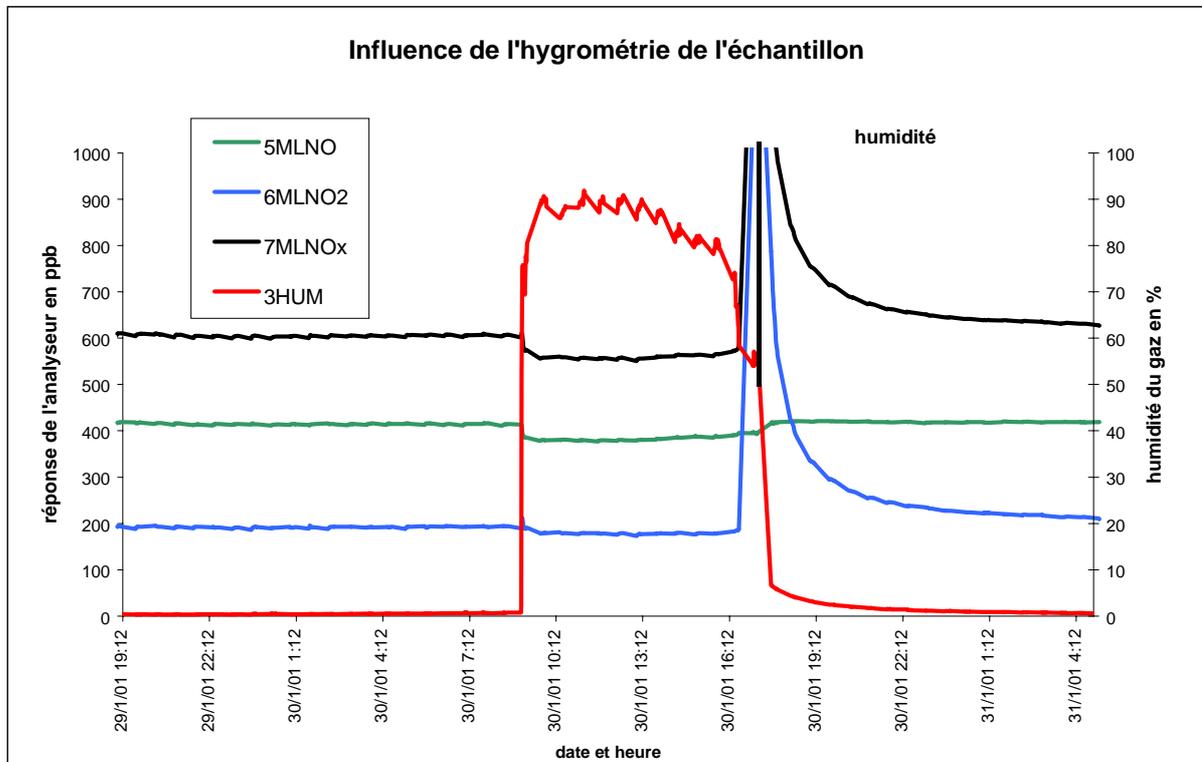
NO dans le mélange NO-NO2/N2

Type appareil	concentration ppb NO	Réponse ppb	humidité ppb	écart relatif en %/écart de HR	Ecart relatif en % / 50%HR	Ecart relatif en % / %HR
Monitorlab M 9148B	405,4	414,80 374,80	0,7 89,2	-9,6	----- -5,45	----- -0,11

NO2 dans le mélange NO-NO2/N2

Type appareil	concentration ppb NO2	Réponse ppb	humidité % HR	écart relatif en %/écart de HR	Ecart relatif en % / 50%HR	Ecart relatif en % / %HR
Monitorlabs M 9841B	173,8	193,28 175,66	0,7 89,2	-9,1	----- -5,2	----- -0,10

Les résultats sur les taux de dilution sont calculés et corrigés en tenant compte de la présence de 12.7g d'eau / Kg d'air sec à 20°c pour 90% d'humidité relative.



Nota : Le dispositif expérimental a conduit à une sursaturation de l'effluent en humidité. Les résultats issus de cette situation anormale n'ont pas été exploités.

