



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Etude n°3 : Etude menée sur les étalons de contrôle et sur des systèmes d'épuration utilisés par les réseaux

Etude n°4 : Etude de dispositifs d'étalonnage portables dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage expérimentale pour la mesure du polluant NO₂

NOVEMBRE 2004 – VERSION 2

Convention : CV04000090

*Caroline Chmieliewski, Maryline Peignaux,
Tatiana Macé*



RESUME

Dans l'optique d'étendre la marque NF aux générateurs de gaz, le LNE a proposé de réaliser un certain nombre de travaux préliminaires sur ces appareils :

- Suite aux résultats obtenus en 2002 sur les étalons de contrôle et de transfert, le LNE a réalisé **le bilan des étalons de contrôle et de transfert présents dans les réseaux de mesure afin de centraliser les différents modes opératoires, résultats et études des réseaux de mesure**. Ce bilan a été effectué par le biais d'une **enquête** réalisée auprès des réseaux de mesure en juin 2003. **Le traitement de cette enquête est développé dans le paragraphe 2 de ce rapport.**

- Cette enquête a permis d'identifier les appareils de mesure les plus utilisés. Dans le cas de l'ozone, le générateur le plus utilisé est le générateur Sonimix 3001A et 3012 de la société LNI, pour lequel il a été décidé de **déterminer les caractéristiques métrologiques**, après **avoir défini des procédures de test proches des modes opératoires utilisés sur site**. Le LNE a mis en œuvre ces procédures pour tester 2 générateurs Sonimix 3001A et 3012 (LNI) prêtés par 2 réseaux de mesure. **Les résultats obtenus sont présentés dans le paragraphe 3 de ce rapport.**

- Dans le cadre de la chaîne d'étalonnage nationale, la traçabilité des mesures en station est assurée par diverses options techniques, notamment au niveau des étalons de transfert entre les niveaux 2 et 3 (ex: bouteille à basse teneur, perméation ou dilution portables). Cependant, concernant le NO₂, polluant pourtant sous réglementation, la traçabilité est assurée de manière indirecte par la chaîne NO alors qu'il existe un étalon primaire en NO₂ et des générateurs de mélanges gazeux de NO₂. Dans la même optique que pour les générateurs d'ozone, il a été décidé **d'évaluer les performances métrologiques de générateurs de mélanges gazeux de NO₂ (générateurs Sonimix 3012) pouvant être utilisés comme étalons de transfert par les réseaux de mesure**: l'utilisation de systèmes de génération à plusieurs niveaux de concentration raccordés permettrait de vérifier le comportement des analyseurs en station, et notamment de déterminer si le niveau de concentration en NO₂ a une influence sur le rendement du four de conversion du NO₂ en NO. **Les résultats obtenus sont présentés dans le paragraphe 4 de ce rapport.**

- Des essais ont été réalisés sur différents **systèmes d'épuration des gaz de zéro** qui peuvent être mis œuvre lors de l'évaluation des appareils (analyseurs, générateurs...). **Les résultats obtenus sont présentés dans le paragraphe 5 de ce rapport.**

Enfin, en tenant compte des résultats obtenus ci-dessus, **un projet de cahier des charges pour l'évaluation des générateurs de gaz a été rédigé. Ce projet est présenté dans le rapport portant sur l'étude n°8.**

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION.....	1
2. ENQUETE REALISEE AUPRES DES RESEAUX DE MESURE EN 2003.....	2
2.1. INTRODUCTION	2
2.2. L'OZONE.....	2
2.3. LE MONOXYDE D'AZOTE	4
2.4. LE DIOXYDE D'AZOTE	5
2.5. LE DIOXYDE DE SOUFRE	6
2.6. LE MONOXYDE DE CARBONE	7
2.7. CONCLUSION.....	8
3. DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES METROLOGIQUES DES SONIMIX 3001A ET 3012 EN TANT QUE GENERATEURS D'OZONE	9
3.1. INTRODUCTION	9
3.2. SYNTHESE DES ESSAIS REALISES.....	10
3.3. DETERMINATION DU TEMPS DE CHAUFFE	11
3.4. DETERMINATION DE LA REPETABILITE ET DE LA REPRODUCTIBILITE DES GENERATEURS ..	13
3.5. DETERMINATION DES TEMPS DE REPONSE	14
3.6. DETERMINATION DE LA LINEARITE	17
3.7. CONCLUSION.....	17
4. ESSAIS REALISES SUR DIFFERENTS SYSTEMES DE GENERATION DE DIOXYDE D'AZOTE.....	18
4.1. RESULTATS OBTENUS LORS DES PRE-ESSAIS	18
4.2. ESSAIS REALISES SUR 3 GENERATEURS SONIMIX 3012 DE LA SOCIETE LNI.....	21
4.3. CONCLUSION.....	29
5. ETUDE SUR LES SYSTEMES D'EPURATION.....	29
5.1. INTRODUCTION	29
5.2. GENERALITES	30
5.3. ADSORBANTS SELECTIONNES	31
5.4. PROTOCOLE DE TEST	32
5.5. RESULTATS OBTENUS	35
5.6. CONCLUSION.....	37
6. ANNEXES.....	38
6.1. ANNEXE 1.....	38
6.2. ANNEXE 2.....	51
6.3. ANNEXE 3.....	59

1. INTRODUCTION

Dans le cadre de l'évolution rapide des référentiels techniques et réglementaires européens concernant les capteurs et instruments de mesure pour l'environnement, il a été envisagé dès 2001 de mettre en place une marque NF.

Cette démarche découle d'une préoccupation croissante des pouvoirs publics sur les thèmes « environnement » et « prévention des risques ».

Le règlement particulier de la marque NF a été finalisé au cours du premier semestre 2003 et a été approuvé par l'AFNOR le 30 octobre 2003.

Lors du Comité du 1 octobre 2003, le règlement particulier a été présenté à l'ensemble des participants (INERIS, LNE, AFNOR, constructeurs, pouvoirs publics).

Le premier comité de marque a eu lieu le 05 novembre 2003. Des dossiers d'admission ont été présentés. Compte tenu des audits réalisés au mois d'octobre 2003 et des résultats d'évaluation des matériels obtenus antérieurement, des admissions à la marque NF ont été prononcées par le comité de marque.

Dans l'optique d'étendre la marque NF aux générateurs de gaz, le LNE a proposé de réaliser un certain nombre de travaux préliminaires :

- Suite aux résultats obtenus en 2002 sur les étalons de contrôle et de transfert, le LNE a réalisé **le bilan des étalons de contrôle et de transfert présents dans les réseaux de mesure afin de centraliser les différents modes opératoires, résultats et études des réseaux de mesure**. Ce bilan a été effectué par le biais d'une **enquête** réalisée auprès des réseaux de mesure en juin 2003. **Le traitement de cette enquête est développé dans le paragraphe 2 de ce rapport.**
- Cette enquête a permis d'identifier les appareils de mesure les plus utilisés. Dans le cas de l'ozone, le générateur le plus utilisé est le générateur Sonimix 3001A et 3012 de la société LNI, pour lequel il a été décidé de **déterminer les caractéristiques métrologiques**, après **avoir défini des procédures de test proches des modes opératoires utilisés sur site**. Le LNE a mis en œuvre ces procédures pour tester 2 générateurs Sonimix 3001A et 3012 (LNI) prêtés par 2 réseaux de mesure. **Les résultats obtenus sont présentés dans le paragraphe 3 de ce rapport.**
- Dans le cadre de la chaîne d'étalonnage nationale, la traçabilité des mesures en station est assurée par diverses options techniques, notamment au niveau des étalons de transfert entre les niveaux 2 et 3 (ex: bouteille à basse teneur, perméation ou dilution portables). Cependant, concernant le NO₂, polluant pourtant sous réglementation, la traçabilité est assurée de manière indirecte par la chaîne NO alors qu'il existe un étalon primaire en NO₂ et des générateurs de mélanges gazeux de NO₂. Dans la même optique que pour les générateurs d'ozone, il a été décidé **d'évaluer les performances métrologiques de générateurs de mélanges gazeux de NO₂ (générateurs Sonimix 3012) pouvant être utilisés comme étalons de transfert par les réseaux de mesure** : l'utilisation de systèmes de génération à plusieurs niveaux de concentration raccordés permettrait de vérifier le comportement des analyseurs en station, et notamment de déterminer si le niveau de concentration en NO₂ a une influence sur le rendement du four de conversion du NO₂ en NO. **Les résultats obtenus sont présentés dans le paragraphe 4 de ce rapport.**

- Des essais ont été réalisés sur différents **systèmes d'épuration des gaz de zéro** qui peuvent être mis en œuvre lors de l'évaluation des appareils (analyseurs, générateurs...). **Les résultats obtenus sont présentés dans le paragraphe 5 de ce rapport.**

2. ENQUETE REALISEE AUPRES DES RESEAUX DE MESURE EN 2003

2.1. INTRODUCTION

Cette enquête a été réalisée en juin 2003 auprès des réseaux de mesure. Elle comportait les volets suivants :

- Le premier volet avait pour but de déterminer les différents étalons de contrôle et de transfert 2-3 utilisés dans les stations de mesure, afin de connaître les appareils utilisés majoritairement.
- Le deuxième volet était axé sur les modes opératoires mis en oeuvre au sein des réseaux de mesure pour raccorder l'analyseur de la station de mesure avec l'étalon de transfert 2-3, pour déterminer la valeur de l'étalon de contrôle et pour effectuer le suivi de l'analyseur par le biais de l'étalon de contrôle.
- Enfin, le troisième volet permettait de collecter les résultats obtenus en réseau de mesure. Cependant, il est apparu qu'il n'était pas possible de traiter les résultats sans rencontrer les réseaux de mesure et qu'il était difficile de comparer des données qui n'ont pas les mêmes modes opératoires, les mêmes utilisateurs, les mêmes appareils et les mêmes traitements statistiques. Par conséquent, il a été décidé de ne faire aucune conclusion à partir de ces données.

L'ensemble des résultats est présenté par polluants. Quelques exemples de données sont présentés en annexe n°1 ainsi que quelques modes opératoires de réseaux de mesure en annexe n°2.

2.2. L'OZONE

➤ Etalons de contrôle et de transfert 2-3 les plus utilisés

Les **étalons de contrôle** les plus utilisés sont les générateurs internes aux analyseurs. 89% des réseaux utilisent au moins un générateur interne à l'analyseur 0341M. 11% des réseaux possèdent au moins un analyseur Environnement SA de type 0342M équipé d'un générateur interne. Les autres étalons de contrôle sont le générateur interne de l'analyseur 49C, le générateur interne de l'analyseur OZ200G et le générateur externe Sonimix 3022.

En ce qui concerne **les étalons de transfert** , 84% des réseaux de mesure possèdent au moins un générateur Sonimix 3001A et 47% possèdent au moins un générateur Ansyco.

➤ **Concentrations pour les étalons de transfert et de contrôle**

Les concentrations générées par les étalons de contrôle varient de **60 à 470 nmol/mol**. Les concentrations pour les étalons de transfert varient de **100 à 200 nmol/mol**. Un seul réseau utilise une concentration de 200 nmol/mol.

➤ **Périodicité de raccordement de l'analyseur avec l'étalon de transfert 2-3 puis de vérification de l'analyseur avec l'étalon de contrôle**

La périodicité de raccordement de l'analyseur avec l'étalon de transfert 2-3 est de tous **les 3 mois** pour la grande majorité des réseaux, seul un réseau possède **une périodicité d'un mois**. La périodicité de vérification de l'analyseur avec l'étalon de contrôle peut être journalière ou de 3 à 7 jours.

➤ **Modes opératoires utilisés pour le raccordement de l'analyseur avec l'étalon de transfert 2-3**

Les tubes utilisés pour l'ozone sont en **PFA** en grande majorité, deux réseaux utilisent aussi du **PTFE**.

L'ensemble des réseaux **vérifie ou règle** les analyseurs de station avec l'étalon de transfert 2-3.

Les modes opératoires sont divers et variés.

Le mode opératoire majoritairement suivi est le suivant : dans un premier temps, le réseau génère de **l'air zéro avec l'étalon de transfert** pendant 10 minutes. Après ces 10 minutes, il vérifie **la stabilité du signal**. Elle est en général définie comme une variation de la réponse inférieure à 1 nmol/mol pendant 10 minutes. Une fois la stabilité vérifiée, la valeur est relevée et **l'étalon de transfert 2-3** réglé au point d'échelle est généré durant 20 minutes. La stabilité est alors vérifiée à ce point de concentration et l'analyseur est réglé ou vérifié.

➤ **Mode opératoire pour la lecture de la valeur de l'étalon de contrôle par l'analyseur qui a été raccordé au préalable**

Le réseau de mesure injecte **l'étalon de contrôle à zéro**. L'étalon de contrôle est en général injecté 15 minutes et la valeur relevée.

L'attente pour la génération de l'étalon de contrôle à zéro varie de 5 à 10 minutes. L'attente pour la génération de l'étalon de contrôle au point d'échelle varie de 10 à 30 minutes.

En ce qui concerne la **détermination de la concentration de l'étalon de contrôle**, la notion de stabilité du signal est rarement utilisée. En effet, les réseaux attendent en général 10 à 15 minutes et relèvent la valeur après 15 minutes. Ceci permet de se mettre dans les **conditions d'utilisation de l'étalon de contrôle** et de l'acquisition automatique du signal. Un réseau relève la valeur à 12 minutes et vérifie la stabilité jusqu'à 15 minutes.

- Certains réseaux travaillent dans un premier temps avec **le filtre à particule** au niveau de l'analyseur puis, l'enlève et réitère la mesure.
- Pour l'ozone, un réseau **génère à nouveau l'étalon de transfert** après avoir déterminé la valeur de l'étalon de contrôle.

- Un point qui a souvent été signalé est le **temps de préchauffage** de l'étalon de transfert 2-3. Certains réseaux laissent l'étalon de transfert en fonctionnement lors du transport en le branchant sur l'allume cigare de la voiture. Il est important de noter qu'un certain nombre de réseaux vérifie l'étalon de transfert au sein du laboratoire de métrologie avant de partir raccorder l'analyseur et réalise à nouveau une vérification de l'étalon de transfert au retour au sein du laboratoire de métrologie.
- Un réseau fait mention de **passivation** à 400 nmol/mol pendant 15 minutes.

➤ **Mode opératoire pour la vérification de l'analyseur avec l'étalon de contrôle**

En ce qui concerne les étalons de contrôle, beaucoup de réseaux **travaillent sur 15 minutes** afin de perturber au minimum leurs acquisitions. Certains réseaux relèvent la valeur de l'étalon de contrôle au bout de 12 minutes et vérifient la stabilité du signal jusqu'à 15 minutes. Un certain nombre génère 5 minutes, mesure de 3 à 5 minutes et attende 5 minutes la descente du signal.

➤ **Limites de tolérance pour les étalons de contrôle**

En ce qui concerne les **limites de tolérance** pour l'étalon de contrôle à zéro, elles sont comprises entre ± 3 nmol/mol et ± 5 nmol/mol. En ce qui concerne les points de contrôle, les valeurs lorsqu'elles sont données sont de l'ordre de ± 10 %. Une grande majorité des réseaux réalisent **des cartes de suivi** pour les étalons de contrôle.

2.3. LE MONOXYDE D'AZOTE

➤ **Etalons de contrôle et de transfert 2-3 les plus utilisés**

Les étalons de contrôle les plus utilisés sont majoritairement des **bouteilles** de la société Air Liquide haute et basse concentrations (47% des réseaux possèdent au moins une bouteille) puis les bouteilles de la société Messer (26%). Les **systèmes de dilution** utilisés sont les générateurs externes de type Sonimix 3022 (26%) ou les diluteurs Aircal 210 (5%).

Les étalons de transfert sont aussi majoritairement des **bouteilles** Air Liquide (79% des réseaux possèdent au moins une bouteille de ce type). Les bouteilles de la société Messer sont également utilisées mais seulement 10 % des réseaux possèdent un type de ces bouteilles. Les **systèmes de dilution** les plus utilisés sont le SYCOS KT-gptm et le Sonimix 3012.

➤ **Concentrations pour les étalons de transfert et de contrôle**

Les concentrations générées par les étalons de contrôle sont comprises entre **200 et 700 nmol/mol**. Pour les étalons de transfert, les concentrations sont de l'ordre de **200 à 800 nmol/mol**.

➤ **Périodicité de raccordement de l'analyseur avec l'étalon de transfert 2-3 puis de vérification de l'analyseur avec l'étalon de contrôle**

La périodicité de raccordement de l'analyseur avec l'étalon de transfert 2-3 est de tous **les 3 mois** pour la grande majorité des réseaux, quelques réseaux ont **une périodicité d'un mois**.

La périodicité de vérification de l'analyseur avec l'étalon de contrôle peut être journalière ou de 3 jours à 1 mois.

➤ **Modes opératoires utilisés pour le raccordement de l'analyseur avec l'étalon de transfert 2-3**

Les tubes utilisés sont majoritairement du PTFE.

Pour le NO, les modes opératoires sont identiques. Un des réseaux vérifie en premier lieu le zéro de l'étalon de contrôle et compare cette valeur au zéro de l'étalon de transfert 2-3, puis réalise le même mode opératoire que les autres réseaux de mesure.

➤ **Mode opératoire pour la lecture de la valeur de l'étalon de contrôle avec l'analyseur qui a été raccordé au préalable**

Ce mode opératoire est le même que celui utilisé pour l'ozone.

➤ **Mode opératoire pour la vérification de l'analyseur avec l'étalon de contrôle**

Ce mode opératoire est le même que celui utilisé pour l'ozone.

➤ **Limites de tolérance sur les étalons de contrôle**

En ce qui concerne les **limites de tolérance** des étalons de contrôle à zéro, elles sont de ± 5 nmol/mol. En ce qui concerne les points de contrôle, les valeurs lorsqu'elles sont données sont autour de 15 %. Lorsque l'appareil sort des limites de tolérance, **une fiche d'anomalie** est en général rédigée et une intervention sur site est effectuée.

Une grande majorité des réseaux réalisent **des cartes de suivi** pour les étalons de contrôle.

2.4. LE DIOXYDE D'AZOTE

Très peu de réseaux utilisent des étalons de contrôle pour le dioxyde d'azote.

➤ **Etalons de contrôle et de transfert 2-3 les plus utilisés**

Les étalons de contrôle les plus utilisés sont les **tubes à perméation** de la société Calibrage insérés bien souvent dans les analyseurs de la société Environnement SA. Certains réseaux utilisent des **bouteilles** de la société Air liquide.

Pour les étalons de transfert, les systèmes utilisés sont des systèmes **Sycos KT-gptm** de la société Ansyco, **Sonimix 3012** de la société LN industrie, **Aircal 2000** de la société Calibrage et des bouteilles de la société Air liquide.

➤ **Concentrations pour les étalons de transfert et de contrôle**

Les concentrations générées par les étalons de contrôle sont de l'ordre de **200 nmol/mol à 600 nmol/mol**. Pour les étalons de transfert, les concentrations sont comprises entre **160 et 400 nmol/mol**.

➤ **Périodicité de raccordement ou de vérification de l'analyseur avec l'étalon de transfert 2-3 puis de la vérification de l'analyseur avec l'étalon de contrôle.**

La périodicité de raccordement de l'analyseur par l'étalon de transfert 2-3 varie de **tous les mois à tous les 6 mois**.

La périodicité de vérification de l'analyseur par l'étalon de contrôle est de tous les jours à tous les 3 jours.

➤ **Modes opératoires utilisés pour le raccordement de l'analyseur avec l'étalon de transfert 2-3**

Les modes opératoires sont identiques à ceux utilisés pour le NO.

➤ **Modes opératoires pour la lecture de la valeur de l'étalon de contrôle avec l'analyseur qui a été raccordé au préalable**

Les modes opératoires sont identiques à ceux utilisés pour le NO

➤ **Mode opératoire pour la vérification de l'analyseur avec l'étalon de contrôle**

Ces modes opératoires sont identiques à ceux de l'ozone.

➤ **Limites de tolérance pour les étalons de contrôle**

Un réseau utilise des cartes de suivi. Un deuxième réseau s'est fixé comme tolérance ± 5 nmol/mol autour de zéro et $\pm 10\%$ au point échelle.

2.5. LE DIOXYDE DE SOUFRE

➤ **Etalons de contrôle et de transfert 2-3 les plus utilisés**

Les étalons de contrôle les plus utilisés pour le dioxyde de soufre sont **les bancs à perméation** internes des analyseurs AF21M (69% des réseaux de mesure possèdent au moins un banc à perméation), les bancs à perméation internes des analyseurs SF2000 (47%), les bancs à perméation internes des analyseurs TEI (11%), les **bouteilles** de la société Air liquide (32%) et **deux systèmes de génération externes** à savoir les Sonimix 3022 et les valises Aircal 210.

Pour les étalons de transfert, les **valises VE3M** (58 %) et les **bouteilles** de la société Air Liquide sont majoritairement utilisées. Les systèmes externes tels que les **Sonimix 3012, 3002/3052** et les **bouteilles** de la société Messer sont également utilisés.

➤ **Concentrations pour les étalons de contrôle et de transfert**

Les concentrations générées par les étalons de contrôle sont de l'ordre de **80 nmol/mol à 240 nmol/mol**. Pour les étalons de transfert, les concentrations sont comprises entre **100 et 200 nmol/mol**.

➤ **Périodicité de raccordement de l'analyseur par l'étalon de transfert 2-3**

La périodicité de raccordement est de **tous les 3 mois** pour la majorité des réseaux. On constate également des périodicités de 2 semaines, 3 semaines et 1 mois. La périodicité de vérification de l'analyseur par l'étalon de contrôle est de **tous les jours à toutes les quinze jours**.

➤ **Modes opératoires utilisés pour le raccordement de l'analyseur par l'étalon de transfert 2-3**

Les tubes utilisés sont des tubes en PTFE.
Les modes opératoires sont identiques à ceux utilisés pour le NO.

➤ **Modes opératoires pour la lecture de la valeur de l'étalon de contrôle avec l'analyseur raccordé au préalable**

Les modes opératoires sont identiques à ceux utilisés pour le NO

➤ **Mode opératoire pour la vérification de l'analyseur avec l'étalon de contrôle**

Ces modes opératoires sont identiques à ceux de l'ozone.

➤ **Limites de tolérance pour les étalons de contrôle**

Beaucoup de réseaux de mesure utilisent des **cartes de suivi**. Les tolérances varient de ± 3 à 5 nmol/mol autour de zéro et de $\pm 10\%$ au point d'échelle.

2.6. LE MONOXYDE DE CARBONE

➤ **Etalons de contrôle et de transfert 2-3 les plus utilisés**

Très peu de réseaux utilisent des étalons de contrôle. Les étalons de contrôle les plus représentés sont les **bouteilles de la société Air liquide** (42 %). Certains réseaux utilisent des bouteilles de type Messer et **des systèmes de dilution de type Sonimix 3022**.

Pour les étalons de transfert, l'ensemble des réseaux utilise **des bouteilles** de la société Air Liquide ou Messer avec une forte majorité pour la société Air liquide.

➤ **Concentrations pour les étalons de contrôle et de transfert 2-3**

Les concentrations générées par les étalons de contrôle sont de l'ordre de **7,5 µmol/mol à 45 µmol/mol**. Pour les étalons de transfert, les concentrations sont comprises entre **9 et 15 µmol/mol**.

➤ **Périodicité de raccordement de l'analyseur avec l'étalon de transfert 2-3 puis de l'analyseur avec les étalons de contrôle**

La périodicité de raccordement de l'analyseur avec l'étalon de transfert 2-3 est de **tous les 3 mois**. La périodicité de vérification de l'analyseur avec les étalons de contrôle est de **tous les 7 jours** en moyenne.

➤ **Modes opératoires utilisés pour le raccordement de l'analyseur avec l'étalon de transfert 2-3**

Les tubes utilisés sont des tubes en PTFE.
Les modes opératoires sont identiques à ceux utilisés pour le NO.

➤ **Modes opératoires pour la lecture de la valeur de l'étalon de contrôle avec l'analyseur qui a été raccordé au préalable**

Les modes opératoires sont identiques à ceux utilisés pour le NO.

➤ **Mode opératoire pour la vérification de l'analyseur avec l'étalon de contrôle**

Les modes opératoires sont identiques à ceux utilisés pour le NO.

➤ **Limites de tolérance pour les étalons de contrôle**

Beaucoup de réseaux de mesure utilisent des **cartes de suivi**. Les tolérances varient de $\pm 0,5$ µmol/mol autour de zéro et de $\pm 10\%$ au point d'échelle.

2.7. CONCLUSION

➤ Les matériels majoritairement utilisés sont indiqués dans le tableau ci-après.

Polluant	Etalon de transfert 2-3	Etalon de contrôle
Dioxyde de soufre	Valise VE3M	Banc à perméation interne
Monoxyde d'azote	Mélanges gazeux Air liquide	Mélanges gazeux Air liquide
Dioxyde d'azote	Peu utilisé	Peu utilisé
Ozone	Sonimix 3001A	Générateurs internes
Monoxyde de carbone	Mélanges gazeux Air liquide	Mélanges gazeux Air liquide

Tableau 1 : Matériels utilisés majoritairement en tant qu'étalons de transfert et de contrôle

- Pour l'ensemble des réseaux et des polluants, **la périodicité de raccordement de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3** est généralement de tous les 3 mois. On constate quelques cas où la périodicité de raccordement est de l'ordre du mois voire de toutes les deux semaines (cas notamment pour le dioxyde de soufre).
- **La fréquence de vérification de l'analyseur avec l'étalon de contrôle** peut aller de la journée, à la semaine voire au mois.
- Globalement, **les tubes de raccordement** entre les générateurs et les analyseurs sont en PTFE sauf pour l'ozone où la majorité des tubes sont en PFA.
- Une majorité des réseaux contrôlent leurs analyseurs avec des **systèmes automatiques**.
- Les réseaux mettent en œuvre la méthode décrite dans **le guide des bonnes pratiques de raccordement (Avril 2003)** pour raccorder l'analyseur de la station avec l'étalon de transfert 2-3. En ce qui concerne les étalons de contrôle, beaucoup de réseaux utilisent **des cartes de suivi**.

Les conclusions de cette enquête sont à rapprocher des recommandations faites dans projets de normes européennes du WG 12 (pr EN 14211...) qui sont les suivantes :

Méthode	Fréquence	Critères d'action
Étalonnage de l'analyseur	Au moins tous les 3 mois	-
Certification des gaz étalons	Au moins tous les 6 mois	Zéro \geq à la limite de détection Gain \geq à 5% de la valeur initiale de la valeur certifiée
Vérification au zéro et au gain	Au moins toutes les deux semaines (recommandé tous les 23 ou 25 heures)	Zéro \geq à 5 nmol/mol Gain \geq à 5% de la valeur initiale du gain

Tableau 2 : Résumé des actions préconisées par les projets de normes européennes (PR EN 14 211 ...) sur les étalons de contrôle pour le NO, NO₂, SO₂, CO et Ozone.

3. DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES METROLOGIQUES DES SONIMIX 3001A ET 3012 EN TANT QUE GENERATEURS D'OZONE

3.1. INTRODUCTION

L'enquête sur les étalons de contrôle et de transfert avait permis de noter que les générateurs Sonimix 3001A et 3012 étaient des équipements très utilisés au sein des réseaux de mesure. **Deux réseaux de mesure** ont prêté au LNE des générateurs à tester. Dans un premier temps, une **réflexion** a été menée afin de déterminer quels essais étaient les plus pertinents puis, dans un second temps, des **essais** sur les temps de chauffe, de répétabilité, de reproductibilité dans le temps, de linéarité et de détermination du temps de réponse ont été menés.

Note : Le générateur Ansyco n'a pas pu être testé, car le fournisseur n'a pas été en mesure de nous prêter un appareil.

3.2. SYNTHÈSE DES ESSAIS RÉALISÉS

3.2.1. Matériels utilisés

Les essais ont été effectués avec :

- 4 types d'équipements d'étalonnage, à savoir :
 - un générateur 49CPS (TEI),
 - un générateur SYCOS-KTO3M (ANSYCO),
 - un **générateur SX 3001A** (LNI),
 - un **générateur SX 3012** (LNI).
- 2 types d'analyseurs, à savoir :
 - un analyseur 49C (TEI),
 - un analyseur O341M (Environnement SA).

Les schémas de principe des deux appareils testés sont représentés sur les 2 figures suivantes.

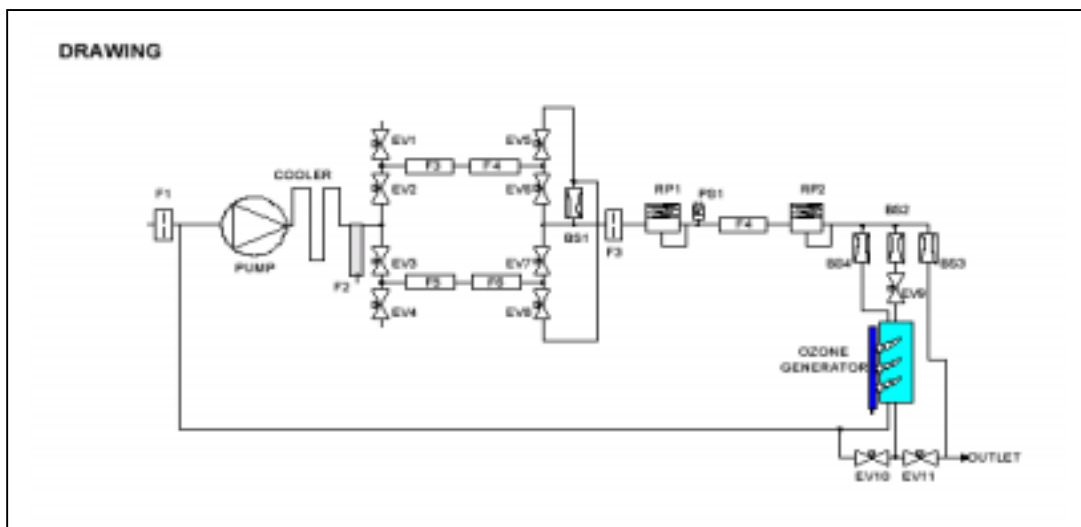


Figure 1 : Schéma de principe du générateur Sonimix 3001A

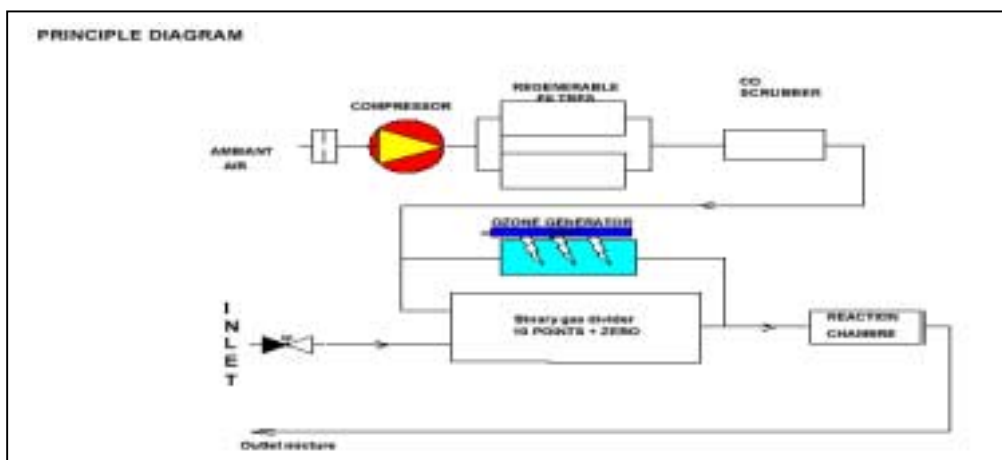


Figure 2 : Schéma de principe du générateur Sonimix 3012

3.2.2. Liste des essais réalisés

Projets de norme européens	Essais réalisés sur les sonimix 3001A
Répétabilité au zéro	X
Répétabilité au gain	X
Ecart de linéarité	X
Coefficient de sensibilité à la pression du gaz prélevé	
Coefficient de sensibilité à la température du gaz	
Coefficient de sensibilité à la température de l'air ambiant	
Coefficient de sensibilité à la tension électrique	
Influence des interférents (H ₂ O, CO ₂ ...)	
Erreur de moyennage	
Reproductibilité dans les conditions sur site	
Dérive à long terme au zéro	
Dérive à long terme en concentration	
Dérive à court terme à zéro	X (15 jours)
Dérive à court terme en concentration	X (15 jours)
Temps de réponse (montée)	X
Temps de réponse (descente)	X
Différence relative entre temps de montée et descente	X
Différence entre le port de prélèvement et calibrage	
Période de fonctionnement sans intervention	

Tableau 3 : Liste des essais réalisés sur les SONIMIX 3001A et 3012 en tant que générateurs d'ozone

3.3. DETERMINATION DU TEMPS DE CHAUFFE

En étudiant les différents modes opératoires des réseaux de mesure recensés lors l'enquête 2003, on perçoit que le temps de chauffe est important. Le temps de chauffe de l'appareil correspond au temps qu'il est nécessaire d'attendre pour atteindre « la valeur juste ». Si l'opérateur n'attend pas suffisamment avant de relever la valeur, le réglage de son analyseur est biaisé et entraîne **une erreur de justesse** non négligeable.

a) Cas du Sonimix 3001A

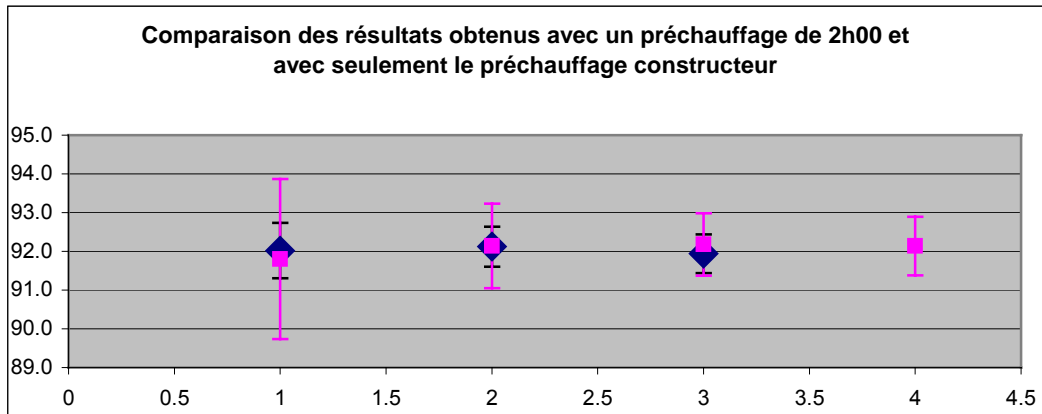


Figure 3 : Comparaison des résultats obtenus avec un préchauffage de 2 heures et avec le préchauffage constructeur et juste après le préchauffage constructeur pour le générateur Sonimix 3001A

- Les résultats en bleu représentent les valeurs obtenues 2 heures après le préchauffage constructeur. Les résultats en rose représentent les valeurs obtenues directement après le préchauffage constructeur.
- La différence entre les valeurs obtenues juste après le préchauffage constructeur et celles obtenues 2 heures après le préchauffage constructeur provient de la **dispersion des résultats**. Les résultats en rose juste après le préchauffage constructeur ont une dispersion beaucoup plus importante que les résultats en bleu. La dispersion est représentée sur le schéma par la barre d'erreur qui correspond en réalité à l'intervalle de confiance.
- Il est important de noter que les valeurs avec un chauffage de 2 heures et sans chauffage ne sont pas significativement différentes.

b) Cas du Sonimix 3012

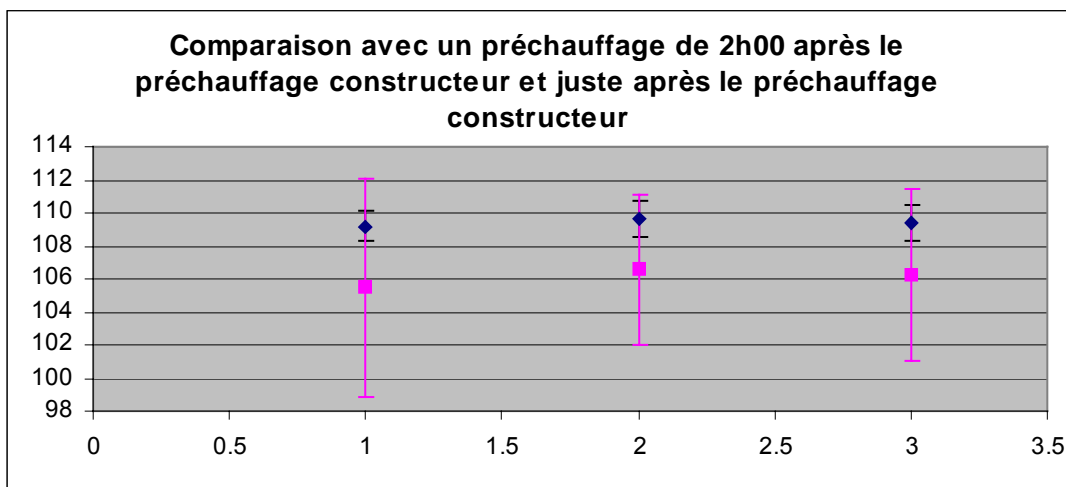


Figure 4 : Comparaison des résultats obtenus avec un préchauffage de 2 heures après le préchauffage constructeur et juste après le préchauffage constructeur pour le générateur Sonimix 3012

- Les valeurs obtenues en rose sont les valeurs avec seulement le préchauffage constructeur et les valeurs obtenues en bleu sont celles avec un préchauffage de 2 heures en plus du préchauffage constructeur.
- On observe que **la dispersion des valeurs en rose donc sans préchauffage (en dehors de celui du constructeur) est beaucoup plus importante que la dispersion pour les valeurs en bleu avec préchauffage.**
- Du fait de la dispersion importante des valeurs sans préchauffage, les intervalles de confiance (simulés par les barres verticales) se chevauchent. Statistiquement, cela signifie que les deux valeurs ne sont pas significativement différentes. Expérimentalement, on observe que les écarts entre les deux modes de génération sont très importants et l'on peut déjà conseiller de réaliser un préchauffage supplémentaire à celui préconisé par le constructeur.
- Si on veut une meilleure dispersion et donc une incertitude moindre sur la valeur générée, il est donc préférable d'augmenter le temps de préchauffage.

Conclusion :

- Concrètement, les résultats montrent que **le générateur Sonimix 3001A n'a pas besoin de temps de chauffe** supplémentaire lorsqu'il sort de sa période de préchauffage constructeur. En revanche, pour **le générateur Sonimix 3012, le temps de préchauffage constructeur semble insuffisant.**

3.4. DETERMINATION DE LA REPETABILITE ET DE LA REPRODUCTIBILITE DES GENERATEURS

Comme les essais sont réalisés avec des analyseurs, on obtient en fait les répétabilités et les reproductibilités de différents **couples analyseurs/ générateurs.**

Les essais effectués ont consisté à déterminer les répétabilités et les reproductibilités de différents couples analyseurs/ générateurs sur deux semaines après 2h de préchauffage/génération + 30 min de génération.

L'ensemble des résultats obtenus est reporté sur la figure ci-après et résumés dans les tableaux ci-après.

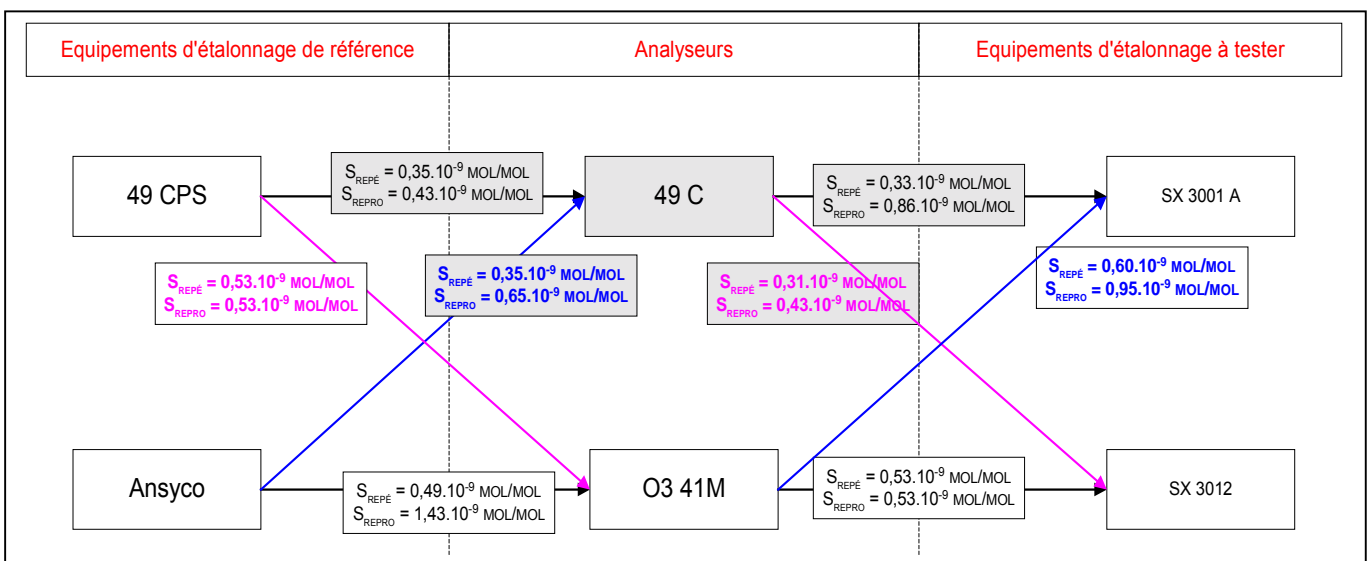


Figure 5: Répétabilité et reproductibilité dans le temps des différents couples générateurs / analyseurs.

➤ Répétabilité

	49CPS	Ansyco	SX 3001A	SX 3012
49C	0,35	0,35	0,33	0,31
O341M	0,53	0,49	0,60	0,53

Tableau 4 : Synthèse des résultats de répétabilité en nmol/mol

Quel que soit l'équipement d'étalonnage considéré, lorsque les mesures sont réalisées avec l'analyseur 49C, on obtient un écart-type de répétabilité de l'ordre 0,35 nmol/mol. Lorsque les essais sont réalisés avec l'analyseur O341M, on note que les écarts-types de répétabilité sont légèrement différents. Ils sont de l'ordre de 0,55 nmol/mol.