7.4 INFLUENCE DE LA TENSION D'ALIMENTATION ELECTRIQUE SUR LE FONCTIONNEMENT DE L'ANALYSEUR

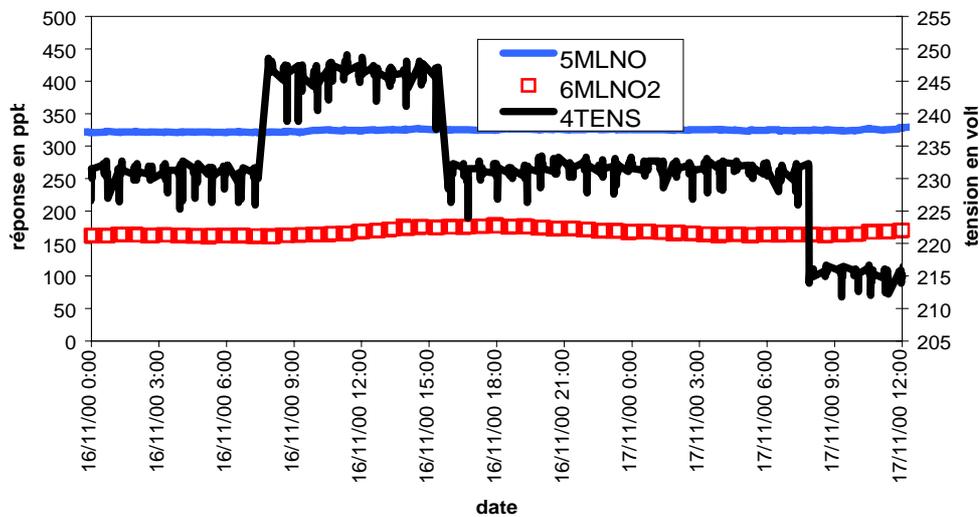
L'essai a été mené avec le même type de mélange : NO – NO₂ / N₂.

Les résultats sont regroupés dans les **tableaux 27 et 28** *figure 32* montrant que la réponse de l'appareil est plus perturbée sur le NO₂.

Analyseur MONITORLABS - ML9841B					
Concentration d'essai: 322.3ppb de NO dans un mélange NO-NO ₂ / N ₂					
Type appareil	concentration ppb	Réponse ppb	tension volt	tension	écart relatif en %
ML9841B	322,3	324,60	230,8	référence=U	-----
		324,2	246,2	U+10%U	-0,12
		325,1	231,3	référence=U	
		326,1	215,4	U-10%U	-0,31

Analyseur MONITORLABS - ML9841B					
Concentration d'essai: 164.8 ppb de NO ₂ dans un mélange NO-NO ₂ / N ₂					
Type appareil	concentration ppb	Réponse ppb	tension volt	tension	écart relatif en %
ML9841B	164,8	166,40	230,8	référence=U	-----
		168,10	246,2	U+10%U	1,02
		169,70	231,3	référence=U	
		167,80	215,4	U-10%U	1,12

Réponse de l'appareil en fonction de la tension d'alimentation électrique



8. INFLUENCE DES INTERFERENTS GAZEUX

8.1 DEFINITION

On appelle substance interférente, toute substance autre que le constituant dosé qui, de par sa présence dans l'échantillon entraîne des variations de réponse de l'instrument.

Le coefficient d'interférence positif ou négatif est exprimé de la façon suivante :

$$I_{\text{en \%}} = \frac{X_i - X_0}{C_i} \times 100$$

Où X_i = réponse de l'instrument avec l'interférent
 X_0 = réponse de l'instrument sans interférent
 C_i = concentration de l'interférent.

L'essai a été mené avec du gaz SO₂ et NH₃ :

NH ₃	NO - NO ₂ /N ₂	Effet d'interférent pour 100 ppb
189,6 ppb	329,4 – 141,2 ppb	0.0

SO ₂	NO - NO ₂ /N ₂	Effet d'interférent pour 100 ppb
192 ppb	355,5 – 155,5 ppb	0.0

9. REMARQUES SUR L'APPAREIL MONITOR EUROPE ML 9841 B

9.1 MISE EN SERVICE

18 octobre 2000 : Mise en service de l'analyseur ML 9841 B.