➤ Reproductibilité sur deux semaines

	49CPS	Ansyco	SX 3001A	SX 3012
49C	0,43	0,65	0,86	0,43
O341M	0,53	1,43	0,95	0,53

Tableau 5 : Synthèse des résultats de reproductibilité sur deux semaines en nmol/mol

En ce qui concerne les reproductibilités sur 2 semaines, on observe que :

- celles obtenues avec l'analyseur 49C sont comprises entre 0,4 nmol/mol et 0,9 nmol/mol,
- celles obtenues avec l'analyseur O341M sont comprises entre 0,5 nmol/mol et 1,5 nmol/mol.

Une **comparaison des fidélités intralaboratoires** (d'après la norme NF ISO 5725) a été réalisée.

Les résultats montrent que :

- les répétabilités ne sont pas différentes. La répétabilité du couple Analyseur/Générateur ne peut être inférieure à 0,3 nmol/mol. On note que les répétabilités sont inférieures à la résolution de l'appareil.
- les reproductibilités sur 2 semaines sont proches. Pour exprimer la reproductibilité du couple Analyseur/Générateur, on pourra prendre la valeur la plus élevée.

3.5. DETERMINATION DES TEMPS DE REPONSE

3.5.1. Mode opératoire

La détermination du temps de réponse est effectuée en appliquant à l'analyseur une concentration, entre moins de 20 % et jusqu'à environ 80 % de la valeur maximale de l'étendue de mesure certifiée et vice versa (Cf. figure 6).

Le passage du zéro au gaz de calibration est chronométré et marque le début ($t = 0$) du temps mort (montée) selon la Figure 6. Lorsque la lecture atteint 100 % de la concentration appliquée, la commutation est effectuée en sens inverse, et cet événement marque le début ($t = 0$) du temps mort (descente). Lorsque la lecture atteint 100 % de la concentration appliquée, le cycle complet est accompli.

Le temps écoulé (temps de réponse) est mesuré entre le début de la variation de la concentration et le moment où 90 % de la lecture finale de la concentration appliquée est atteinte. Le cycle complet est répété quatre fois. La moyenne des quatre temps de réponse à la montée et celle des quatre temps de réponse à la descente est calculée. La différence relative des temps de réponse est calculée comme suit :

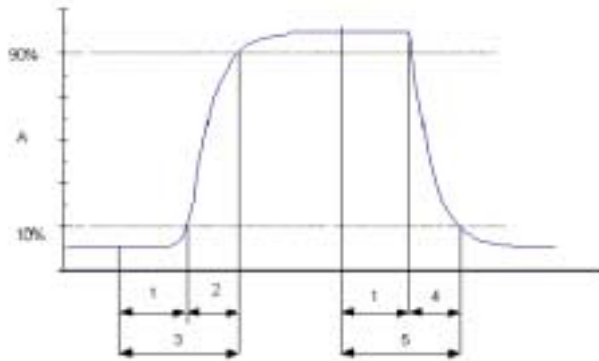
$$T_d = \left| \frac{T_r - T_f}{T_r} \right| \times 100$$

Où

T_d est la différence relative entre le temps de réponse à la montée et le temps de réponse à la descente (%);

T_r est le temps de réponse à la montée (moyenne de 4 mesurages);

T_f est le temps de réponse à la descente (moyenne de 4 mesurages).



Légende

- A Réponse de l'analyseur
- 1 Temps mort
- 2 Temps de montée
- 3 Temps de réponse (montée)
- 4 Temps de descente
- 5 Temps de réponse (descente)

Figure 6 : Graphique illustrant le temps de réponse

3.5.2. Résultats obtenus

a) Couple 49C/49CPS

Temps mort (1)	27	26	24	27
Temps de montée (2)	49	50	50	49
Temps de réponse montée (T_r ; 3)	76	76	74	76
Moyenne (temps de réponse)	76			

Tableau 6 : Détermination du temps de réponse du couple 49C/49CPS (Résultats obtenus en seconde)

b) Couple O341M/49CPS

Temps mort (1)	20	10	16	11
Temps de montée (2)	64	66	66	66
Temps de réponse montée (T_r ; 3)	84	76	82	77
Moyenne (temps de réponse)	80			

Tableau 7 : Détermination du temps de réponse du couple O341M/49CPS (Résultats obtenus en seconde)

c) Couple SONIMIX 3001A / 49C

Temps mort (1)	15	14	13	13
Temps de montée (2)	48	48	48	48
Temps de réponse montée (Tr ; 3)	63	62	61	61
Moyenne (temps de réponse)	62			

Tableau 8 : Détermination du temps de réponse du couple 3001A / 49C
(Résultats obtenus en seconde)

d) Couple SONIMIX 3001A / O341M

Temps mort (1)	4	5	5	4
Temps de montée (2)	58	58	58	58
Temps de réponse montée (Tr ; 3)	62	63	63	62
Moyenne (temps de réponse)	63			

Tableau 9 : Détermination du temps de réponse du couple 3001A / O341M
(Résultats obtenus en seconde)

e) Couple SONIMIX 3012 / 49C

Temps mort (1)	25	24	26	26
Temps de montée (2)	53	54	54	52
Temps de réponse montée (Tr ; 3)	78	68	80	79
Moyenne (temps de réponse)	76			

Tableau 10 : Détermination du temps de réponse du couple 3012 / 49C
(Résultats obtenus en seconde)

f) Couple SONIMIX 3012 / O341M

Temps mort (1)	18	18	17	17
Temps de montée (2)	65	64	65	65
Temps de réponse montée (Tr ; 3)	83	82	82	82
Moyenne (temps de réponse)	82			

Tableau 11 : Détermination du temps de réponse du couple 3012 / O341M
(Résultats obtenus en seconde)

Conclusion : On peut observer des temps de réponse qui sont globalement **proches de la minute pour le générateur Sonimix 3001A**. Par contre, **les temps de réponse du générateur Sonimix 3012 sont légèrement supérieurs à la minute**.

3.6. DETERMINATION DE LA LINEARITE

Le mode opératoire a été le suivant :

- **Le temps de réponse pour le couple** O341M/Sonimix et 49C/Sonimix est déterminé (Cf. projet de norme 14625).
- La linéarité est réalisée aux **concentrations suivantes** : 80% (200 nmol/mol) ; 40% (100 nmol/mol) ; 0% (0 nmol/mol) ; 60% (150 nmol/mol) ; 20% (50 nmol/mol) ; 95% (240 nmol/mol).
- Il est nécessaire de réaliser **5 mesurages indépendants par concentration**. Un mesurage indépendant est un mesurage élémentaire qui n'est pas influencé par un mesurage précédent et qui s'obtient en séparant deux mesurages élémentaires par au moins quatre temps de réponse (Cf. projet de norme 14 625).
- La linéarité est réalisée sur les **deux analyseurs de référence**.
- Les essais sont encadrés par des **vérifications des analyseurs** avec les générateurs de référence.

La **linéarité du générateur Sonimix 3001A n'a pas pu être réalisée**, car le raccordement du générateur n'avait été réalisé qu'à une seule concentration cible.

La **linéarité du générateur Sonimix 3012** a pu être étudiée sur une gamme de concentrations comprises entre 0 nmol/mol et 240 nmol/mol. **L'écart résiduel le plus important est de 2,5 nmol/mol** à une concentration de 200 nmol/mol. L'étude de linéarité conclut que le système n'est pas linéaire avec une incertitude élargie de non linéarité de 1,44 nmol/mol. Expérimentalement, les résultats semblent acceptables : toutefois, l'écart au modèle est plus important pour des valeurs supérieures à 200 nmol/mol.

3.7. CONCLUSION

- Sur le **générateur Sonimix 3001A**, les résultats montrent qu'il n'est **pas nécessaire d'ajouter un temps de chauffe** à celui préconisé par le constructeur. Par contre, on peut noter clairement qu'après deux heures de génération, le générateur Sonimix 3001A est beaucoup plus stable et que sa dispersion est moindre.
- Sur le générateur **Sonimix 3012**, les résultats montrent qu'il est **nécessaire d'ajouter un temps de chauffe** supplémentaire à celui préconisé par le constructeur. Les premiers résultats montraient qu'après 30 minutes de génération en plus du temps de chauffe constructeur, les écarts de justesse n'étaient plus significatifs.
- **Les répétabilités** pour les générateurs Sonimix 3001A et 3012 sont respectivement de l'ordre de **0,6 nmol/mol et 0,5 nmol/mol**.
- **Les reproductibilités** dans le temps sont respectivement pour le générateur Sonimix 3001A et pour le générateur Sonimix 3012 de l'ordre de **0,7 nmol/mol et 1,0 nmol/mol**.
- Les **temps de réponse** sont proches de la **minute** pour le générateur Sonimix 3001A et **légèrement supérieure à la minute** pour le générateur Sonimix 3012.
- La **linéarité du générateur Sonimix 3012** n'est pas vérifiée statistiquement, mais expérimentalement, elle paraît tout à fait acceptable.

4. ESSAIS REALISES SUR DIFFERENTS SYSTEMES DE GENERATION DE DIOXYDE D'AZOTE

Le dioxyde d'azote (NO₂) est un gaz très particulier pour lequel il n'existe pas encore de chaîne de raccordement. Toutefois, **différents systèmes de génération** de ce gaz sont possibles : par bouteille basse concentration, par dilution de bouteille haute concentration ou par titration en phase gazeuse (TPG) réalisées par le biais d'un diluteur.

Le but de ces essais est de **comparer ces différents modes de génération**.

Dans un premier temps, il a été nécessaire de réaliser des préessais sur le NO₂ afin d'appréhender le comportement de ce gaz.

Dans un second temps, les préessais ayant permis d'optimiser la méthode, **un protocole** a été défini.

Enfin, ce protocole a été mis en œuvre sur trois générateurs Sonimix 3012 en TPG et en dilution. Les résultats obtenus sont présentés dans la dernière partie.

4.1. RESULTATS OBTENUS LORS DES PRE-ESSAIS

Le NO₂ étant un gaz instable et très réactif, de nombreuses questions se posaient quant à son utilisation.

- Fallait-il utiliser des bouteilles à 100 µmol/mol de NO₂ ayant pour **gaz de complément** de l'air ou de l'azote ?
- La **dilution** de ces bouteilles à 100 µmol/mol devait-elle être réalisée avec de l'air ou de l'azote, afin d'atteindre des concentrations de l'ordre de 200 nmol/mol ?
- Fallait-il utiliser du **PFA ou de l'acier inoxydable** entre le générateur de NO₂ et l'analyseur ?
- Etait-il nécessaire de **passiver l'ensemble du système** avant la première utilisation ?

4.1.1. Faut-il utiliser des bouteilles à 100 µmol/mol de NO₂ ayant pour gaz de complément de l'air ou de l'azote ?

4.1.1.1. But

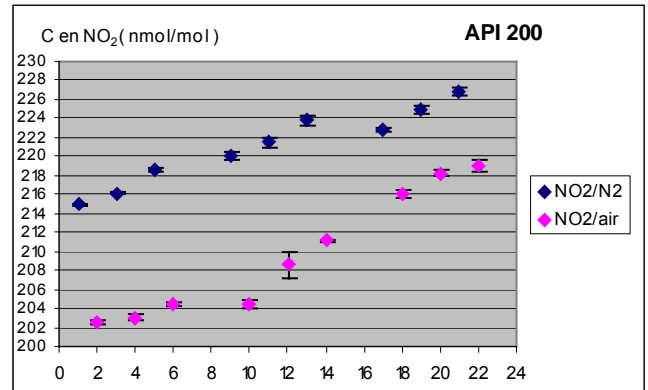
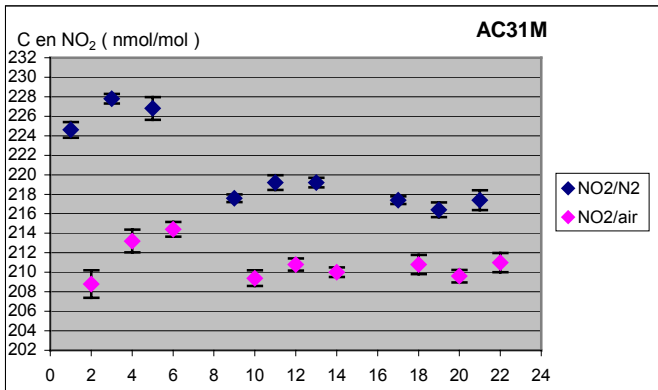
Ces essais préalables ont été réalisés afin de déterminer l'influence du gaz de complément, air ou azote, des bouteilles de NO₂ à 100 µmol/mol.

4.1.1.2. Protocole

La comparaison des bouteilles de NO₂ dans l'air et de NO₂ dans l'azote a été réalisée sur une semaine.

Les essais ont été effectués par dilution de bouteilles à 100 µmol/mol de NO₂ dans l'azote et de bouteilles à 100 µmol/mol de NO₂ dans l'air avec le générateur Sonimix 3012, en utilisant le même gaz de dilution.

4.1.1.3. Résultats



Figures 7 et 8 : Résultats obtenus par dilution des bouteilles de NO₂ dans l'air et de NO₂ dans l'azote sur 1 semaine pour deux analyseurs différents

4.1.1.4. Conclusions

- Les deux bouteilles de NO₂ dans l'air et dans l'azote réagissent de la même façon sur une semaine.
- Le gaz de complément ne semble pas avoir d'influence sur la réponse des analyseurs AC31M et API 200.

4.1.2 La dilution de ces bouteilles à 100 µmol/mol doit-elle être réalisée avec de l'air ou de l'azote, afin d'atteindre des concentrations de l'ordre de 200 nmol/mol ?

4.1.2.1. But

Ces essais préalables ont été réalisés afin de déterminer l'influence du gaz de dilution, air ou azote sur la dilution de la bouteille de NO₂ à 100 µmol/mol ayant pour gaz de complément l'air.

4.1.2.2. Protocole

Les essais s'effectuent en générant un mélange gazeux par dilution d'une bouteille de NO₂ avec de l'air ou avec de l'azote.

Le protocole est le suivant :

- Génération d'un mélange gazeux par dilution de la bouteille de NO₂ avec de l'air (4 heures, ceci correspond au temps nécessaire pour obtenir une bonne stabilité (passivation))
- Passage d'air zéro (10 minutes)
- Génération d'un mélange gazeux par dilution de la bouteille de NO₂ avec de l'azote (30 minutes + 1 valeur par minute pendant 5 minutes)
- Passage d'air zéro (10 minutes)
- Génération d'un mélange gazeux par dilution de la bouteille de NO₂ avec de l'azote (30 minutes + 1 valeur par minute pendant 5 minutes)
- Passage d'air zéro (10 minutes)

- Génération d'un mélange gazeux par dilution de la bouteille de NO₂ avec de l'air (30 minutes + 1 valeur par minute pendant 5 minutes)

4.1.2.3. Résultats

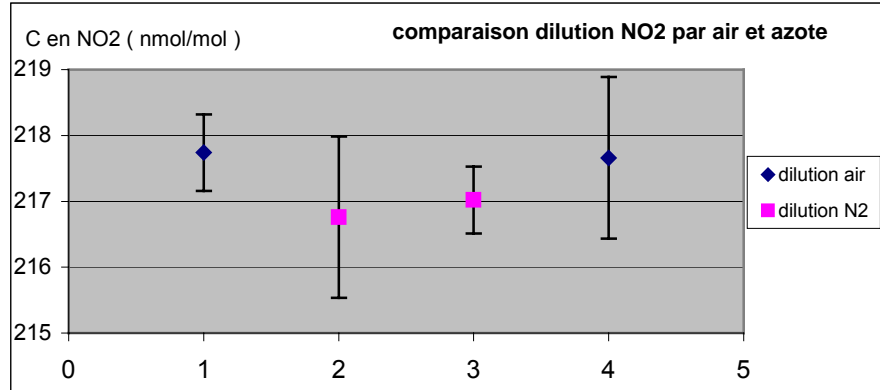


Figure 9 : Résultats obtenus par dilution d'une bouteille de NO₂ à 100 µmol/mol avec de l'air ou de l'azote sur l'analyseur API 200

4.1.2.4. Conclusions

Graphiquement, on observe que la concentration en NO₂ diluée par l'azote est légèrement inférieure à la concentration en NO₂ diluée par l'air (inférieure à 1 nmol/mol pour une concentration en NO₂ de l'ordre de 200 nmol/mol).

4.1.3. Faut-il utiliser du PFA ou de l'acier inoxydable entre le générateur de NO₂ et l'analyseur ?

A plusieurs reprises, il a été observé que l'humidité était très influente sur la stabilité de la génération du NO₂. Afin de s'affranchir de ce phénomène, différentes améliorations ont été apportées au montage :

- Des **tubes en acier inoxydable** ont été préférés aux tubes en téflon afin d'éviter les phénomènes de perméation.
- Des **vannes** ont été utilisées pour éviter les entrées d'air ambiant dans le système.
- Enfin, **un passage d'air** le plus sec possible circulait dans le montage lorsqu'il n'était pas en génération.

4.1.4. Est-il nécessaire de passer l'ensemble du système avant la première utilisation ?

4.1.4.1. But

Le but de ces essais était de déterminer le temps de passivation.

4.1.4.2. Protocole

Les essais s'effectuent en générant un mélange gazeux par dilution d'une bouteille de NO₂ dans l'air à 200 nmol/mol jusqu'à obtention d'une stabilité.

4.1.4.3. Résultats

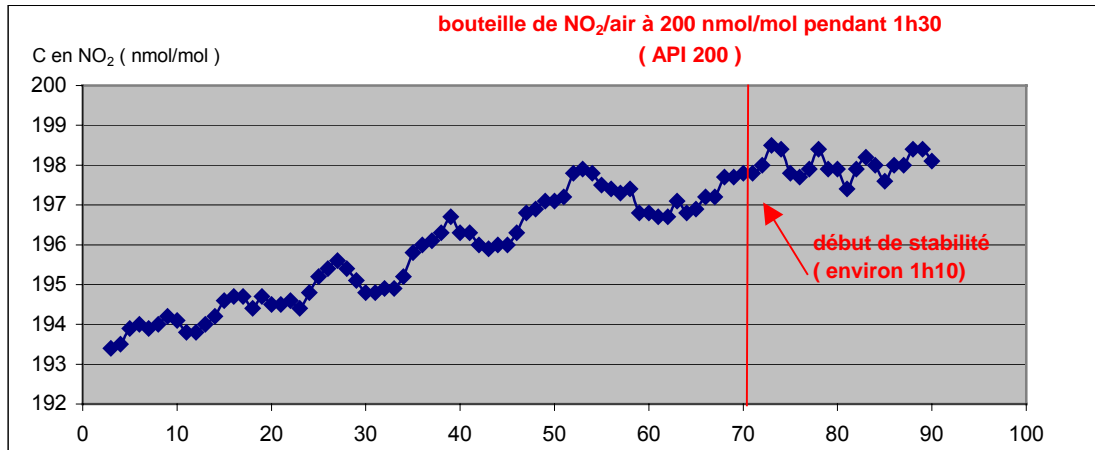


Figure 10 : Résultats obtenus par génération d'une bouteille de NO₂ à 200 nmol/mol sur l'analyseur API 200

4.1.4.4. Conclusions

- Un début de stabilité est observé après environ 1h10 de génération du mélange gazeux de NO₂ dans l'air à 200 nmol/mol.
- La réponse de l'analyseur sera considérée comme stable après 1h30 de génération.

4.2. ESSAIS REALISES SUR 3 GENERATEURS SONIMIX 3012 DE LA SOCIETE LNI

4.2.1. Identification du matériel

Les appareils à tester sont :

- Sx 3012 : Sonimix prêté par un réseau
- Sx 3012 : Sonimix de LNI réf 2597
- Sx 3012 : Sonimix de LNI réf 2368

Les analyseurs utilisés sont :

- Analyseur API 200 (ENVITEC)
- Analyseur AC31M (ENVIRONNEMENT SA)

Les étalons de référence utilisés sont :

- Bouteille basse concentration n°1 (Réf1)
- Bouteille basse concentration n°2 (Réf2)

4.2.2. Caractéristiques métrologiques

Les caractéristiques métrologiques des générateurs Sonimix 3012 qui ont été déterminées, sont les suivantes :

- **le temps de réponse,**
- **la linéarité,**
- **la reproductibilité dans le temps** en dilution et en TPG sur un mois.

4.2.3. Détermination des temps de réponse

a) Mode opératoire de l'essai

Le même mode opératoire que celui décrit au paragraphe 3.5.1. est suivi.

b) Résultats

- Pour l'analyseur AC31M couplé au générateur Sonimix, le temps de réponse est quasiment identique en dilution et en TPG. Il est de l'ordre de 140 secondes pour les 3 générateurs Sonimix 3012.
- Pour l'analyseur API 200 couplé au générateur Sonimix, le temps de réponse est quasiment identique en dilution et en TPG. Il est de l'ordre de 80 secondes pour les 3 générateurs Sonimix.

Pour déterminer la linéarité, le temps de réponse le plus long entre le couple analyseur AC31M / Sonimix (dilution ou TPG) et l'analyseur API 200 / Sonimix (dilution ou TPG) sera utilisé, soit 140 secondes.

4.2.4. Détermination de la linéarité

a) Mode opératoire de l'essai

La linéarité de l'analyseur est étudiée dans la plage comprise entre **0 % et 95 %** de la valeur maximale de l'étendue de mesure certifiée en utilisant au moins six concentrations (dont le point zéro). L'analyseur est ajusté à une concentration d'environ 90 % de la valeur maximale de l'étendue de mesure certifiée.

Pour chaque concentration (y compris le zéro), **cinq mesurages indépendants** sont effectués.

Un mesurage indépendant est un mesurage élémentaire qui n'est pas influencé par un mesurage précédent et qui s'obtient en séparant deux mesurages élémentaires par une durée supérieure à quatre temps de réponse (cf. projet de norme 14 625).

Les concentrations sont appliquées dans l'ordre suivant : **80 %, 40 %, 0 %, 60 %, 20 % et 95 %.**

La linéarité est réalisée sur les **deux analyseurs de référence.**

Les essais sont encadrés par les **vérifications des analyseurs** à l'aide des bouteilles de référence à 200 nmol/mol.

Les valeurs de concentrations sont prééglées et sont fonction des débits des buses des générateurs Sonimix. Ces valeurs sont données dans les tableaux ci-après.

Dilution :

Sx réseau	391 nmol/mol	204 nmol/mol	0 nmol/mol	288 nmol/mol	103 nmol/mol	444 nmol/mol
Sx LNI 2597	368 nmol/mol	187 nmol/mol	0 nmol/mol	275 nmol/mol	94 nmol/mol	416 nmol/mol
Sx LNI 2368	347 nmol/mol	176 n mol/mol	0 nmol/mol	258 nmol/mol	89 nmol/mol	391 nmol/mol

Tableau 12 : Valeurs des concentrations prééglées en dilution

TPG :

Sx réseau	44 nmol/mol	23 nmol/mol	0 nmol/mol	32 nmol/mol	12 nmol/mol	50 nmol/mol
Sx LNI 2597	41 nmol/mol	21 nmol/mol	0 nmol/mol	31 nmol/mol	10 nmol/mol	46 nmol/mol
Sx LNI 2368	39 nmol/mol	20 nmol/mol	0 nmol/mol	29 nmol/mol	10 nmol/mol	44 nmol/mol

Tableau 13 : Valeurs des concentrations prééglées en TPG

b) Résultats

Le détail des résultats est donné en Annexe n°1.

Les couples suivants ont été étudiés :

- En dilution :

AC31M / SONIMIX réseau de mesure
API 200 / SONIMIX réseau de mesure
AC31M / SONIMIX LNIndustries réf 2597
API 200 / SONIMIX LNIndustries réf 2597
AC31M / SONIMIX LNIndustries réf 2368
API 200 / SONIMIX LNIndustries réf 2368

- En TPG :

AC31M / SONIMIX réseau de mesure
API 200 / SONIMIX réseau de mesure
AC31M / SONIMIX LNIndustries réf 2597
API 200 / SONIMIX LNIndustries réf 2597
AC31M / SONIMIX LNIndustries réf 2368
API 200 / SONIMIX LNIndustries réf 2368

c) Conclusions

En dilution, la linéarité est vérifiée de 0 à 440 nmol/mol pour l'ensemble des couples analyseurs/générateurs.

En TPG, la linéarité est vérifiée de 0 à 50 nmol/mol pour l'ensemble des couples analyseurs/générateurs.

4.2.5. Détermination de la répétabilité et de la reproductibilité dans le temps

a) Mode opératoire des essais

Plusieurs essais de répétabilité et de reproductibilité dans le temps ont été effectués :

- Répétabilité et reproductibilité dans le temps des couples analyseurs / bouteilles basses teneurs de référence (étalon n°1 et étalon n°2) sur 2 semaines.
- Répétabilité et reproductibilité dans le temps des couples analyseurs / Sonimix 3012 en dilution et en TPG sur 1 mois.

a.1) Répétabilité et reproductibilité sur 2 semaines des couples analyseurs / bouteilles basses teneurs de référence

Les mélanges gazeux contenus dans les bouteilles de référence de NO₂ dans l'air sont injectés, pendant 30 minutes dans les analyseurs. Au bout des 30 minutes, 5 valeurs sont relevées (une valeur par minute), et ceci quatre fois de suite par bouteille de référence. Les essais sont effectués tous les jours en alternant les deux analyseurs de référence (AC31M et API200).

a.2) Répétabilité et reproductibilité sur 1 mois des générateurs Sonimix 3012

Le mode opératoire est le suivant :

- 10 minutes de génération d'air (bouteille)
- Vérification de l'analyseur avec l'étalon n°1 (génération 1h30) et relevé des valeurs E1 (1h30 + 1 valeur par minute pendant 5 minutes)
- Vérification de l'analyseur avec l'étalon n°2 (génération 30 min) et relevé des valeurs E2 (30 minutes + 1 valeur par minute pendant 5 minutes)
- Passage d'air (10 minutes) et relevé de la valeur V'0
- Passage Sonimix 3012 en dilution (30 minutes + 1 valeur par minute pendant 5 minutes) : valeur V1
- Passage d'air (10 minutes) et relevé de la valeur V''0
- Passage Sonimix 3012 en dilution (30 minutes + 1 valeur par minute pendant 5 minutes) : valeur V2
- Passage d'air (10 minutes) et relevé de la valeur V'''0
- Passage Sonimix 3012 en dilution (30 minutes + 1 valeur par minute pendant 5 minutes) : valeur V3
- Passage d'air (10 minutes) et relevé de la valeur T'0
- Passage Sonimix 3012 en TPG (30 minutes + 1 valeur par minute pendant 5 minutes) : valeur T1
- Passage d'air (10 minutes) et relevé de la valeur T''0
- Passage Sonimix 3012 en TPG (30 minutes + 1 valeur par minute pendant 5 minutes) : valeur T2
- Vérification avec l'étalon n°1 : E'1 et comparaison à E1
- Vérification avec l'étalon n°2 : E'2 et comparaison à E2

Les essais sont effectués tous les jours en alternant les deux analyseurs (AC31M et API200).

Note :

Les analyseurs de référence sont vérifiés avec deux étalons (bouteilles de NO₂ basses teneurs), avant et après chaque essai de 7 heures. Ceci permet de s'assurer que les variations observées ne proviennent pas de la dérive de la réponse des analyseurs.

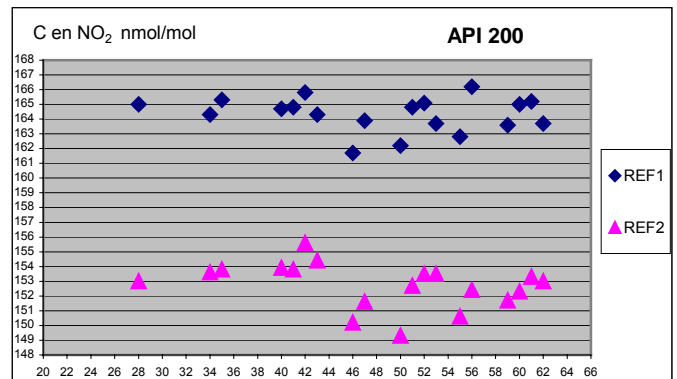
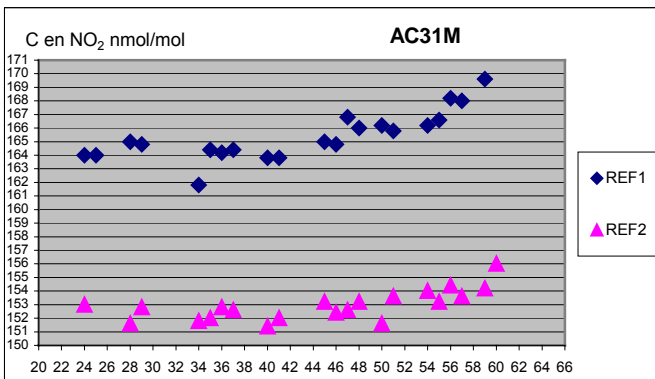
Remarque :

Pour le générateur Sonimix 3012 de LNI réf 2597, le protocole est effectué dans un ordre différent, c'est à dire que le matin, les essais sont effectués en TPG et l'après midi en dilution, ceci implique une passivation de la voie de dilution du générateur Sonimix, l'après midi de 10 minutes au lieu de 1h30 le matin.

b) Résultats

b.1) Répétabilité et reproductibilité sur 2 semaines des couples analyseurs / bouteilles basses teneurs de référence

Les essais ont été effectués sur seulement deux semaines au lieu d'un mois, par manque de gaz.



Figures 11 et 12 : Résultats obtenus sur les deux analyseurs en utilisant des bouteilles de référence (essais sur 2 semaines)

	Répétabilité (nmol/mol)		Reproductibilité dans le temps (nmol/mol)	
	Réf1	Réf2	Réf1	Réf2
AC31M	0,568	0,281	3,794	0,870
API 200	0,092	0,080	1,028	2,498

Tableau 14 : Synthèse des résultats de répétabilité et de reproductibilité sur 2 semaines des analyseurs AC31M et API 200

Les résultats montrent que la répétabilité des analyseurs sur 2 semaines est de l'ordre de 1 nmol/mol. La reproductibilité dans le temps des analyseurs sur 2 semaines est au maximum de 4 nmol/mol.

b.2) Répétabilité et reproductibilité sur 1 mois des générateurs Sonimix 3012

Les essais de répétabilité et de reproductibilité sur 1 mois ont été effectués sur les générateurs Sonimix à tester, en dilution et en TPG.

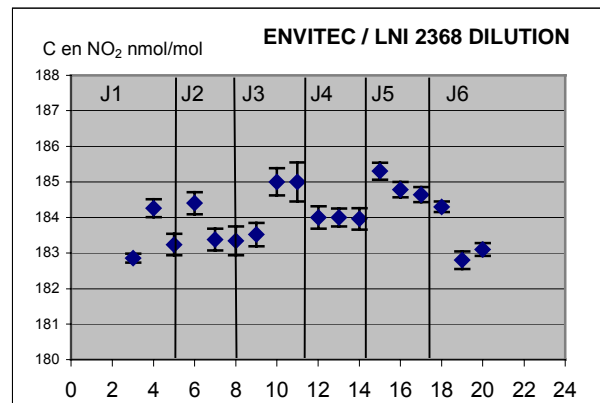
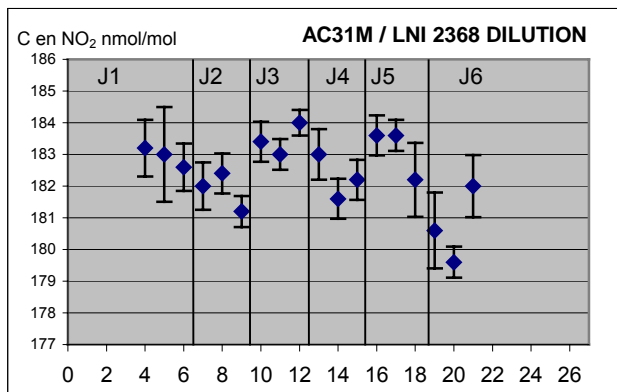
Les résultats ont été traités suivant la norme NF ISO 5725-2.

		Dilution		TPG	
		Répétabilité nmol/mol	Reproductibilité dans le temps nmol/mol	Répétabilité nmol/mol	Reproductibilité dans le temps nmol/mol
Sonimix réseau	AC31M	0,731	4,259	0,429	0,887
	API 200	0,084	4,125	0,040	0,647
Sonimix LNI 2597	AC31M	0,689	7,600	0,371	0,584
	API 200	0,146	14,49	0,043	0,503
Sonimix LNI 2368	AC31M	0,645	2,720	0,372	1,281
	API 200	0,090	2,893	0,044	0,712

Tableau 15 : Synthèse des résultats de répétabilité et de reproductibilité sur 1 mois des générateurs Sonimix 3012

Les résultats montrent que la reproductibilité dans le temps du générateur Sonimix réf 2597 est importante. Ceci s'explique par une passivation du système trop courte (temps de préchauffage constructeur de 10 minutes).

Les résultats bruts sont représentés sur les figures ci-après.



Figures 13 et 14 : Résultats obtenus sur le générateur Sonimix LNI réf 2368 en dilution après 1h30 de préchauffage constructeur

Commentaires :

Sur les figures 13 et 14, on observe qu'après 1h30 de préchauffage, les points sont regroupés. Par conséquent, la passivation de l'ensemble du système était atteinte.

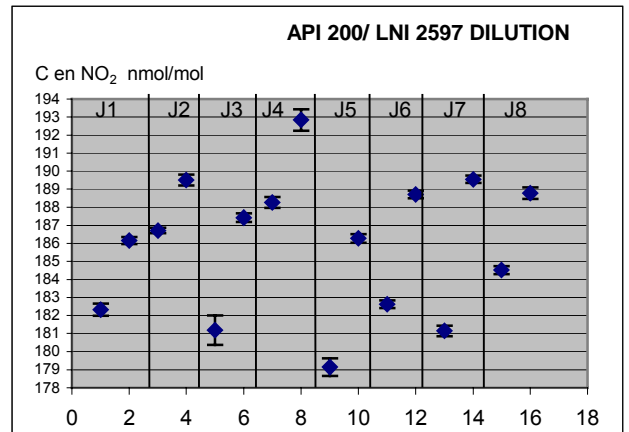
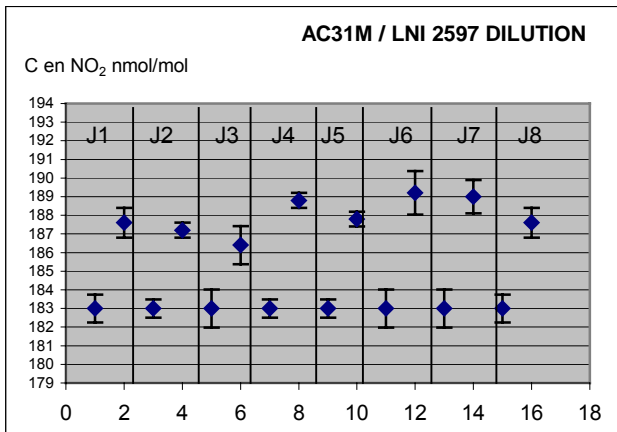


Figure 15 et 16 : Résultats obtenus sur le générateur Sonimix LNI réf 2597 en dilution après 10 minutes de préchauffage constructeur

Commentaires :

Sur les figures 15 et 16, les premiers points de génération sont toujours inférieurs au point suivant. Concrètement, 10 minutes de génération ne suffisent pas à passer le système.

En conclusion, le temps de préchauffage constructeur de 10 min du générateur Sonimix 3012 n'est pas suffisant et doit être augmenté pour pouvoir être passivé.

Ce phénomène de passivation est confirmé par les essais ci-après.

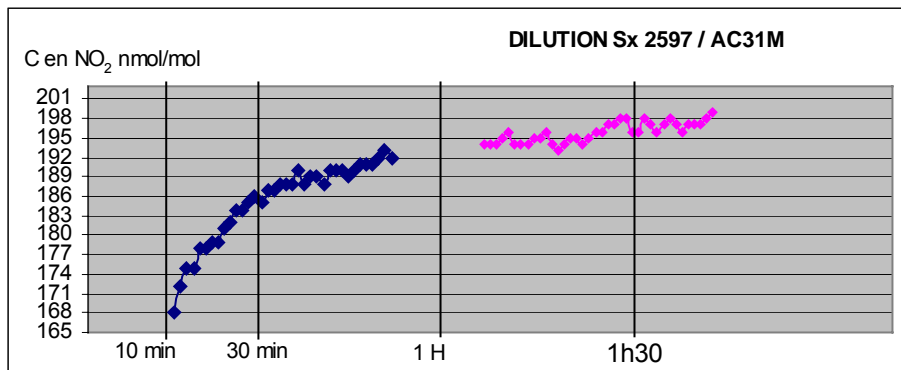


Figure 17 : Résultats obtenus sur le générateur Sonimix LNI réf 2597 en dilution sur 1 journée après 10 minutes de préchauffage constructeur

Commentaires :

Après 10 minutes de génération, la concentration est de 168 nmol/mol.

Après 30 minutes de génération, la concentration est de 186 nmol/mol.

Après 1 heure de génération, la concentration est de 192 nmol/mol.

Après 1h30 de génération, la concentration est de 195 nmol/mol.

En conclusion, il est nécessaire d'augmenter le temps de préchauffage constructeur du système avant utilisation en dilution.

c) **Conclusions**

Les résultats obtenus sont récapitulés dans les tableaux ci-après.

		Répétabilité (nmol/mol)		Reproductibilité dans le temps (nmol/mol)	
		Réf1	Réf2	Réf1	Réf2
Bouteilles basses teneurs	AC31M	0,568	0,281	3,794	0,870
	API 200	0,092	0,080	1,028	2,498

Tableau 16 : Synthèse des résultats de répétabilité et de reproductibilité sur 2 semaines des analyseurs AC31M et API 200

		Dilution		TPG	
		Répétabilité	Reproductibilité dans le temps	Répétabilité	Reproductibilité dans le temps
		nmol/mol	nmol/mol	nmol/mol	nmol/mol
Sonimix réseau	AC31M	0,731	4,259	0,429	0,887
	API 200	0,084	4,125	0,040	0,647
Sonimix LNI 2597	AC31M	0,689	7,600	0,371	0,584
	API 200	0,146	14,49	0,043	0,503
Sonimix LNI 2368	AC31M	0,645	2,720	0,372	1,281
	API 200	0,090	2,893	0,044	0,712

Tableau 17 : Synthèse des résultats de répétabilité et de reproductibilité sur 1 mois des générateurs Sonimix 3012

- La répétabilité **des bouteilles basses teneurs** est de 0,5 nmol/mol et la reproductibilité sur 2 semaines est de 4 nmol/mol avec un temps de passivation de 1 heure 30.
- Pour **la dilution**, en fonction des Sonimix 3012 testés, des variations importantes ont été observées en répétabilité et en reproductibilité sur 1 mois. Pour le générateur Sonimix réf 2597, le temps de passivation de l'appareil n'était que de 10 minutes, ce qui a fortement augmenté la reproductibilité dans le temps. En conclusion, un temps de préchauffage plus long est nécessaire en dilution pour pouvoir passer le système.
- Pour **la TPG**, les résultats sont nettement meilleurs et homogènes pour les trois générateurs testés. La reproductibilité sur 1 mois est de 1 nmol/mol. Cette technique de génération est beaucoup plus facile d'utilisation, car elle ne nécessite qu'une seule bouteille de NO et il n'est pas nécessaire de passer longtemps le système, 10 minutes sont alors suffisantes.

4.3. CONCLUSION

Concernant les temps de réponse :

- Pour l'analyseur AC31M couplé au générateur Sonimix, le temps de réponse est de l'ordre de 140 secondes pour les 3 générateurs Sonimix 3012 en dilution et en TPG.
- Pour l'analyseur API 200 couplé au générateur Sonimix, le temps de réponse est de l'ordre de 80 secondes pour les 3 générateurs Sonimix en dilution et en TPG.

Concernant la linéarité :

- En dilution, la linéarité est vérifiée de 0 à 440 nmol/mol pour l'ensemble des couples analyseurs/générateurs.
- En TPG, la linéarité est vérifiée de 0 à 50 nmol/mol pour l'ensemble des couples analyseurs/générateurs.

Concernant la répétabilité et la reproductibilité dans le temps :

- Pour **la dilution**, la répétabilité est inférieure à 1 nmol/mol. En fonction des Sonimix 3012 testés, des variations importantes ont été observées en reproductibilité sur 1 mois pouvant aller jusqu'à 15 nmol/mol pour le générateur Sonimix réf 2597 : ceci s'explique par le fait que le temps de passivation de l'appareil n'était que de 10 minutes, ce qui a fortement augmenté la reproductibilité dans le temps.
En conclusion, il faudrait augmenter le temps de préchauffage constructeur en dilution pour pouvoir passer le système.
- Pour **la TPG**, les résultats sont nettement meilleurs et homogènes pour les trois générateurs testés. La répétabilité est inférieure à 1 nmol/mol et la reproductibilité sur 1 mois est de l'ordre de 1 nmol/mol.

5. ETUDE SUR LES SYSTEMES D'EPURATION

5.1. INTRODUCTION

Afin de régler les analyseurs, il est nécessaire de disposer d'une source d'air zéro de bonne qualité. Théoriquement, un gaz de zéro est un gaz de qualité contrôlée qui doit être au moins exempt du gaz à analyser et des substances pouvant interférer. Cependant, en pratique, il est important de noter que ces composés peuvent encore être présents, mais à des concentrations non quantifiables par la métrologie utilisée.

Il existe différentes sources de gaz de zéro :

- Les procédés physico-chimiques
- Les bouteilles de gaz de zéro
- Les générateurs automatiques.

Dans ce rapport, seuls les procédés physico-chimiques sont utilisés. L'enquête sur les étalons de contrôle de juin 2003, a permis d'identifier les différents types de charbons actifs utilisés en réseau. De plus, les différents fournisseurs de matériels en air ambiant ont fourni des informations sur leurs types d'adsorbant.

A partir de l'ensemble de ces données, différents types d'adsorbants ont été sélectionnés, puis des modes opératoires ont été élaborés pour pouvoir tester leur capacité de filtration.

5.2. GENERALITES

Il existe 5 grands types d'adsorbant :

- Les charbons actifs,
- Les zéolithes,
- Les alumines,
- Les gels de silices,
- Les argiles activées.

Dans le domaine de la qualité de l'air, trois types sont utilisés : les charbons actifs, les gels de silice et les alumines.

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure micro poreuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, acide phosphorique ou chlorure de zinc. Les charbons actifs sont des adsorbants organophiles amorphes. Leur structure n'est donc pas régulière, contrairement à un cristal.

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui conduit à un produit de composition approximative $\text{Al}_2\text{O}_3, 0.5\text{H}_2\text{O}$, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH , et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. L'alumine activée est régénérable à chaud entre 170°C et 320°C .