9.2 FONCTIONNEMENT DE L'APPAREIL

- Aucune panne pendant 5 mois de fonctionnement.
- L'appareil a été utilisé uniquement sur la voie échantillon en mode cycle automatique.
- L'appareil doit être systématiquement recalibré après un arrêt de quelques heures.

- La calibration a été effectuée conformément au protocole d'essai avec du NO/N₂ et non avec du gaz de NO₂/N₂ (voir notice constructeur).
- Si la réponse de l'appareil est de l'ordre de la minute, il faut être très attentif à la valeur stabilisée de la mesure quand on vérifie le rendement du four par TPG.
- Rendement du four après évaluation : 98 % pour une valeur initiale de 98,3 %. Ces valeurs montrent que le rendement du four est stable sur une période d'utilisation de 4 mois dans les conditions d'essais.

ANNEXES 1 à 6

DEFINITION ET PRINCIPES D'ESSAIS DES CARACTERISTIQUES DES ANALYSEURS SELON LA NORME NFX 20-300

- Annexe 1** : Temps de réponse, mort, de montée et de descente (2 pages)
- Annexe 2** : Limites de décision, de détection et de quantification (2 pages)
- Annexe 3** : Linéarité (1 page)
- Annexe 4** : Comparaison au modèle linéaire (3 pages)
- Annexe 5** : Dérive (1 page)
- Annexe 6** : Certificat d'étalonnage du constructeur LN Industrie
en ce qui concerne le raccordement de la débitmétrie
selon la marque d'étalonnage OFMET
(Office Fédéral de la Métrologie) (2 pages)

ANNEXE 1

(2 pages)

TEMPS DE REPONSE, TEMPS MORT, TEMPS DE MONTEE ET DE DESCENTE

Définition

Le **temps de réponse** est l'intervalle qui sépare le moment où une variation instantanée de concentration est produite à l'entrée de l'analyseur et l'instant où la réponse de l'analyseur atteint un niveau correspondant à 90 % de la valeur finale de la lecture.

Le **temps mort** est égal à l'intervalle de temps qui sépare le moment où une variation instantanée de concentration est produite à l'entrée de l'analyseur et l'instant où la réponse atteint un niveau correspondant à 10 % de la valeur finale de lecture.

Le **temps de montée** (et **de descente**) est la différence entre le temps de réponse et le temps mort.

Principe de la méthode d'essais

On adresse à l'analyseur la concentration C_0 nulle ou proche de zéro, sa réponse est x_0 .

Puis à l'entrée de l'analyseur, on fait varier instantanément la concentration de C_0 à C : la réponse de l'analyseur varie alors de x_0 à x .

On renouvelle l'opération.

Pour une variation croissante de concentration :

- le temps de réponse est l'intervalle de temps qui sépare le moment où a été produite la variation $C_0 \rightarrow C$ de l'instant où la réponse a atteint le niveau $x + 0,9 (x-x_0)$.
- le temps mort est l'intervalle de temps qui sépare le moment où a été produite la variation de $C_0 \rightarrow C$ de l'instant où la réponse a atteint le niveau $x + 0,1 (x-x_0)$.

Pour une variation décroissante de concentration :

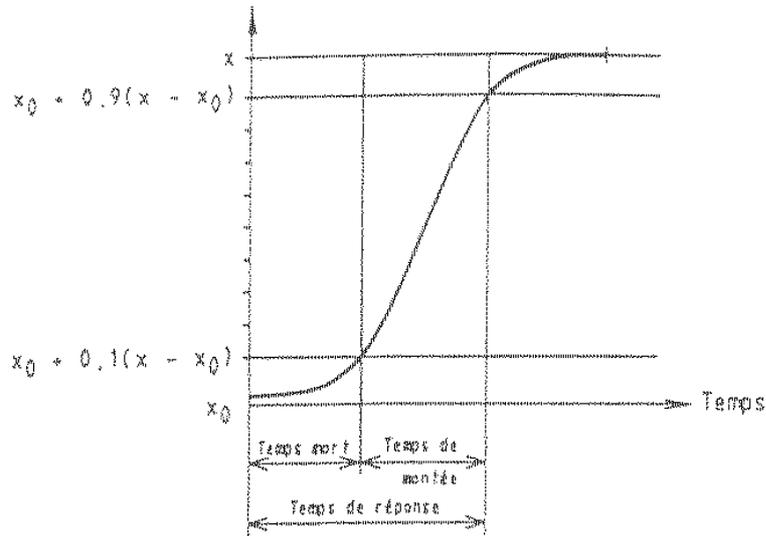
- le temps de réponse est l'intervalle de temps qui sépare le moment où a été produite la variation $C \rightarrow C_0$ de l'instant où la réponse a atteint le niveau $x_0 - 0,9 (x-x_0)$.
- le temps mort est l'intervalle de temps qui sépare le moment où a été produite la variation de $C \rightarrow C_0$ de l'instant où la réponse a atteint le niveau $x_0 - 0,1 (x-x_0)$.