Le charbon actif et les alumines ont pour but de filtrer des gaz tels que SO_2 , NO , NOx et Ozone.

Les gels de silice sont préparés à partir de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sel de silice (suspension dans un liquide, tel que l'eau, de microparticules (20 à 100 nm), appelées micelles, stables car trop petites pour décanter), ou bien par hydrolyse d'un alcoxy-silane. La solution fluide obtenue ne tarde pas à polymériser, ce qui conduit à un gel qui conserve sa structure lâche après rinçage et séchage. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice : les micro poreux, assez hydrophiles, et les macro poreux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Cet adsorbant est régénérable à chaud. Le gel de silice peut contenir un indicateur coloré qui permet d'apprécier visuellement son état d'adsorption.

Les gels de silice sont des systèmes de filtration utilisés pour l'eau.

5.3. ADSORBANTS SELECTIONNES

Dans un premier temps, un bilan des différents adsorbants utilisés en air ambiant a été réalisé à partir :

- De l'enquête réalisée auprès des réseaux de mesure sur les étalons de contrôle (Réponse de 18 réseaux de mesure),
- D'une enquête réalisée auprès de différents acteurs utilisant des adsorbants en air ambiant : Environnement SA, SERES, Mégatec, Calibrage, LN industries, Envitec...

Les différents adsorbants recensés sont regroupés dans les tableaux ci-après.

Charbons actifs :

Produits	Société	Utilisateur	REF
Picactif TA90	PICA		Tamis 4*8
Picactif TA90	PICA		Tamis 8*16
Picactif TA90	PICA		Tamis 12*20
Picactif TA90	PICA		Tamis 14*30
Activated charcoal norit	Fluka		37996
	Aldrich	Calibrage/envitec	24,223-3
	VWR	Calibrage	22631
Charbon actif	Megatec	ASPA	Thermo 4158
	Megatec	LNE	Thermo 4157

Tableau 18 : Synthèse des différents types de charbons actifs

Les alumines :

Produits	Société	Utilisateur	REF
Purafil	Puratech		

Tableau 19 : Synthèse des différents types d'alumine

Les gels de silice :

Produits	Société	Utilisateur	REF
Gel de silice avec indicateur coloré	LPCR	Aspa	27-615360
Chameleon C (1 à 3 mm)	LPCR	Aspa	83-001360
Chameleon C (5 à 6 mm)	LPCR	Aspa	83-00360
Silicagel orange	fluka	Envitec/calibrage	13767
Drierite	fluka	Envitec/calibrage	44579

Tableau 20 : Synthèse des différents types de gels de silice

Etant donné le temps imparti, seuls quelques adsorbants ont pu être testés : Mégatec 4157 et 4158 (pour l'ozone et le monoxyde d'azote) et le VWR (n°22631 pour le dioxyde de soufre).

5.4. PROTOCOLE DE TEST

Les différents types d'adsorbants sont disposés dans des cartouches PMGI à la verticale. Les cartouches sont toutes remplies à la même hauteur ce qui permet d'avoir le même volume d'une part et le fait de les disposer à la verticale permet de tasser de la même manière les adsorbants par la gravité. Un contrôle de la pollution globale (sans filtration) est réalisé en même temps.

5.4.1. Monoxyde d'azote

5.4.1.1. Schéma du montage

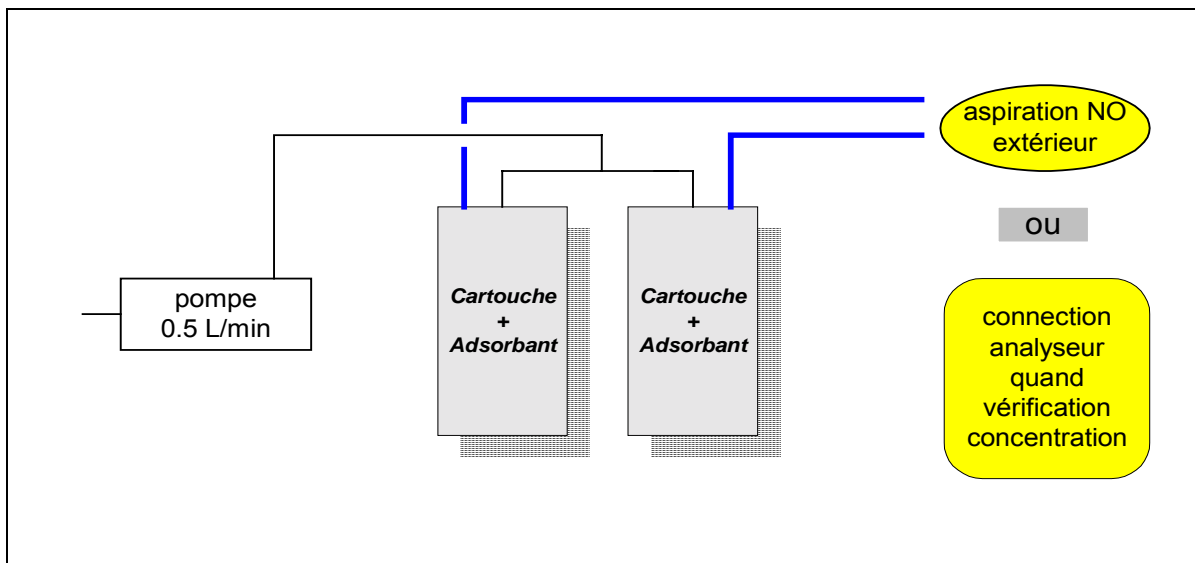


Figure 18 : Schéma du montage pour le monoxyde d'azote

- Les cartouches sont exposées à **la concentration de la pollution ambiante** jusqu'au moment où une concentration de NO est détectée par l'analyseur. Pour le monoxyde d'azote, la pollution ambiante étant relativement élevée, il semblait pertinent de réaliser ce test sur l'air ambiant.
- Un contrôle journalier de la concentration est réalisé.

5.4.1.2. Mode opératoire

Les cartouches sont exposées à la concentration de la pollution ambiante toute la nuit. Chaque matin, la première cartouche, puis la deuxième sont connectées à l'analyseur pendant 40 minutes.

Si le polluant n'est pas trouvé, les cartouches sont à nouveau exposées à la concentration de la pollution ambiante (de 10 nmol/mol à 115 nmol/mol) pendant la journée.

Chaque soir, les cartouches sont reconnectées à l'analyseur pour vérifier leur niveau de filtration.

5.4.2. Ozone

5.4.2.1. Schéma du montage

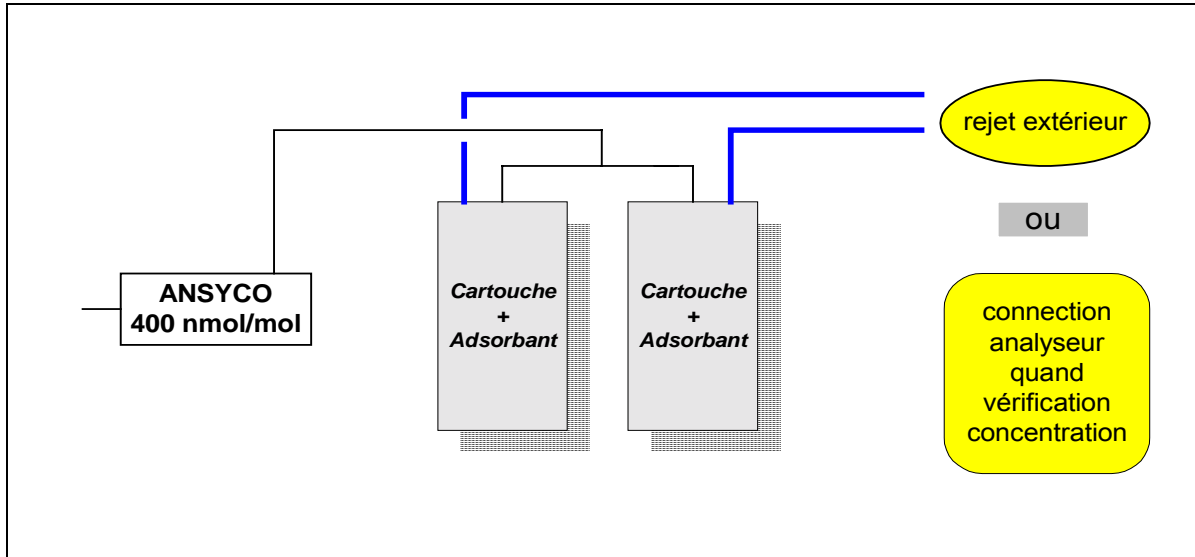


Figure 19 : Schéma du montage pour l'ozone

- Les cartouches sont exposées à **400 nmol/mol d'ozone** jusqu'au moment où on détecte au niveau de l'analyseur une concentration d'ozone. La pollution ambiante en ozone n'étant pas très importante à cette époque, le choix d'utiliser un générateur pour ce polluant avait été réalisé.
- Un contrôle de la concentration par jour est réalisé.

5.4.2.2. Mode opératoire

Les cartouches sont exposées à 400 nmol/mol d'ozone toute la nuit.

Chaque matin, la première cartouche, puis la deuxième sont connectées à l'analyseur pendant 40 minutes.

Ensuite si la filtration est encore valide, les cartouches sont à nouveau exposées à 400 nmol/mol d'ozone pendant la journée.

Chaque soir, les cartouches sont reconnectées à l'analyseur pour vérifier leur niveau de filtration.

5.4.3. Dioxyde de soufre

5.4.3.1. Schéma du montage

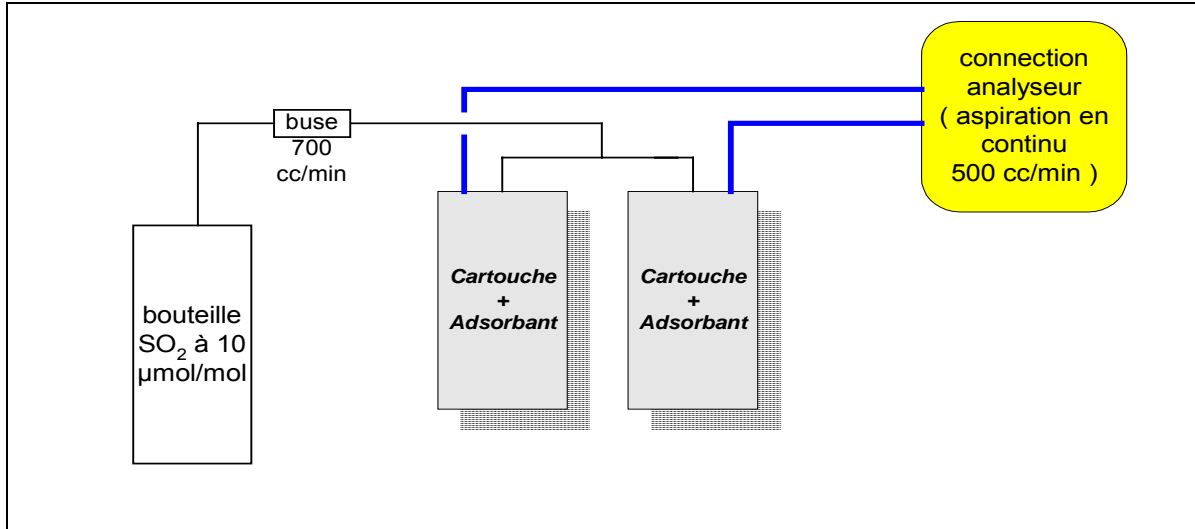


Figure 20 : Schéma du montage pour le dioxyde de soufre

- Les cartouches sont exposées à **10 µmol/mol de SO₂** jusqu'au moment où on détecte au niveau de l'analyseur une concentration de SO₂. La pollution ambiante en SO₂ étant faible à cette période, le choix d'utiliser des bouteilles de gaz haute teneur a été réalisé.
- Un contrôle de la concentration par jour est réalisé.

5.4.3.2. Mode opératoire

Les cartouches sont exposées à 10 µmol/mol de SO₂ toute la nuit et connectées à l'analyseur en continu.

Chaque matin, la première cartouche, puis la deuxième sont connectées à l'analyseur pendant 40 minutes.

Ensuite, les cartouches sont à nouveau exposées à 10 µmol/mol de SO₂ et connectées à l'analyseur en continu pendant la journée.

Chaque soir, les cartouches sont reconnectées à l'analyseur pour vérifier leur niveau de filtration.

5.5. RESULTATS OBTENUS

5.5.1. Monoxyde d'azote

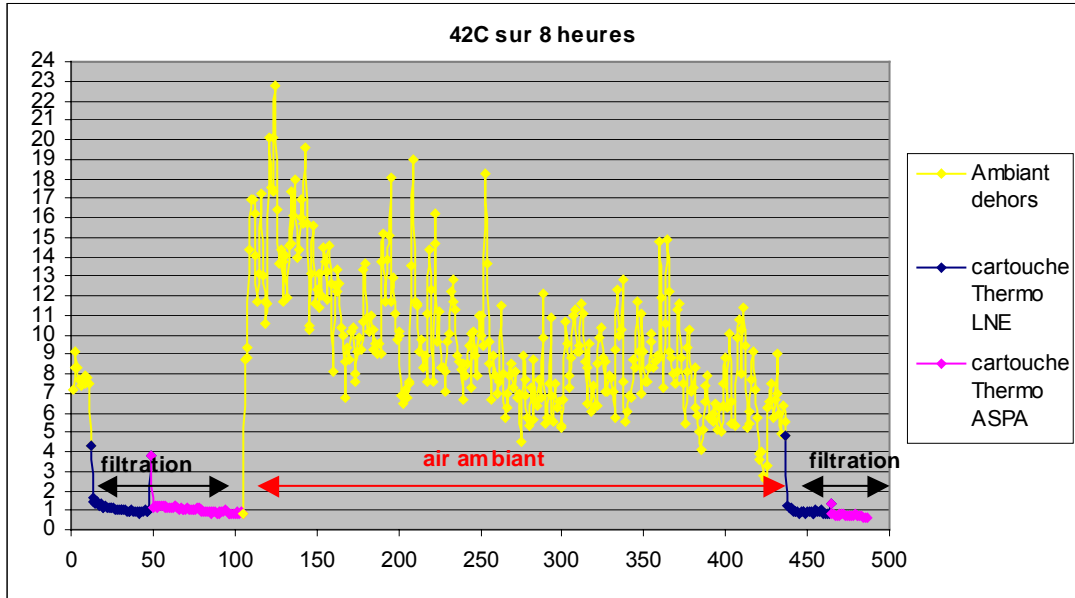


Figure 21 : Résultats obtenus pour le monoxyde d'azote (sur une journée)

Adsorbants utilisés : Mégatec 4157 et 4158

Commentaires sur le graphe :

Sur la figure 21, il n'y a pas de différence de concentration avant et après le passage de l'air ambiant pour la filtration des cartouches de charbon actif. Cette concentration est de 1 nmol/mol, elle correspond à la résolution de l'analyseur.

Commentaires :

Après 49 jours d'exposition, pour une pollution de 10 nmol/mol à 115 nmol/mol (majorité de 70 nmol/mol), aucune modification de la filtration du charbon actif n'a été constatée.

5.5.2. Ozone

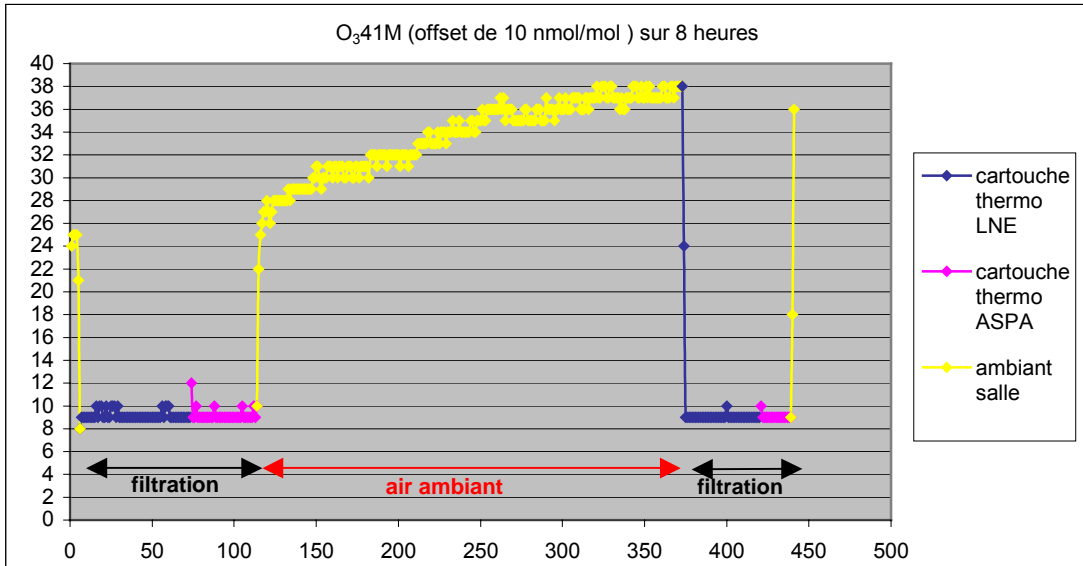


Figure 22 : Résultats obtenus pour l'ozone (sur une journée)

Adsorbants utilisés : Mégatec 4157 et 4158

Commentaires sur le graphe avec une exposition en air ambiant :

Sur la figure 22, il n'y a pas de différence de concentration, avant et après le passage de l'air ambiant pour la filtration des cartouches de charbon actif. Cette concentration est de 9 nmol/mol (attention, l'analyseur a un décalage du zéro de 10 nmol/mol).

Essais en exposant à 400 nmol/mol d'ozone avec un générateur :

Après 49 jours d'exposition à 400 nmol/mol d'ozone, aucune modification de la filtration du charbon actif n'a été observée.

5.5.3. Dioxyde de soufre

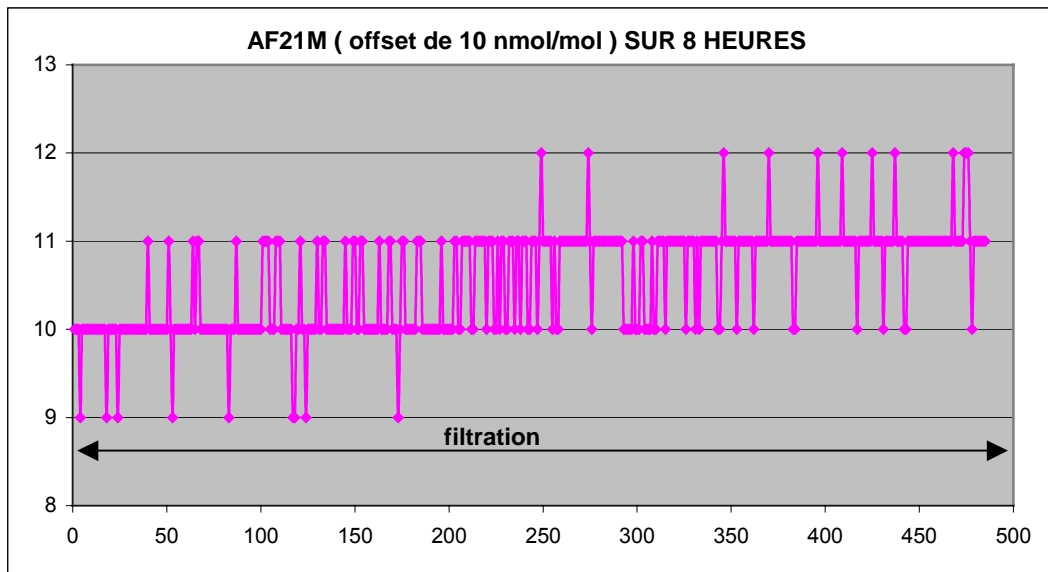


Figure 23 : Résultats obtenus pour le dioxyde de soufre (sur une journée)

Adsorbants utilisés : VWR (n° 22631)

Commentaires sur le graphe :

Sur la figure 23, on observe que la concentration en SO₂ est de 10 nmol/mol (décalage de 10nmol/mol du zéro), avec un battement de -1 à 2 nmol/mol qui correspond à la résolution de l'analyseur (attention, l'analyseur a un décalage du zéro de 10 nmol/mol).

Commentaires après 49 jours d'exposition à 10 µmol/mol de dioxyde de soufre :

Après 49 jours de génération des bouteilles de SO₂ à 10 µmol/mol dans les cartouches de charbon actif, aucune modification de la filtration n'a été observée.

5.6. CONCLUSION

- Deux types de cartouches de charbon actif ont été exposés durant 49 jours à des concentrations correspondant à de l'air ambiant. A ce jour, il n'a pas été constaté de diminution de l'efficacité d'adsorption.
- Deux types de cartouches de charbon actif ont été exposées à 400 nmol/mol d'ozone durant 49 jours. A ce jour, il n'a pas été constaté de diminution de l'efficacité d'adsorption.
- Deux types de cartouches de charbon actif ont été exposées à 10 µmol/mol de dioxyde de soufre avec des débits de l'ordre de 500 ml/min durant 49 jours. A ce jour, il n'a pas été constaté de diminution de l'efficacité d'adsorption.

N'ayant pas observé de diminution significative de l'efficacité d'adsorption, différents fabricants ont été contactés. Les résultats des essais réalisés dans cette étude corroborent ceux de certains fabricants, bien que les conditions opératoires soient assez différentes.