D'après la norme, l'opérateur doit déterminer les valeurs de ces quatre paramètres (temps de réponse, temps mort, temps de montée, temps de descente) pour un saut de concentration faible et un saut de concentration aussi important que possible dans la gamme de concentration mesurable.

ANNEXE 1 (suite)

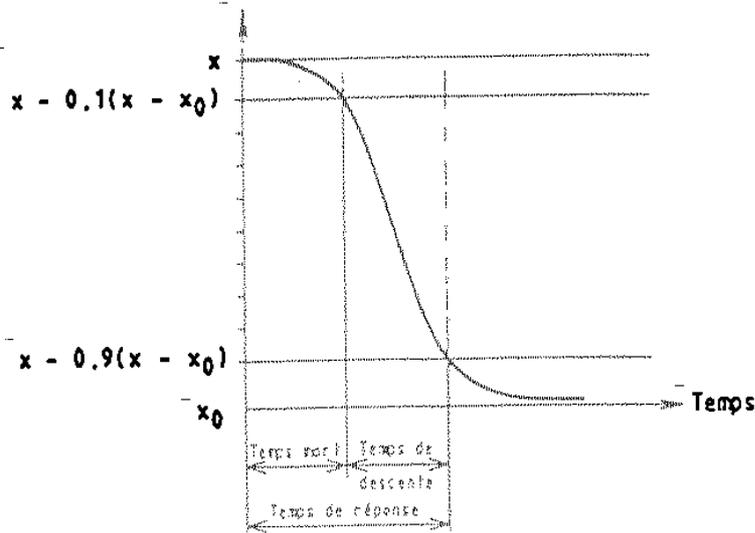
La *figure ci-dessous* présente les schémas illustrant le temps de réponse, le temps mort de montée et le temps de descente.

indicateur de l'analyseur



a) Variations croissantes de concentration

indicateur de l'analyseur



b) Variations décroissantes de concentration

ANNEXE 2

(2 pages)

LIMITES DE DECISION, DE DETECTION ET DE QUANTIFICATION

Définition

La limite de décision x_D [à un niveau de confiance $(1-\alpha)$, soit 95 %] est la valeur de mesurage en dessous de laquelle on ne peut pas affirmer avec une probabilité au moins égale à $(1-\alpha)$ que la concentration vraie conduisant à cette mesure ne soit pas égale à la concentration nulle.

La limite de détection C_D [à un niveau de confiance $(1-\alpha)$, soit 95 %] est la concentration vraie déduite de la limite de décision par application de la droite de calibrage.

La limite de quantification C_Q [à un niveau de confiance $(1-\alpha)$, soit 95 %] est la concentration vraie qui a la probabilité au moins égale à $(1 - \beta)$ d'être supérieure à la limite de détection C_D .

Par convention, les valeurs retenues pour α et β sont de 5 %.

Principe de la méthode d'essais - Détermination des limites

Le principe de détermination de ces limites est celui décrit dans la norme X 20-300 « Evaluation des caractéristiques des analyseurs de gaz sur banc d'essai ».

On réalise de préférence de l'ordre de 10 mesures indépendantes, c'est-à-dire avec injection d'un gaz de concentration nulle entre chaque mesurage, afin de limiter les phénomènes d'hystérésis.

L'intervalle de confiance est évalué à partir de l'écart-type estimé S , à une concentration C faible qui commodément pourra être la concentration C_a , la plus faible des deux concentrations utilisées pour la détermination de la droite de calibrage.

De plus, on peut comparer la valeur S au niveau C_a à celle obtenue au niveau zéro pour s'assurer qu'il n'y a pas de dispersion importante dans la plage des faibles concentrations, zéro compris.

En ayant choisi un risque de première espèce α , on calcule la limite de décision x_D qui est de la forme :

$$x_D = t_{(1-\alpha)}^{(n-1)} \cdot S \quad \text{avec } t \text{ coefficient de Student.}$$

ANNEXE 2 (suite)

En utilisant la droite de calibrage, on détermine : $C_{\bar{x}}$ abscisse qui correspond à la valeur du mesurage et C_{α} abscisse qui correspond à la valeur :

$$t_{(1-\alpha)}^{(n-1)}$$

On en déduit la limite de détection C_D qui est de la forme

$$C_D - C_{\bar{x}} \text{ soit } \frac{x_D}{A}$$

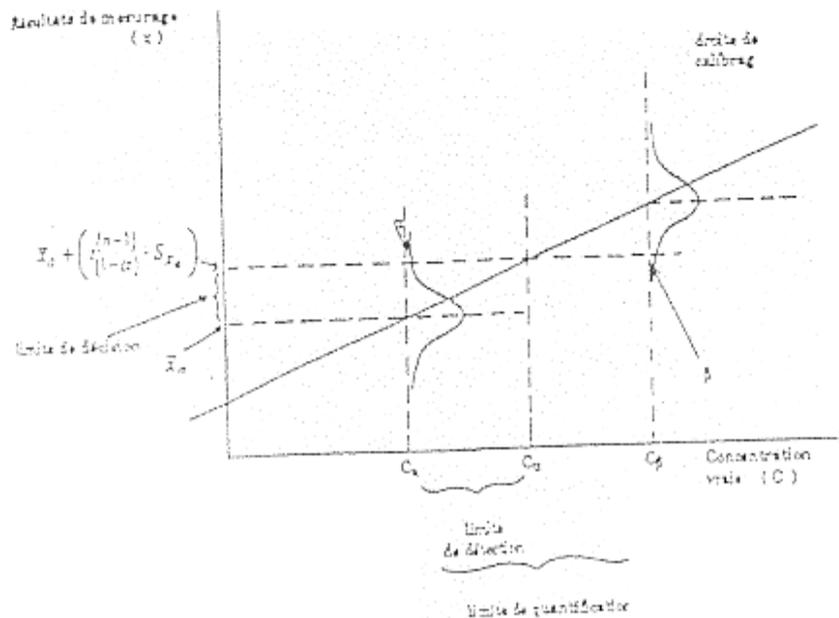
En ayant choisi un risque de deuxième espèce β , et en faisant l'hypothèse que l'écart-type estimé est constant dans cet intervalle de concentration, on détermine, à partir de la droite de calibrage C_{β} abscisse qui correspond à la valeur

$$\left(\bar{x} + \left[t_{(1-\alpha)}^{(n-1)} + t_{(1-\beta)}^{(n-1)} \right] \cdot \bar{s} \right)$$

on en déduit la limite de quantification C_Q , qui est de la forme

$$C_Q = C_{\beta} - C_{\bar{x}} \text{ soit } \frac{2x_D}{A}$$

La *figure ci-dessous* résume la procédure de détermination des limites :



ANNEXE 3

(1 page)

LINEARITE

On définit dans le domaine de concentration spécifié au moins 6 concentrations intermédiaires et de préférence de l'ordre de 10 (ou plus). On notera k le nombre de concentrations considérées. Parmi les concentrations d'essais figurent les deux concentrations ayant servi à l'établissement de la droite de calibrage. Pour chaque concentration ainsi définie, on réalise au moins dix mesures avec retour au zéro entre chaque mesurage afin d'éviter les phénomènes d'hystérésis et de travailler sur des réponses indépendantes.