En effet, pour tester leurs systèmes de filtration, certains fabricants utilisent des volumes de 50 cm³ d'adsorbant, les exposent à des concentrations de 100 µmol/mol de polluant avec des débits de 2 l/min, alors que dans les essais réalisés au cours de cette étude, les volumes d'adsorbant sont de 1500 cm³ avec des expositions de 400 nmol/mol et des débits de 0,5 l/min.

Toutefois, l'expérience des réseaux de mesure montre que des volumes de 1500 cm³ peuvent s'avérer insuffisants pour 3 mois d'exposition.

Au des résultats, deux voies restent toutefois à explorer pour compléter cette étude :

- Les essais ont été menés avec des gaz secs sans interférent, ce qui n'est pas le cas de la matrice air ambiant : par conséquent, est-ce que les résultats auraient été identiques avec la matrice air ambiant ? Pour répondre à cette question, il faudrait modifier les bancs d'essais et utiliser la méthode des ajouts dosés qui nous permettrait de conserver la matrice air ambiant.
- Les essais ont été menés avec un seul volume d'adsorbant de 1500 cm³. Il serait intéressant de faire varier le volume d'adsorbant pour pouvoir en tirer de nouvelles conclusions.

6. ANNEXES

6.1. ANNEXE 1

			R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11	R12	R13	R14	R15	R16	R17	R18	R19	
Ozone	EC	Générateur interne de l'O341M	20	6	14	9	5	5	0	9	10	3	8	28	16	8	n	6	18	13	10	
		Générateur interne de l'O342M	0	0	0	0	0	0	0		0	0	0		0	1	n	2	0	0	0	
		Générateur interne du 49C	3	0	0	0	9	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	n	0	0	0	0
		Générateur interne de l'OZ200G	2	4	0	0	0	0	0	0	0	1	4	8	0	1	1	n	0	0	0	0
		Générateur externe 3012	0	2	0	0	0	10	0	0	0	5	1	0	0	0	0	n	0	0	0	0
	ET	Sonimix 3001A	1	1	0	?	1	2	2	1	1	1	0	2	3	2	1	1	1	1	1	1
		Sycos KT-03M	2	1	2	0	1	0	0	1	1	1	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0
		Sonimix 3012	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0
Monoxyde d'azote	EC	Bouteille messer (HC* et BC*)	2	0	0	1	0	4	0	4	0	0	n	0	3	0	n	0	0	0	0	
		Bouteille Air Liquide (HC et BC)	13	5	7	0	16	10	0	1	0	9	nn	0	20	8	n	0	0	0	0	
		Générateur externe 3022	0	2	0	2	0	11	0	0	7	1	n	0	0	0	n	0	0	0	0	
		Aircal 210	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	n	0	0	0	n	6	0	0	0	
	ET	Bouteille (HC et BC) Air liquide	4	0	3	0	1	1	6	0	2	1	3	9	0	2	1	3	5	2	1	
		Bouteille (HC et BC) Messer	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
		sycos kt-gptm	0	1	0	0	1	0	0	1	0	1	0	0	3	0	0	0	0	0	0	
		Bouteille messer	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
		Sonimix 3012	0	0	0	0	0	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
		Dioxyde d'azote	EC	tube à perméation calibrage	0	6	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	n	?	0	0	0
tube à perméation Envsa	0			0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	n	?	0	0	0	0	
bouteille Air Liquide	0			0	7	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	n	0	0	0	0	0	
ET	sycos kt-gptm		0	1	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	n	?	0	0	0	0	
	bouteille air liquide		0	0	3	1	0	0	0	0	0	0	2	3	0	n	?	1	0	0	1	

Dioxyde de soufre		Sonimix 3012	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	n	?	1	0	0	0
		Calibrage aircal 2000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	n	?	1	0	0	0
	EC	AF21M-Banc à perméation	27	12	3.5	2	0	0	0	6	6	0	12	28	2.5	0	?	0	34	0	3
		AF21M-tube perméation calibrage	?	0	0	10	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	?	0	0	0	0
		Seres-Banc à perméation	4	6	3.5	0	0	1	0	0	0	0	12	0	2.5	2	?	0	0	12	15
		bouteille air liquide (BC et HC)	0	2	0	0	1	5	0	0	0	12	0	0	23	6	?	0	0	0	0
		Bouteille messer (HC et BC)	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		TEI-calibrage	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	?	0	6	0	0
		sonimix 3022	0	0	0	0	0	9	0	0	5	0	0	0	0	0	?	0	0	0	0
		Aircal 210	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	0	0
Dioxyde de soufre	ET	VE3M	3	1	2	1	2	0	0	1	0	2	1	4	3	0	?	0	6	0	0
		Bouteille messer (HC et BC)	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	?	0	0	0	0
		bouteille air liquide (BC et HC)	0	0	0	1	0	1	6	0	4	1	3	0	0	2	?	1	0	0	4
		sonimix 3012	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	?	0	0	2	0
		sonimix 3002/3052	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		Aircal 2000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	?	1	0	0	0
Monoxyde de carbone	EC	bouteille air liquide (BC et HC)	3	2	0	0	5	0	0	1	0	3	0	0	2	2	?	0	0	1	0
		Bouteille messer (HC et BC)	1	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	?	0	0	0	0
		Sonimix 3022	0	0	0	0	0	5	0	0	3	0	0	0	0	0	?	0	0	0	0
	ET	Bouteille Air liquide	1	1	2	1	1	1	4	1	1	1	3	4	1	1	?	1	2	0	0
		Bouteille Messer	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	?	0	0	0	0

* : HC et BC correspond respectivement à haute concentration et basse concentration.

Certaines valeurs sont des déductions des réponses obtenues sur d'autres questions. C'est pour cette raison qu'aucun pourcentage n'a été fourni sur le parc total. Les valeurs données dans le rapport correspondent à des pourcentages signifiant que le réseau possède au moins un des appareils.

		R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11	R12	R13	R14	R15	R16	R17	R18	R19
Dioxyde d'azote	Tube utilisé	PFA	n	n	n	n	n	n	n		n	n		n	n	n	n	n		
		PTFE	n	*	*	*	*	n	n	x		n	x	x	n	n	n	n		x
	Air zéro	Air ambiant filtré	n	*	*		*	n	n	x		n	x	x	n	n	n	n		
		Silicagel	n	*	n	*	*	n	n	x		n	x		n	n	n	n		
		Purafil	n	*	*	*	*	n	n	x		n	x	x	n	n	n	n		
		Charbon actif	n	*	*	*	*	n	n	x		n	x	x	n		n	n		
												n			n		n			
	Environnement climatisé	n	oui	?	oui	oui	non	non	oui	?	non	o/n	oui	n	oui	oui	oui	oui	oui	oui
	type de bouteilles	n		b11		b5	n	n	b11		n	b11	b11	n						
Dioxyde de soufre	Tube utilisé	PFA	n	n	n	n	n	*	n	x	n					x	x		x	
		PTFE	*	*	*	x	*	*	*	x	x	x	x	x	x	x			x	
	Air zéro	Air ambiant filtré	*	*	*	x	*		*	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x
		Silicagel	n	*	*	x	*							x	x			x	x	
		Purafil	n	*	*	x			*	x				x	x		x	x		
		Charbon actif	* (pas génération - adsorption)	*	*	x	*	*	*	x			x	x	x		x	x	x	x
		Générateur externe						*				x				x		x		
	Environnement climatisé		o/n	oui	?	oui	oui	oui	oui	oui	oui	o/n	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui
	type de bouteilles		B11		pas d'infos		Pas d'infos	B5/B11			b11	b11		b5,b20 bb11	b11	b11				
Monoxyde de carbone	Tube utilisé	PFA	n	n	n	n	n	*		x	n					x	x			Pas infos
		PTFE	*	*	*	x	*	*	*	x	x	x	x	x	x				x	x
	Air zéro	Air ambiant filtré	n		*	x	*				x			x	x	x		x	x	
		Silicagel	n		n	x									x			x		
	Purafil	n		*	x								x	x			x			

	Charbon actif	n		*	x		*			x			x	xx			x			
	palladium (envsa)	*		n	n				x				x	x	x	x				
	four catalytique												x							
	bouteille air zéro		*	n	n		*													
	generateur					x	*				x	x		x	x		x	x		
	Environnement climatisé	o/n	oui	?	oui	oui	oui	oui			oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	
	type de bouteilles	b11		b11		?	b5/b1 1		B11		b11	b11		b5,b2 0bb11	b11		b11	B11		

	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11	R12	R13	R14	R15	R16	R17	R18	
Ozone	Concentration l'étalon de contrôle en ng/m3	env 100	100 à 400	85	60 à 100	pas infos	90 à 150	100 à 150	Pas infos	100 à 400	variable	200	250+/- 50	100	0	80 à 130	300 à 470	?	?
	Concentration de l'étalon de transfert 2-3 en ng/m3	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	200	100	100	100	100	100	100	100
	Périodicité du raccordement (mois)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	?	3	1	3	3

NO	Concentration l'étalon de contrôle en ng/m3	200	200 à 250	200	400 à 700	200	200	200 à 250	?	200	?	0	env 200	200 à 400	0	400	0	0	0
	Concentration de l'étalon de transfert 2-3 en ng/m3	200	200	200	400	200	200	200	200	200	?	200 et 800	200	200	200	200	?	400	400
	Périodicité du raccordement (mois)	3	1	3	1	1	3	1	3	1	?	3	1	3	0	3	0	3	0

NO2	Concentration l'étalon de contrôle en ng/m3	n	300	200	300 à 600	0	0	0	0	n	?	0	0	0	0	0	0	0	0
	Concentration de l'étalon de transfert 2-3 en ng/m3	n	pas info	200	400	160	0	0	0	n	?	200	0	0	0	0	0	0	0
	Périodicité du raccordement (mois)	n	1	3	1	6	0	0	0	n	?	3	0	0	0	0	0	0	0

SO2	Concentration l'étalon de contrôle en ng/m3	env 100	100	100	80 à 150	100	100 à 150	75 à 125	?	100	variable	autour 100	env 110	200 à 100	0	100	70 à 240	?	?
	Concentration de l'étalon de transfert 2-3 en ng/m3	100	100	100	200 à 100	100	110	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	200	110 ou 200
	Périodicité du raccordement (mois)	3	3	3	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	0	3	0,5	3mois	3 semaines

CO	Concentration l'étalon de contrôle en µg/m3	9	45	0	0	9	7,5 à 10	9	?	9	?	0	9	9	0	0	0	0	?
	Concentration de l'étalon de transfert 2-3 en µg/m3	9	9	9	9	9	9	9	9	9	?	15	9	9	9	?	?	9	?
	Périodicité du raccordement (mois)	3	3	3	?	3	3	3	3	3	3	3	3	3	0	0	0	3	?

Ozone	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11
Réglage de l'analyseur avec ET2-3	X	x		X		X	0			X	?
Cartouche air zéro	X	pas info	x (essai réalisé 2 fois)	X	X	X	0	X		X	?
Attente	10 min	pas info		10min+relevé			0	au - 10min	10 min	X	?
stabilisation 1nmol/mol pendant 10min	X	pas info	attend stab		10 min de stab	10 min de stab	0	stab variation = ou inf à 1	stabilité vérifiée	10 min stab	?
Génération de la concentration	X	pas info	x (essai réalisé 2 fois)	X	X	X	0			X	?
Attente	10 min	pas info		10min+relevé			0	20min	30 min	20 min	?
stabilisation 1nmol/mol pendant 10min	X	pas info	attend stab		20 min de stab	20 min de stab	0	stab variation = ou inf à 1ppb	stab vérifiée	stab du signal	?
Cartouche air zéro interne (EC)	X	x	x	x		x	0	x	x	pas infos	?
Attente	10 à 15 min	pas info	stabilisation	pas infos		idem contrôle automatique	0	15 min		pas infos	?
stabilisation 1nmol/mol pendant 10min		pas info		pas infos			0			pas infos	?
Génération avec générateur interne	X	x	x	x	x(calibrage automatique)	x	0	x	x	pas infos	?
Attente	10 à 15 min	10 min	stabilisation	10min+relevé		idem contrôle automatique	0	idem zéro		pas infos	?
stabilisation 1nmol/m pendant 10min							0			pas infos	
Cartouche air zéro référence (ET2-3)			x (vérif)				0		x purge système	pas infos	
Attente							0			pas infos	
stabilisation 1nmol/mol pendant 10min							0			pas infos	
Génération de la concentration (ET2-3)			x (vérif)				0			pas infos	
Attente							0			pas infos	
stabilisation 1nmol/mol pendant 10min							0			pas infos	
							0				
ET2-3 chauffé en permanence	X						0				
purge de l'étalon de transfert						X	0				
appareil conforme dans des conditions de mesures normales (pression ambiante, température dans plage 18°C-26°C)								X			

	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8
Type d'étalon de contrôle	GI			x	x	x		
GI-Environnement SA	x	x	x		x	x	x	x
GI-Seres	x	x						
GI-Mégatec	x				x			
3022		x				x		x
Type d'analyseur	x							
Environnement SA					x		x	
Mégatec					x			
Seres								
Fréquence de génération de l'EC dans l'analyseur	ts 7 jours	tous les jours	tous les 3 jours	3 jours	tous les jours	tous les 3 jours	tous les 3 jours	ts les 3 jours
Maintenance particulière	x	pas infos	n	prescriptions fournisseurs	maintenance préventive	x		
Membrane pompe	x	pas infos			x	x		
Courant lampe	x	pas infos						
chambre					x			
filtre ozone					x			
cartouche de charbon					x	x		
vérification débits							x(ts les 15 jours)	
contrôle étanchéité circuit							x (ts les 2 ans)	
Check up général		pas infos						
Fréquence de maintenance des EC	12 mois	pas infos	1 fois par an	tous les 6 mois	tous les 6 mois	tous les ans		maintenance semestrielle et annuelle

	R9	R10	R11	R12	R13	R14	R15	R16	R17	R18
Type d'étalon de contrôle					pas infos	pas infos				
GI-Environnement SA	x	x	x		pas infos		x	x	x	x
GI-Seres	x				pas infos					
GI-Mégatec			x		pas infos					
3022	x				pas infos					
Type d'analyseur					pas infos					
Environnement SA	x	x	x		pas infos					x
Mégatec			x		pas infos					
Seres	x				pas infos					
Fréquence de génération de l'EC dans l'analyseur	tous les 3 jours	tous les jours	7 jours		pas infos		2 fois par semaine	tous les 3 jours	tous les jours	ttes 3 semaines
Maintenance particulière	non	non	classique		pas infos					non
Membrane pompe							x			
Courant lampe										
chambre										
filtre ozone										
cartouche de charbon										
vérification débits								x		
contrôle étanchéité circuit										
Check up général										
Fréquence de maintenance des EC		1 an	14 jours				1 an	1 an		Panne

Ozone	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11
Contrôle à distance	x	x	x	x	x	x		x	x	x	?
Contrôle manuel	x	pas d'infos									?
Cartouche air zéro interne (EC)		x	x	x	x	x		x	x	x	?
Attente	10min	15min	2min	15min	15min	7mn		15min	5min	15min	?
mesure	mesure 3 min	5min des 15min	15min		5min après 5 min d'injection (stabilité de l'analyseur	5mn		4min	5min suivi de 5min de descente		?
Génération avec générateur interne		x	x	x	x	x		x	x	x	?
Attente		15min	2min	15min	15min	7min		15 min	15min	15min	?
mesure		5min des 15min	15min		5min après 5 min d'injection (stabilité de l'analyseur	5mn		4min	5min suivi de 5min de descente		?

Ozone	R12	R13	R14	R15	R16	R17	R18	R19
Contrôle à distance			pas d'infos	pas d'infos	x	x	x	pas infos
Contrôle manuel								
Cartouche air zéro interne (EC)	X				x	X	X	
Attente					30mn	2mn		
stabilisation 1nmol/mol pendant 10min						4mn	15mn	
Génération avec générateur interne	X				x	x	x	
Attente					10mn	2mn		
stabilisation 1nmol/mol pendant 10min					30mn	4mn	15mn	

6.2. ANNEXE 2

Quelques exemples de modes opératoires de raccordement de l'étalon de contrôle de niveau 3 par l'étalon de transfert 2-3

1. RESEAU 1

Cas de l'ozone :

- Cette opération se réalise après un réglage de l'analyseur à l'aide des étalons 2-3.
- Le raccordement de l'étalon de contrôle interne à l'appareil est réalisé suite à ce réglage.
- La méthode est la suivante :
 - Mise en place de la cartouche d'air zéro, puis attente de stabilisation (10 minutes puis pas de variations supérieures à 1 nmol/mol pendant 10 minutes).
 - Mise en place du générateur 100 nmol/mol, puis attente de stabilisation (10 minutes puis pas de variations supérieures à 1 nmol/mol pendant 10 minutes).
 - Passage de la cartouche air zéro interne, puis attente de 10 à 15 minutes.
 - Passage du générateur interne environ 100 nmol/mol, puis attente de 10 à 15 minutes. Détermination de la valeur du banc interne.
- Remarque : l'étalon de transfert 2-3 est en chauffe en permanence via sa batterie interne.
- Les limites de tolérances fixées sont ± 1 nmol/mol sur la cartouche d'air zéro (déterminées en interne suivant tests de reproductibilité et répétabilité ainsi que les recommandations des groupes de travail sur ce sujet).
- Pour la valeur de consigne, il n'y a pas de limites de tolérance puisque ce raccordement a lieu juste après le réglage de l'appareil.

Cas du monoxyde d'azote :

- Cette opération se réalise après un réglage de l'analyseur à l'aide des étalons de transfert 2-3.
- Le raccordement de l'étalon de contrôle est réalisé suite à ce réglage.
- La méthode est la suivante :
 - Mise en place de la cartouche d'air zéro, puis attente de stabilisation (10 min puis pas de variations supérieures à 1 nmol/mol).
 - Mise en place de la bouteille de transfert 200 nmol/mol (10 min puis pas de variations supérieures à 1 nmol/mol).
 - Passage de la cartouche air zéro interne (attente 10 à 15 minutes).
 - Passage de la bouteille étalon de contrôle environ 200 nmol/mol (attente 10 à 15 minutes).
 - Mise en place de la cartouche d'air zéro, puis attente de stabilisation (10 minutes puis pas de variations supérieures à 1 nmol/mol).
 - Mise en place de la bouteille de transfert à 200 nmol/mol, puis attente de stabilisation (10 minutes puis pas de variations supérieures à 1 nmol/mol pendant 10 minutes).
- Les limites de tolérances sont ± 5 nmol/mol sur la cartouche d'air zéro (déterminées en interne suivant les tests de reproductibilité et répétabilité ainsi que les recommandations des groupes de travail sur ce sujet).
- Pour la valeur de consigne, il n'y a pas de limites de tolérance, puisque ce raccordement a lieu juste après le réglage de l'appareil.

Cas du dioxyde de soufre :

- Même procédure que pour le monoxyde d'azote.
- Les limites fixées sont ± 1 nmol/mol sur la cartouche d'air zéro (déterminées en interne suivant tests de reproductibilité et répétabilité ainsi que les recommandations des groupes de travail sur le sujet).
- Pour la valeur de consigne, il n'y a pas de limites de tolérance puisque ce raccordement a lieu juste après le réglage de l'appareil. Toutefois, si une dérive supérieure à 10 nmol/mol est constatée entre deux raccordements, une réflexion complémentaire est engagée pour identifier les causes de la dérive.

Cas du monoxyde de carbone :

- La méthode est la même que pour l'ozone.
- Le raccordement est réalisé à 9 $\mu\text{mol/mol}$.
- Les limites fixées sont de $\pm 0,5$ $\mu\text{mol/mol}$ sur la cartouche air zéro interne (déterminées en interne suivant tests de reproductibilité et répétabilité ainsi que les recommandations des groupes de travail sur ce sujet).
- Pour la valeur de consigne, il n'y a pas de limites de tolérance puisque ce raccordement a lieu juste après le réglage de l'appareil.

2. RESEAU 2

« Après réglage de l'appareil par l'étalon de transfert, passage au zéro pour redescendre à des valeurs ambiantes puis relevé de la valeur de l'étalon de contrôle au bout de 10 minutes d'injection. »

Le mode opératoire est identique pour tous les polluants.

3. RESEAU 3

Cas de l'ozone :

Le mode opératoire est le suivant :

- On attend une stabilisation de la valeur avec le zéro de transfert.
- On attend une stabilisation avec la consigne de transfert.
- On injecte l'étalon de travail consigne, et on attend une stabilisation de la valeur.
- De même avec le zéro de travail.
- Le zéro est à nouveau vérifié avec le zéro de transfert.
- La consigne est à nouveau vérifiée avec la consigne de transfert.

La limite de tolérance du zéro de transfert est de ± 3 nmol/mol. La limite de tolérance du transfert au point de consigne est de $\pm 15\%$.

Cas du monoxyde d'azote :

La limite de tolérance du zéro de transfert est de ± 3 nmol/mol. La limite de tolérance du transfert au point de consigne est de $\pm 10\%$. Le mode opératoire est le même que pour l'ozone.

Cas du dioxyde d'azote :

Le mode opératoire, les limites de tolérance et les consignes sont les mêmes que pour le NO.

La limite de tolérance du zéro de transfert est de ± 3 nmol/mol. La limite de tolérance du transfert au point de consigne est de $\pm 15\%$. Le mode opératoire est le même que pour l'ozone.

Cas du monoxyde de carbone :

Il n'y a pas d'étalon de contrôle. Pour l'étalon de transfert, une bouteille de CO dans l'air à une concentration de 9 μ mol/mol est utilisée.