Test de GRUBB

L'estimation de l'écart-type S_i à C_i a la forme :

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum jx_{ij}^2 - \left[\frac{(\sum jx_{ij})^2}{n_i} \right]}{n_{i-1}}}$$

avec $\bar{x}_i = \sum jx_{ij} / n_i$

A C_i , on prend la valeur de mesure x_i extr. qui est la plus éloignée en valeur absolue de la moyenne et on déduit la valeur du test :

$$TC = \left| x_{i,extr} - \bar{x}_i \right| / S_i$$

et on compare avec les valeurs du test de Grubb qui est pris comme valeur critique. Si TC est plus grand que la valeur critique, il faut recommencer $2n_i$ mesurages à la concentration C_i et effectuer une nouvelle comparaison de TC avec le test de Grubb. Si TC est à nouveau plus grand que la valeur critique, les valeurs extrêmes ne doivent pas être rejetées et les calculs suivants seront effectués sur les $3n_i$ mesurages réalisés à C_i . Par contre, si le nouveau TC est inférieur à la valeur critique, on pourra rejeter la valeur extrême et continuer le traitement sur les $(3n_i - 1)$ mesurages réalisés à C_i .

Il est recommandé de ne pas éliminer plus de 5 % des valeurs expérimentales.

ANNEXE 4

(3 pages)

COMPARAISON AU MODELE LINEAIRE

Soient x_{ij} les réponses de l'appareil pour une concentration vraie $C_{i,j}$ variant de 1 à n_i . La moyenne des résultats est :

$$\bar{x}_i = \frac{\sum_{j=1}^{n_i} x_{ij}}{n_i}$$

soit x_i la réponse estimée de l'appareil pour une concentration C_i déduite de la droite de calibrage.

l'écart entre la valeur estimée et un résultat de mesurage s'écrit :

$$e_{ij} = x_{ij} - \hat{x}_i$$

l'écart moyen :

$$\bar{e}_i = \bar{x}_i - \hat{x}_i$$

\bar{e}_i , \bar{x}_i et \hat{x}_i sont déterminés à partir des résultats de mesures sans les valeurs aberrantes.

La loi de composition des variances nous permet d'écrire la variance de l'écart moyen, soit :

$$S_{\bar{e}_i}^2 = S_{\bar{x}_i}^2 + S_{\hat{x}_i}^2$$

avec

$$S_{\bar{x}_i}^2 = \frac{S_i^2}{n}$$

S_i est donné après application du test de Grubb.

$S_{\hat{x}_i}^2$ correspond à la somme des variances liées à l'incertitude sur C_a et C_b , \bar{x}_a et \bar{x}_b et C .

ANNEXE 4 (suite)

Principe de calcul permettant de déterminer $S_{\hat{x}_i}^2$

La droite de calibrage étant de la forme $x = A \cdot C + B$

avec

$$A = \frac{\bar{x}_b - \bar{x}_a}{C_b - C_a}$$

$$B = \frac{\bar{x}_a C_b - \bar{x}_b C_a}{C_b - C_a}$$

après simplification, on peut écrire :

$$\hat{x} = \bar{x}_a + \frac{\bar{x}_b - \bar{x}_a}{C_b - C_a} (C - C_a)$$

Soit $\sigma_{C_a}^2$ et $\sigma_{C_b}^2$ les variances associées aux concentrations C_a et C_b

Soit $\sigma_{\bar{x}_a}^2$ et $\sigma_{\bar{x}_b}^2$ les variances associées aux résultats de mesurage \bar{x}_a et \bar{x}_b

Soit σ_c^2 la variance associée à une concentration vraie C .

La variance liée à l'incertitude sur les valeurs de mesurage C_a et C_b est :

$$\left(\frac{\bar{x}_b - \bar{x}_a}{C_b - C_a} \right)^2 \cdot \frac{1}{(C_b - C_a)^2} \left\{ (C - C_a)^2 \sigma_{C_b}^2 + (C - C_b)^2 \sigma_{C_a}^2 \right\} \quad (1)$$

La variance liée à l'incertitude sur les valeurs de mesurage x_a et x_b est :

$$\frac{1}{(C_b - C_a)^2} \left\{ (C - C_a)^2 \sigma_{\bar{x}_b}^2 + (C_b - C)^2 \sigma_{\bar{x}_a}^2 \right\} \quad (2)$$

La variance liée à l'incertitude sur la concentration vraie C est :

$$\left(\frac{\bar{x}_b - \bar{x}_a}{C_b - C_a} \right)^2 \cdot \sigma_c^2 \quad (3)$$

La variance liée à x (σ_x^2) est égale à la somme des variances calculées ci-dessus soit :

$$S_{\hat{x}_i}^2 = (1) + (2) + (3).$$

ANNEXE 4 (suite)

3/3

Détermination de l'incertitude sur les concentrations C_a et C_b

La somme de ces variances liées nous donne $S_{\hat{x}_i}^2$

Il en est déduit :

$$S_{\bar{e}_i}^2 = S_{\bar{x}_i}^2 + S_{\hat{x}_i}^2$$

Il faut maintenant comparer e_i à zéro, ceci revient à comparer la moyenne \bar{x}_i à la valeur estimée \hat{x}_i

Pour ce faire, on calcule la fonction discriminante : $t = \frac{\bar{e}_i}{S_{\bar{e}_i}}$

Le risque de première espèce ayant été préalablement choisi (α), on compare $|t|$ au coefficient de Student $t_{(1-\alpha/2)}^{(n-1)}$

L'hypothèse $\bar{e}_i = 0$ (il n'y a pas d'écart) n'est pas rejetée si : $|t| < t_{(1-\alpha/2)}^{(n-1)}$

Si pour toutes les concentrations C_i , i varie de 1 à k , le même résultat est obtenu, l'hypothèse de linéarité sera acceptée sachant que le risque global est différent de α .

On observe la non-linéarité. On vérifie aussi si les écarts mesurés se trouvent dans un intervalle de $\pm \delta$ autour de la valeur vraie avec un niveau de confiance de $(1-\alpha)$ % pour toute valeur de C_i , i variant de 1 à n_i , soit :

$$-\delta_i < e_i < +\delta_i$$

Pour toutes les valeurs de C_i , on déduit les deux inégalités suivantes :

$$-\delta_i < \bar{e}_i - t_{(1-\alpha/2)} \cdot S_{\bar{e}_i}$$

$$\bar{e}_i + t_{(1-\alpha/2)} \cdot S_{\bar{e}_i} < +\delta_i$$

Si ces deux inégalités sont respectées pour toutes les valeurs de C_i , la spécification de linéarité est respectée.

La valeur de δ_i n'est actuellement pas déterminée.

ANNEXE 5

(1 page)

DERIVE

Définition

La dérive est la variation systématique des indications d'un analyseur pour des niveaux de concentrations compris entre C_Q et C_{max} pendant une période de temps définie, les conditions d'environnement restant constantes.

Il y a lieu de distinguer la dérive de zéro, ou au voisinage de zéro qui concerne le fonctionnement de l'instrument opérant sur des échantillons de concentration faible, et la dérive de sensibilité, considérée à un ou plusieurs niveaux de concentration.

Principe de la méthode d'essai

On dispose d'un ou plusieurs mélanges de gaz de concentrations constantes ou reproductibles et d'un gaz de concentration nulle ou faible. Une succession de concentrations est assurée sur l'alimentation de l'analyseur à l'aide de ces mélanges de gaz. La séquence est reproduite périodiquement. Des ajustements linéaires, en fonction du temps, sont effectués respectivement pour les indications correspondant à chaque niveau de concentration. Les pentes des ajustements fournissent une estimation de la dérive à chaque niveau.

La droite de régression est donnée par l'équation suivante :

$$x = A + Bt$$

où x est le résultat du mesurage obtenu au temps t,

$$B = \frac{n\sum tx - (\sum t)(\sum x)}{n\sum t^2 - (\sum t)^2} \quad A = \frac{\sum x - B\sum t}{n}$$

et n est le nombre des mesures.