4. RESEAU 4

Cas de l'ozone :

La procédure est la suivante :

- Chauffage de l'étalon de transfert 2-3 pendant 10 minutes environ (signal éteint).
- Passage de gaz zéro pendant 10 minutes environ et relevé.
- Passage de l'ozone à 100 nmol/mol pendant 10 minutes et relevé.
- Réglage de l'analyseur sur la valeur de l'étalon de transfert 2-3.
- Retour mesure inférieure à 10% par passage d'air zéro.
- Lecture de l'étalon de contrôle pendant 10 minutes et relevé.
- Retour air ambiant.

Il n'y a pas de limite de tolérance pour l'air ambiant.

Cas du monoxyde d'azote :

La procédure est la même que pour l'ozone et il n'y a pas de limite de tolérance.

Cas du dioxyde d'azote :

La procédure est la même que pour l'ozone et il n'y a pas de limite de tolérance.

Cas du dioxyde de soufre :

La procédure est la même que pour l'ozone et il n'y a pas de limite de tolérance.

Cas du monoxyde de carbone :

- Il n'y a pas d'étalon de contrôle.
- L'étalon de transfert 2-3 est de 9 µmol/mol.

La procédure est la même que pour l'ozone et il n'y a pas de limite de tolérance.

5. RESEAU 5

Cas de l'ozone :

La procédure est la suivante :

- Branchement de l'étalon de transfert sur l'analyseur.
- Injection d'air zéro sur l'analyseur.
- Relevé de la valeur après 10 minutes de stabilité.
- Injection de la concentration d'ozone (100 nmol/mol).
- Relevé de la valeur 20 minutes après le début de l'injection puis réglage de l'analyseur à la valeur de l'étalon de transfert.
- Déclenchement d'un calibrage automatique et relevé de la valeur moyenne par rapport à la carte de suivi.

Les analyseurs sont suivis grâce à des cartes de suivi. Quand les limites de contrôles sont dépassées, une intervention sur site (passage de l'étalon de transfert) est faite ; si le décalage est supérieur aux limites d'invalidation, les données d'ozone depuis le dernier contrôle de calibrage de l'analyseur sont invalidées. La période de référence correspond à 25 données journalières de moyenne et écart type. La limite de surveillance correspond à la moyenne ± 2 écart type. La limite de contrôle ou limite d'intervention correspond à la moyenne ± 3 écart type. Chaque couple analyseur/étalon de contrôle dispose de sa carte de suivi. La carte est refaite si l'analyseur change et si l'étalon de contrôle change et que sa concentration est différente de plus de 10% de celle de l'étalon de contrôle précédent.

Cas du monoxyde d'azote :

Le mode opératoire est le suivant :

- L'analyseur pompe sur son circuit d'air zéro.
- On relève les valeurs de zéro après 10 minutes de stabilité.
- De l'air zéro généré par l'étalon de transfert est alors envoyé dans l'analyseur, puis on relève les valeurs de zéro.
- On injecte alors une concentration connue de NO/NOx dans l'analyseur.
- Après 10 minutes de stabilité, les valeurs sont relevées et l'analyseur est réglé au besoin.
- La valeur de l'étalon de contrôle est relevée automatiquement lors du calibrage automatique déclenché par le poste central, et elle se trouve intégrée sur la carte de suivi de l'analyseur.

Cas du dioxyde d'azote :

Le mode opératoire est le même que pour l'ozone. On injecte une concentration d'ozone après réglage de l'analyseur aux valeurs de NO et NO_x de l'étalon de transfert (10 minutes de stabilité avant le relevé des concentrations en NO et NO₂, et du calcul du rendement de four).

Cas du dioxyde de soufre :

Le mode opératoire est le suivant :

- L'analyseur de SO₂ pompe sur son [circuit interne d'air zéro](#).
- [Au bout de 10 minutes](#), la valeur est relevée et au besoin réajustée (zéro de référence sur les AF21M).
- [L'étalon de transfert génère un air zéro](#) que l'on injecte alors dans l'analyseur, afin de comparer et de vérifier la qualité de l'air zéro de l'analyseur.
- [Une concentration connue de SO₂ est générée et l'analyseur est réglé après 10 minutes de stabilité](#).
- [L'étalon de contrôle](#) est injecté dans l'analyseur réglé et la valeur de ce dernier est relevée après quelques instants de stabilité.
- Cette valeur est indicative, [la valeur vraie de l'étalon de contrôle est celle calculée dans les cartes de suivi](#).

Cas du monoxyde de carbone :

Le mode opératoire est le suivant :

- Pompage de l'analyseur de CO sur son circuit air zéro interne.
- Relevé de la [valeur de zéro après 10 minutes de stabilité](#).
- Pompage de l'analyseur sur [une cartouche contenant un épurant chimique à froid](#).
- Relevé de la valeur après stabilité et comparaison avec la source interne d'air zéro.
- Injection de [l'étalon de transfert](#), [réglage de l'analyseur après 10 minutes de stabilité puis relevé de la valeur](#).
- Injection de [l'étalon de contrôle](#) dans l'analyseur réglé, relevé de la valeur pour indication (la valeur vraie de l'étalon de contrôle est celle calculée dans les cartes de suivi).

6. RESEAU 6

Cas de l'ozone :

Le mode opératoire est le suivant :

- [Retirer le filtre échantillon](#).
- Mettre la mesure en maintenance et [brancher l'étalon de transfert sur l'entrée échantillon de l'analyseur](#).
- [Réglage de l'analyseur avec l'étalon de transfert](#).
- Injecter dans l'analyseur l'étalon de transfert zéro puis après [au moins 10 minutes de stabilité](#), [si la valeur est stable à ± 1 nmol/mol](#), on continue la procédure sinon l'analyseur doit être dépanné.

- Injecter dans l'analyseur l'**étalon de transfert** au point d'échelle de concentration C_{et2-3} . Si après **20 minutes de stabilité**, la concentration n'est pas stable à ± 2 nmol/mol, l'analyseur ou l'étalon de transfert doit être dépanné. Dans le cas contraire :
 - Si L_{et2-3} est comprise entre $C_{et2-3} \pm U_{et2-3}$, l'analyseur fonctionne correctement
 - Si L_{et2-3} est supérieure à $C_{et2-3} + U_{et2-3}$ ou inférieure à $C_{et2-3} - U_{et2-3}$, l'analyseur doit être dépanné.
- Détermination de la concentration de l'étalon de contrôle
 - Injecter dans l'analyseur l'**étalon de contrôle zéro** pendant un temps proche des contrôles automatiques puis noter la valeur $(L_{ec})_0$
 - Injecter dans l'**analyseur l'étalon de contrôle au point échelle** pendant un temps proche des contrôles automatiques puis noter la valeur L_{ec}
 - Les concentrations $(C_{ec})_0$ et C_{ec} sont respectivement égales à $(L_{ec})_0$ et L_{ec} .

Le réseau ne s'est pas fixé de limites de tolérance, car la valeur de l'étalon de contrôle est recalculée à chaque raccordement.

Cas du monoxyde d'azote :

Le mode opératoire est le suivant :

- **Purger la bouteille de transfert.**
- Mettre l'analyseur en mode « maintenance » et brancher l'étalon de transfert sur l'entrée échantillon de l'analyseur.
- **Réglage de l'analyseur avec l'étalon de transfert :**
 - Injecter dans l'analyseur l'étalon de transfert zéro puis noter la valeur $(L_{et2-3})_0$ après au moins 10 minutes de stabilité.
 - L'analyseur est réglé de façon à ce que $(L_{et2-3})_0$ soit comprise dans les tolérances.
 - Injecter dans l'analyseur l'étalon de transfert au point d'échelle de concentration C_{et2-3} puis noter la valeur L_{et2-3} **après au moins 10 minutes de stabilité.**
 - L'analyseur est **réglé de façon à ce que L_{et2-3} soit égale à la concentration C_{et2-3} .**
 - **Retour à une concentration proche de zéro.**
 - Injecter dans l'analyseur l'**étalon de contrôle zéro** pendant un temps proche des contrôles automatiques puis noter la valeur $(L_{ec})_0$.
 - Injecter dans l'analyseur l'**étalon de contrôle au point d'échelle** pendant un temps proche des contrôles automatiques puis noter la valeur L_{ec} .
 - Les concentrations $(C_{ec})_0$ et C_{ec} sont respectivement égales à $(L_{ec})_0$ et L_{ec} .
 - Retour à une concentration proche de zéro.
 - **Vérification du réglage de l'analyseur au point d'échelle** (étape facultative).
 - Injecter dans l'**analyseur l'étalon de transfert** au point d'échelle de concentration C_{et2-3} puis noter la valeur L_{et2-3} après au moins 10 minutes de stabilité. On pose $\delta L =$ valeur absolue $(L_{et2-3} - L'_{et2-3})$. Si le delta L est inférieur à $2,8 * U_{r4}$: le réglage de l'analyseur est correct. S'il est supérieur, il faut rechercher l'anomalie.

Le réseau ne s'est pas fixé de limites de tolérance.

Cas du dioxyde de soufre :

Le mode opératoire est le même que pour le monoxyde d'azote.

Cas du monoxyde de carbone :

Le mode opératoire est le même que pour le monoxyde d'azote.

7. RESEAU 7

Cas de l'ozone :

Le mode opératoire est le suivant :

- On injecte à l'entrée échantillon le **gaz généré par l'étalon de transfert**, pendant au minimum 10 minutes.
- Après **stabilisation du signal, variation inférieure ou égale à 1 nmol/mol**, le résultat est relevé.
- On injecte ensuite **le gaz généré par l'étalon de transfert** en position point échelle, pendant **20 minutes**.
- Après **stabilisation du signal, variation inférieure ou égale à 1 nmol/mol**, le résultat est relevé.
- Passage de **l'étalon de contrôle en position zéro pendant un quart d'heure**, la valeur est relevée au bout de 12 minutes.
- On vérifie la **stabilité du signal jusqu'à la fin du passage**.
- Passage **de l'étalon de contrôle en position point d'échelle pendant un quart d'heure**, la valeur est relevée au **bout de 12 minutes**.
- On vérifie **la stabilité du signal jusqu'à la fin du passage**.

Lors **d'une intervention ponctuelle ou programmée**, avec une vérification de la réponse de l'appareil, celui-ci est **systématiquement réglé avec l'étalon de transfert 2-3**. Le raccordement des matériels est effectué aux fréquences minimales présentées ci-dessous :

- NO/NO_x : fréquence minimale de 1 mois
- O₃, SO₂, CO : fréquence minimale de 3 mois

Des interventions ponctuelles sont réalisées lorsque la réponse de l'étalon de contrôle franchit les seuils suivants :

- SO₂ : 7%
- CO : 3%
- O₃, NO/NO_x : 10%.

Lorsque l'étalon de contrôle indique une réponse hors des limites précitées, une vérification est effectuée avec un contrôle à distance immédiat. Si les deux réponses sont hors des limites, une non-conformité est établie et une intervention ponctuelle est programmée dans les meilleurs délais.

8. RESEAU 8

Cas de l'ozone :

L'étalon de transfert ozone est laissé sous tension lors de son transfert vers les stations.

Mode opératoire :

- Au départ du laboratoire de métrologie, activer la batterie interne du dispositif de transfert ozone.
- Pendant le transport, le dispositif de transfert ozone doit être branché sur l'allume-cigares du véhicule.
- En arrivant en station, brancher le dispositif de transfert ozone sur l'alimentation électrique et désactiver la batterie interne de l'appareil. La pompe et le ventilateur se mettent en marche et l'appareil se met en mode génération ozone.
- A l'aide du menu mettre l'appareil en mode génération air zéro.
- Mettre l'analyseur à raccorder en mode maintenance ou débrancher la scrutation
- Contrôler le bon fonctionnement de l'analyseur.
- Brancher le dispositif de transfert ozone à l'entrée échantillon de l'analyseur en assurant un débit d'excès.
- Après 10 minutes de mesure et si sa stabilité est vérifiée, relever la réponse de l'analyseur et effectuer une éventuelle correction de son zéro (zéro ajusté de l'O341M).
- Mettre le dispositif de transfert ozone en génération ozone. Attention à ne pas modifier la concentration d'ozone à générer.
- Pendant la génération d'ozone, vérifier et relever les paramètres de fonctionnement du dispositif de transfert d'ozone sur la fiche de contrôle du fonctionnement.
- Après 30 minutes de mesure si la stabilité est vérifiée, relever la réponse de l'analyseur et effectuer un éventuel réglage de son point de consigne.
- Purger l'ensemble générateur d'ozone/analyseur en positionnant le dispositif de transfert d'ozone en mode génération air zéro pendant 1 ou 2 minutes.
- Débrancher la liaison fluide de l'analyseur.
- Raccorder l'étalon de contrôle ozone de la station via l'analyseur raccordé.
- Rebrancher la prise échantillon et remettre l'analyseur en scrutation.
- Remettre le dispositif de transfert en génération ozone et réactiver la batterie interne.
- Pendant le transport, brancher le dispositif de transfert ozone sur l'allume-cigares du véhicule.
- De retour au laboratoire de métrologie, rebrancher le dispositif de transfert ozone sur le secteur et désactiver la batterie interne.
- La manipulation se termine généralement par une vérification du dispositif de transfert ozone avec l'analyseur de référence et par retour au menu principal.

6.3. ANNEXE 3

Couple AC31M / SONIMIX RESEAU en dilution

Résultats :

Les résultats sont en nmol/mol.

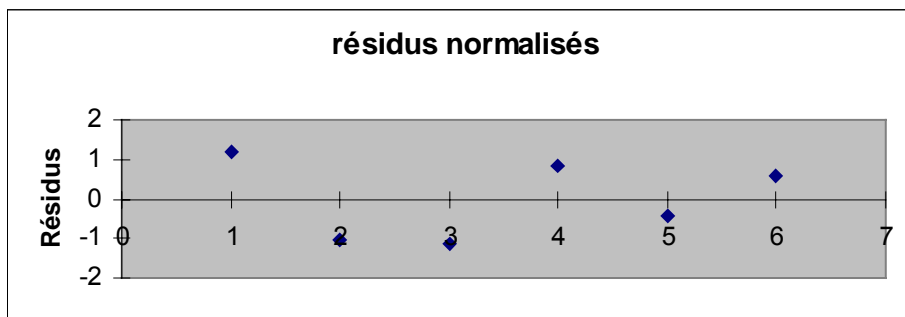
	Affichage Sonimix	Après 10 min de génération	Après 4T	Après 4T	Après 4T	Après 4T	Moyenne	Ecart type
80%	point 8 : 391	356	357	356	357	357	357	0,49
40%	point 4 : 204	188	188	189	188	189	188	0,49
0%	point 0 : 0	10	10	10	11	10	10	0,40
60%	point 6 : 288	267	267	266	267	267	267	0,40
20%	point 2 : 103	98	98	99	98	99	98	0,49
95%	point 9 : 444	406	406	405	405	406	406	0,49

Traitements des résultats :

Paramètres	Notation	Valeurs obtenues	Conditions
Pente	b_1 (A)	0,89	
Ordonnée	b_0 (B)	8,21 (offset 10 nmol/mol)	
Ecart type résiduel de la régression	σ^2	1,90	
Coefficient de détermination de l'ajustement de la droite	$R^2 = \frac{SM}{ST}$	0,9998	$R^2 \approx 1$
Test global	$F_{\text{Observé}} = \frac{SR/p}{S^2}$	31846,6	$F_{\text{Observé}} > F_{\text{Théorique}}$ $31846,6 > 5,9147E-09$
Analyse des résidus normalisés	$\epsilon_{\text{maximum}}$	1,168	$-2\sqrt{\epsilon/2}$

Observations :

- Le coefficient de détermination correspond à l'ajustement de la droite. Ce coefficient est très proche de 1, ce qui signifie que l'ajustement de la droite est satisfaisant.
- Le test global confirme l'hypothèse de linéarité dans sa globalité.
- Le résidu normalisé le plus important en valeur absolu est inférieur à 2.
- Vérification de la répartition des résidus normalisés autour de zéro.



Les résidus normalisés sont repartis de manière aléatoire autour du zéro.

Conclusion :

L'hypothèse de linéarité est confirmée.

Couple API 200 / SONIMIX RESEAU en dilution

Résultats obtenus :

Les résultats sont en nmol/mol.

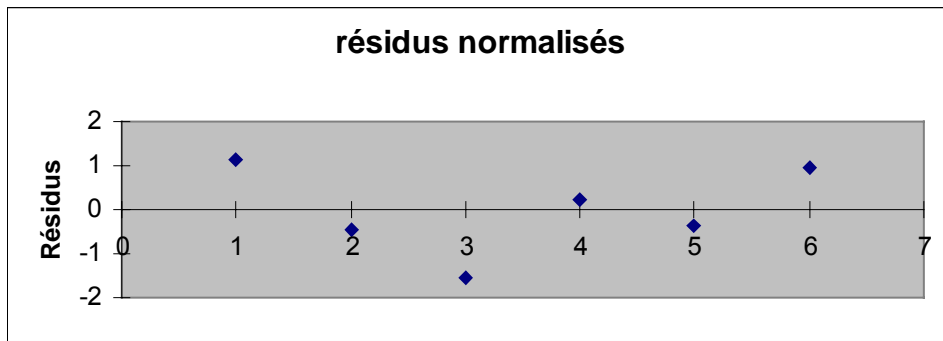
	Affichage Sonimix	Après 10 min de génération	Après 4T	Après 4T	Après 4T	Après 4T	Moyenne	Ecart type
80%	point 8 : 391	344,5	343,1	343,3	343,1	343,2	343	0,54
40%	point 4 : 204	176,6	176,3	175,7	175,0	175,4	176	0,58
0%	point 0 : 0	-0,1	-0,1	0,0	0,1	-0,2	0	0,10
60%	point 6 : 288	253,9	252,3	254,0	252,9	253,4	253	0,64
20%	point 2 : 103	89,6	88,2	88,2	87,3	87,9	88	0,76
95%	point 9 : 444	392,0	391,5	393,3	393,5	393,4	393	0,83

Traitements des résultats :

Paramètres	Notation	Valeurs obtenues	Conditions
Pente	b_1 (A)	0,89	
Ordonnée	b_0 (B)	-2,11	
Ecart type résiduel de la régression	σ^2	1,99	
Coefficient de détermination de l'ajustement de la droite	$R^2 = \frac{SM}{ST}$	0,9998	$R^2 \approx 1$
Test global	$F_{\text{Observé}} = \frac{SR/p}{S^2}$	28550,1	$F_{\text{Observé}} > F_{\text{Théorique}}$ $28550,1 > 7,3593E-09$
Analyse des résidus normalisés	m_{maximum}	1,523	$-2 < \epsilon < 2$

Observations :

- Le coefficient de détermination correspond à l'ajustement de la droite. Ce coefficient est très proche de 1, ce qui signifie que l'ajustement de la droite est satisfaisant.
- Le test global confirme l'hypothèse de linéarité dans sa globalité.
- Le résidu normalisé le plus important en valeur absolu est inférieur à 2.
- Vérification de la répartition des résidus normalisés autour de zéro.



Les résidus normalisés sont repartis de manière aléatoire autour du zéro.

Conclusion :

L'hypothèse de linéarité est confirmée.

Couple AC31M / SONIMIX RESEAU en TPG

Résultats obtenus :

Les résultats sont en nmol/mol.

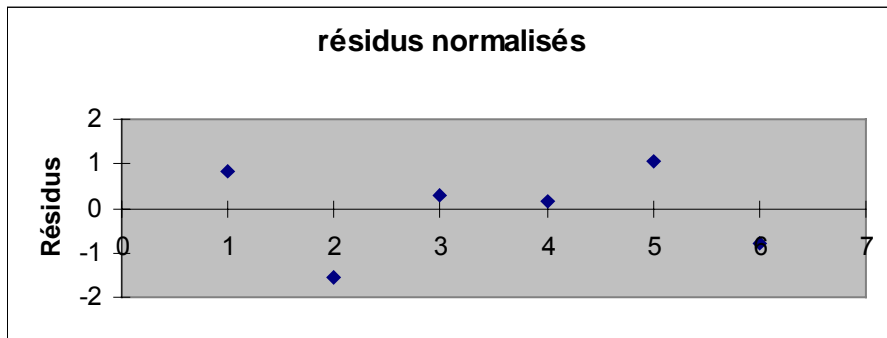
	Affichage Sonimix	Après 10 min de génération	Après 4T	Après 4T	Après 4T	Après 4T	Moyenne	Ecart type
80%	point 8 : 44	50	49	50	49	50	50	0,49
40%	point 4 : 23	30	31	31	31	30	31	0,49
0%	point 0 : 0	10	10	11	10	10	10	0,40
60%	point 6 : 32	38	39	39	38	39	39	0,49
20%	point 2 : 12	21	20	20	20	20	20	0,40
95%	point 9 : 50	54	54	55	54	55	54	0,49

Traitements des résultats :

Paramètres	Notation	Valeurs obtenues	Conditions
Pente	b_1 (A)	0,89	
Ordonnée	b_0 (B)	9,95 (offset 10 nmol/mol)	
Ecart type résiduel de la régression	σ^2	0,34	
Coefficient de détermination de l'ajustement de la droite	$R^2 = \frac{SM}{ST}$	0,9997	$R^2 \approx 1$
Test global	$F_{\text{Observé}} = \frac{SR}{p} / S^2$	12559,0	$F_{\text{Observé}} > F_{\text{Théorique}}$ 12559,0 > 3,8020E-08
Analyse des résidus normalisés	$\epsilon_{\text{maximum}}$	1,559	$-2 < \epsilon < 2$

Observations :

- Le coefficient de détermination correspond à l'ajustement de la droite. Ce coefficient est très proche de 1, ce qui signifie que l'ajustement de la droite est satisfaisant.
- Le test global confirme l'hypothèse de linéarité dans sa globalité.
- Le résidu normalisé le plus important en valeur absolu est inférieur à 2.
- Vérification de la répartition des résidus normalisés autour de zéro.