ANNEXE 6 (page 1/2)



Eidgenössisches Amt für Messwesen
Office fédéral de métrologie
Ufficio federale di metrologia
Swiss Federal Office of Metrology

N° 223-0027

Certificat d'étalonnage

Objet 1 Référence de débit
Fabricant : LN INDUSTRIES SA, Châtelaine
N° de série : 900

Requérant LN INDUSTRIES SA, 1219 Châtelaine

Portée de l'étalonnage

Le débit est généré par huit buses soniques. Chacune est successivement reliée à l'étalon pour étalonnage. Le résultat du mesurage est exprimé sous forme d'une valeur moyenne (\bar{q}_v) et d'un écart-type expérimental (s) calculés sur min. quatre mesurages. Les indications de la pression de régulation et de la température des buses ont été relevées. La pression après le régulateur de pression a également été relevée à l'aide d'un système externe étalonné (WIKA 0-10 bar, certificat d'étalonnage 12.3-0607 du 2.2.1994).

Méthode de mesurage

Le dispositif a été enclenché au moins 12 h avant son utilisation pour assurer sa stabilisation. Le débit est généré dans le dispositif installé horizontalement et il est mesuré par le système d'étalonnage volumétrique primaire pour petits débits de gaz de l'Office fédéral de métrologie (OFMET). Celui-ci est rattaché aux étalons nationaux de longueur, de temps, de température et de pression de l'OFMET. Les valeurs de débit ont été automatiquement ramenées aux conditions de référence. Toutes les valeurs des paramètres ont été enregistrées.

Conditions de mesurage

Pendant le mesurage, la température du gaz se situait entre 20,79 °C et 21,15 °C. La pression du gaz dans le cylindre de mesure de l'étalon de l'OFMET se situait entre 958,84 hPa et 961,96 hPa et la pression ambiante entre 953,95 hPa et 956,82 hPa. De l'azote (qualité 99,995 % vol, Carbagas) avec une surpression de (5000 ± 100) hPa a été utilisée comme gaz de mesurage. Les conditions de référence sont de 20 °C et 1013,25 hPa.

ANNEXE 6 (suite)

2/2



OFMET
EAM
UFMET

Eidgenössisches Amt für Messwesen
Office fédéral de métrologie
Ufficio federale di metrologia
Swiss Federal Office of Metrology

Certificat d'étalonnage (suite)

N° 223-0027

Résultats de mesurage

Les débits indiqués se réfèrent aux conditions de référence (20 °C et 1013,25 hPa)

N° de la buse	Val. nom [ml/min]	Pression après réglage interne [hPa]		Indication de la température buse [°C]	Etalon OFMET $\bar{q}_v \pm s$ [ml/min]
		Mesure externe pression rel.	Affichage de l'instrument pression abs.		
1	1	2950	3902 - 3903	36,71 - 36,83	0,9748 ± 0,0034
2	5	2950	3901 - 3902	37,41 - 37,49	4,4659 ± 0,0046
3	10	2950	3902 - 3903	37,94 - 38,08	9,6896 ± 0,0023
4	50	2950	3902 - 3903	38,32 - 38,54	47,266 ± 0,012
5	100	2950	3902 - 3904	38,43 - 38,68	98,137 ± 0,011
6	500	2950	3903 - 3904	38,42 - 38,69	478,42 ± 0,02
7	1000	2950	3903 - 3904	38,57 - 38,83	981,61 ± 0,09
8	5000	2950	3903 - 3904	37,72 - 37,96	4780,7 ± 0,2

Incertitude de mesure pour $q_v \geq 20$ ml/min : $U_{95} = 0.003 \times q_v$
 20 ml/min > $q_v \geq 4$ ml/min : $U_{95} = 0.005 \times q_v$
 $q_v < 4$ ml/min : $U_{95} = 0.01 \times q_v$

La valeur mesurée et l'incertitude qui lui correspond définissent le domaine dans lequel se situe la valeur de la grandeur mesurée avec une probabilité de 95 %. L'incertitude estimée contient les contributions de l'étalon utilisé, de la procédure d'étalonnage, des conditions d'environnement et de l'objet étalonné. Il n'a pas été tenu compte du comportement à long terme de l'objet étalonné.

Date de l'étalonnage

Les mesurages ont été effectués du 26 au 27 novembre 1998. Le dispositif a été muni de la marque d'étalonnage OFMET 11.98 .

Pour le mesurage

Office fédéral de métrologie
Division électricité et métrologie
pour l'environnement

A. Ackermann

Ulrich Feller, vice directeur

Wabern, le 30 novembre 1998