Les résidus normalisés sont repartis de manière aléatoire autour du zéro.

Conclusion :

L'hypothèse de linéarité est confirmée.

Couple API 200 / SONIMIX RESEAU en TPG

Résultats obtenus :

Les résultats sont en nmol/mol.

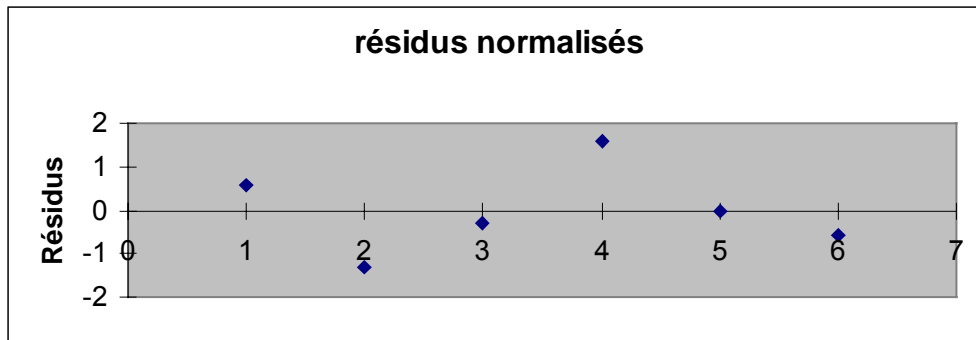
	Affichage Sonimix	Après 10 min de génération	Après 4T	Après 4T	Après 4T	Après 4T	Moyenne	Ecart type
80%	point 8 : 44	38,7	38,5	38,2	38,4	37,9	38	0,27
40%	point 4 : 23	19,6	20,5	20,0	19,9	19,8	20	0,30
0%	point 0 : 0	0,2	0,4	0,0	0,3	-0,2	0	0,22
60%	point 6 : 32	27,7	28,2	28,8	28,5	28,3	28	0,36
20%	point 2 : 12	10,5	9,9	9,6	9,9	10,1	10	0,30
95%	point 9 : 50	43,1	43,6	43,2	43,2	44,0	43	0,34

Traitements des résultats :

Paramètres	Notation	Valeurs obtenues	Conditions
Pente	b_1 (A)	0,87	
Ordonnée	b_0 (B)	-0,01	
Ecart type résiduel de la régression	σ^2	0,30	
Coefficient de détermination de l'ajustement de la droite	$R^2 = \frac{SM}{ST}$	0,9997	$R^2 \approx 1$
Test global	$F_{\text{Observé}} = \frac{SR/p}{S^2}$	15822,6	$F_{\text{Observé}} > F_{\text{Théorique}}$ $15822,6 > 2,3956E-08$
Analyse des résidus normalisés	$\epsilon_{\text{maximum}}$	1,590	$-2\sqrt{\epsilon/2}$

Observations :

- Le coefficient de détermination correspond à l'ajustement de la droite. Ce coefficient est très proche de 1, ce qui signifie que l'ajustement de la droite est satisfaisant.
- Le test global confirme l'hypothèse de linéarité dans sa globalité.
- Le résidu normalisé le plus important en valeur absolu est inférieur à 2.
- Vérification de la répartition des résidus normalisés autour de zéro.



Les résidus normalisés sont repartis de manière aléatoire autour du zéro.

Conclusion :

L'hypothèse de linéarité est confirmée.

Couple AC31M / SONIMIX LNI 2597 en dilution

Résultats obtenus :

Les résultats sont en nmol/mol.

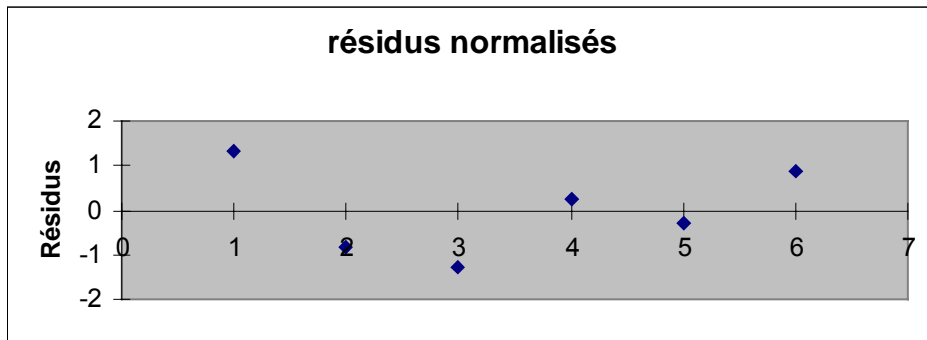
	Affichage Sonimix	Après 10 min de génération	Après 4T	Après 4T	Après 4T	Après 4T	Moyenne	Ecart type
80%	point 8 : 368	321	321	320	321	321	321	0,40
40%	point 4 : 187	162	163	163	162	163	163	0,49
0%	point 0 : 0	10	10	10	11	10	10	0,40
60%	point 6 : 275	243	243	242	242	243	243	0,49
20%	point 2 : 94	84	85	84	84	84	84	0,40
95%	point 9 : 416	365	366	366	365	365	365	0,49

Traitements des résultats :

Paramètres	Notation	Valeurs obtenues	Conditions
Pente	b_1 (A)	0,86	
Ordonnée	b_0 (B)	6,20 (offset 10 nmol/mol)	
Ecart type résiduel de la régression	σ^2	3,38	
Coefficient de détermination de l'ajustement de la droite	$R^2 = \frac{SM}{ST}$	0,9995	$R^2 \approx 1$
Test global	$F_{\text{Observé}} = \frac{SR/p}{S^2}$	8259,0	$F_{\text{Observé}} > F_{\text{Théorique}}$ 8259,0 > 8,7892E-08
Analyse des résidus normalisés	$\epsilon_{\text{maximum}}$	1,322	$-2 < \epsilon < 2$

Observations :

- Le coefficient de détermination correspond à l'ajustement de la droite. Ce coefficient est très proche de 1, ce qui signifie que l'ajustement de la droite est satisfaisant.
- Le test global confirme l'hypothèse de linéarité dans sa globalité.
- Le résidu normalisé le plus important en valeur absolu est inférieur à 2.
- Vérification de la répartition des résidus normalisés autour de zéro.



Les résidus normalisés sont repartis de manière aléatoire autour du zéro.

Conclusion :

L'hypothèse de linéarité est confirmée.

Couple API 200 / SONIMIX LNI 2597 en dilution

Résultats obtenus :

Les résultats sont en nmol/mol.

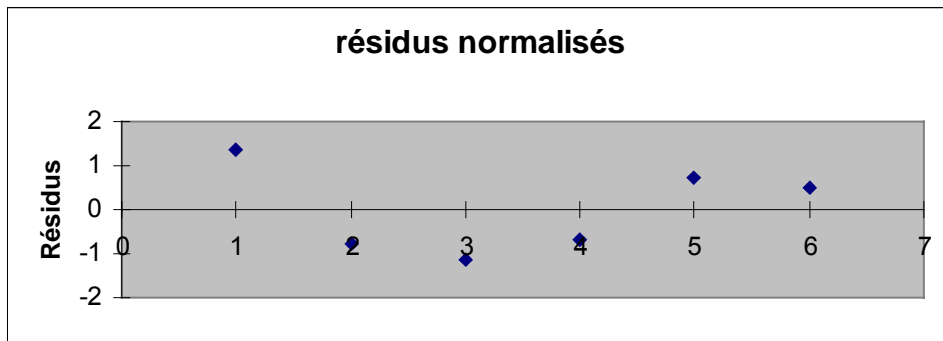
	Affichage Sonimix	Après 10 min de génération	Après 4T	Après 4T	Après 4T	Après 4T	Moyenne	Ecart type
80%	point 8 : 368	312,5	312,2	312,5	313,2	313,0	312,7	0,37
40%	point 4 : 187	151,8	151,2	150,9	151,3	151,7	151	0,33
0%	point 0 : 0	0,8	0,5	0,2	0,1	0,3	0	0,25
60%	point 6 : 275	229,4	228,6	228,1	227,9	227,5	228	0,65
20%	point 2 : 94	74,4	73,6	73,2	72,4	72,9	73	0,68
95%	point 9 : 416	353,1	352,2	352,8	353,0	353,2	353	0,36

Traitements des résultats :

Paramètres	Notation	Valeurs obtenues	Conditions
Pente	b_1 (A)	0,85	
Ordonnée	b_0 (B)	-4,40	
Ecart type résiduel de la régression	σ^2	3,91	
Coefficient de détermination de l'ajustement de la droite	$R^2 = \frac{SM}{ST}$	0,9994	$R^2 \approx 1$
Test global	$F_{\text{Observé}} = \frac{SR/p}{S^2}$	6150,04	$F_{\text{Observé}} > F_{\text{Théorique}}$ $6150,04 > 1,5846 \cdot 10^{-7}$
Analyse des résidus normalisés	$\epsilon_{\text{maximum}}$	1,366	$-2 < \epsilon < 2$

Observations :

- Le coefficient de détermination correspond à l'ajustement de la droite. Ce coefficient est très proche de 1, ce qui signifie que l'ajustement de la droite est satisfaisant.
- Le test global confirme l'hypothèse de linéarité dans sa globalité.
- Le résidu normalisé le plus important en valeur absolu est inférieur à 2.
- Vérification de la répartition des résidus normalisés autour de zéro.



Les résidus normalisés sont repartis de manière aléatoire autour du zéro.

Conclusion :

L'hypothèse de linéarité est confirmée.

Couple AC31M / SONIMIX LNI 2597 en TPG

Résultats obtenus :

Les résultats sont en nmol/mol.

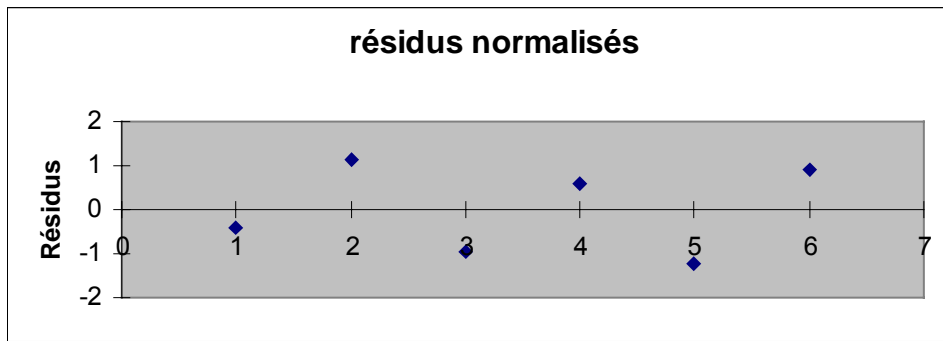
	Affichage Sonimix	Après 10 min de génération	Après 4T	Après 4T	Après 4T	Après 4T	Moyenne	Ecart type
80%	point 8 : 41	46	46	46	45	46	46	0,40
40%	point 4 : 21	29	28	29	28	28	28	0,49
0%	point 0 : 0	10	10	11	10	10	10	0,40
60%	point 6 : 31	38	37	38	38	37	38	0,49
20%	point 2 : 10	19	19	20	19	20	19	0,49
95%	point 9 : 46	50	51	51	51	51	51	0,40

Traitements des résultats :

Paramètres	Notation	Valeurs obtenues	Conditions
Pente	b_1 (A)	0,87	
Ordonnée	b_0 (B)	10,33 (offset 10 nmol/mol)	
Ecart type résiduel de la régression	σ^2	0,33	
Coefficient de détermination de l'ajustement de la droite	$R^2 = \frac{SM}{ST}$	0,9996	$R^2 \approx 1$
Test global	$F_{\text{Observé}} = \frac{SR/p}{S^2}$	11090,8	$F_{\text{Observé}} > F_{\text{Théorique}}$ $11090,8 > 4,8749E-08$
Analyse des résidus normalisés	$\epsilon_{\text{maximum}}$	1,231	$-2\sqrt{\epsilon/2}$

Observations :

- Le coefficient de détermination correspond à l'ajustement de la droite. Ce coefficient est très proche de 1, ce qui signifie que l'ajustement de la droite est satisfaisant.
- Le test global confirme l'hypothèse de linéarité dans sa globalité.
- Le résidu normalisé le plus important en valeur absolu est inférieur à 2.
- Vérification de la répartition des résidus normalisés autour de zéro.



Les résidus normalisés sont repartis de manière aléatoire autour du zéro.

Conclusion :

L'hypothèse de linéarité est confirmée.

Couple API 200 / SONIMIX LNI 2597 en TPG

Résultats obtenus :

Les résultats sont en nmol/mol.

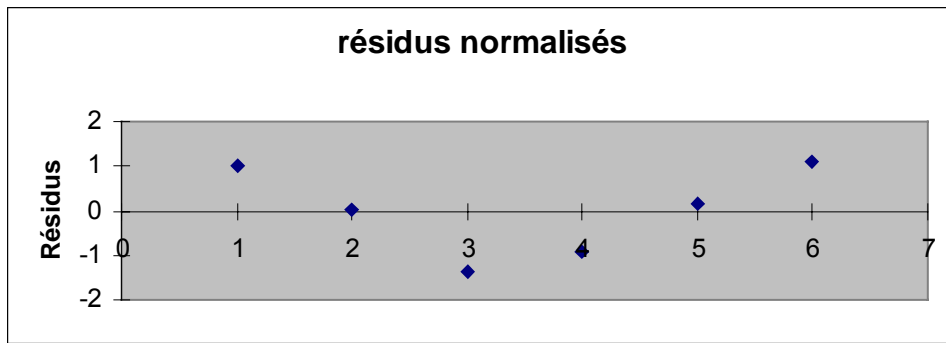
	Affichage Sonimix	Après 10 min de génération	Après 4T	Après 4T	Après 4T	Après 4T	Moyenne	Ecart type
80%	point 8 : 41	34,9	34,6	34,3	34,7	34,2	35	0,26
40%	point 4 : 21	17,5	17,6	17,3	17,0	17,5	17	0,21
0%	point 0 : 0	0,2	0,1	0,2	0,0	-0,1	0	0,12
60%	point 6 : 31	25,6	26,1	25,9	25,9	26,0	26	0,17
20%	point 2 : 10	8,0	8,5	8,2	8,3	8,7	8	0,24
95%	point 9 : 46	38,8	38,9	39,0	38,9	39,1	39	0,10

Traitements des résultats :

Paramètres	Notation	Valeurs obtenues	Conditions
Pente	b_1 (A)	0,84	
Ordonnée	b_0 (B)	-0,11	
Ecart type résiduel de la régression	σ^2	0,20	
Coefficient de détermination de l'ajustement de la droite	$R^2 = \frac{SM}{ST}$	0,9998	$R^2 \approx 1$
Test global	$F_{\text{Observé}} = \frac{SR/p}{S^2}$	27392,9	$F_{\text{Observé}} > F_{\text{Théorique}}$ 27392,9 > 7,9941E-09
Analyse des résidus normalisés	$\epsilon_{\text{maximum}}$	1,351	$-2 < \epsilon < 2$

Observations :

- Le coefficient de détermination correspond à l'ajustement de la droite. Ce coefficient est très proche de 1, ce qui signifie que l'ajustement de la droite est satisfaisant.
- Le test global confirme l'hypothèse de linéarité dans sa globalité.
- Le résidu normalisé le plus important en valeur absolu est inférieur à 2.
- Vérification de la répartition des résidus normalisés autour de zéro.



Les résidus normalisés sont repartis de manière aléatoire autour du zéro.

Conclusion :

L'hypothèse de linéarité est confirmée.

Couple AC31M / SONIMIX LNI 2368 en dilution

Résultats obtenus :

Les résultats sont en nmol/mol.

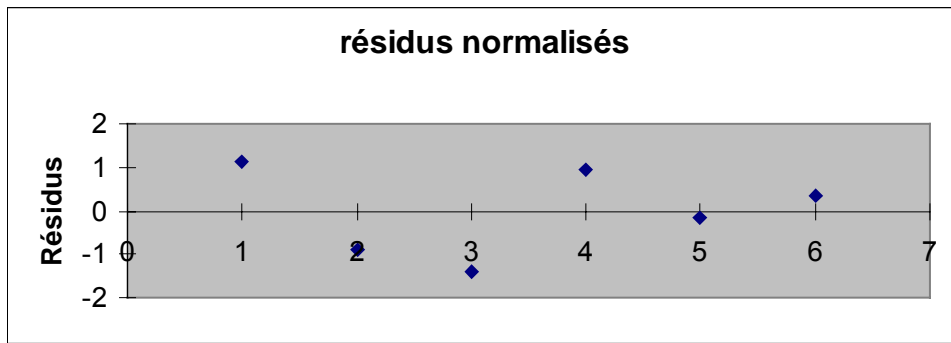
	Affichage Sonimix	Après 10 min de génération	Après 4T	Après 4T	Après 4T	Après 4T	Moyenne	Ecart type
80%	point 8 : 347	310	309	309	309	310	309	0,49
40%	point 4 : 176	157	157	156	156	157	157	0,49
0%	point 0 : 0	11	12	11	11	11	11	0,40
60%	point 6 : 258	236	236	235	235	235	235	0,49
20%	point 2 : 89	83	83	82	82	82	82	0,49
95%	point 9 : 391	349	349	350	350	349	349	0,49

Traitements des résultats :

Paramètres	Notation	Valeurs obtenues	Conditions
Pente	b_1 (A)	0,87	
Ordonnée	b_0 (B)	7,62 (offset 10 nmol/mol)	
Ecart type résiduel de la régression	σ^2	3,54	
Coefficient de détermination de l'ajustement de la droite	$R^2 = \frac{SM}{ST}$	0,9994	$R^2 \approx 1$
Test global	$F_{\text{Observé}} = \frac{SR/p}{S^2}$	6908,4	$F_{\text{Observé}} > F_{\text{Théorique}}$ 6908,4 > 1,2559E-07
Analyse des résidus normalisés	$\epsilon_{\text{maximum}}$	1,380	$-2 < \epsilon < 2$

Observations :

- Le coefficient de détermination correspond à l'ajustement de la droite. Ce coefficient est très proche de 1, ce qui signifie que l'ajustement de la droite est satisfaisant.
- Le test global confirme l'hypothèse de linéarité dans sa globalité.
- Le résidu normalisé le plus important en valeur absolu est inférieur à 2.
- Vérification de la répartition des résidus normalisés autour de zéro.



Les résidus normalisés sont repartis de manière aléatoire autour du zéro.

Conclusion :

L'hypothèse de linéarité est confirmée.

Couple API 200 / SONIMIX LNI 2368 en dilution

Résultats obtenus :

Les résultats sont en nmol/mol.

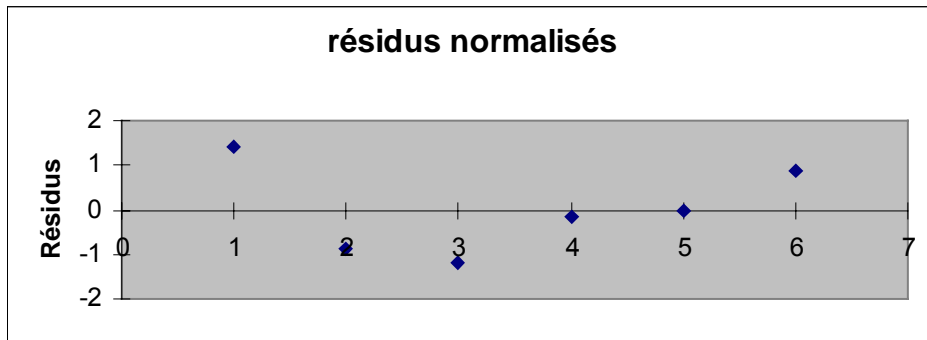
	Affichage Sonimix	Après 10 min de génération	Après 4T	Après 4T	Après 4T	Après 4T	Moyenne	Ecart type
80%	point 8 : 347	295,0	294,0	294,4	294,0	294,3	294,3	0,37
40%	point 4 : 176	143,8	143,4	142,9	143,1	142,8	143	0,36
0%	point 0 : 0	0,5	-0,2	0,0	0,0	0,1	0	0,23
60%	point 6 : 258	218,4	217,1	216,3	216,7	217,7	217	0,74
20%	point 2 : 89	70,5	69,7	68,7	68,7	68,9	69	0,70
95%	point 9 : 391	336,0	335,6	335,0	334,6	334,5	335	0,58

Traitements des résultats :

Paramètres	Notation	Valeurs obtenues	Conditions
Pente	b_1 (A)	0,86	
Ordonnée	b_0 (B)	-4,48	
Ecart type résiduel de la régression	σ^2	3,63	
Coefficient de détermination de l'ajustement de la droite	$R^2 = \frac{SM}{ST}$	0,9994	$R^2 \approx 1$
Test global	$F_{\text{Observé}} = \frac{SR/p}{S^2}$	6402,4	$F_{\text{Observé}} > F_{\text{Théorique}}$ 6402,4 > 1,4622-07
Analyse des résidus normalisés	e_{maximum}	1,405	$-2\sqrt{\varepsilon/2}$

Observations :

- Le coefficient de détermination correspond à l'ajustement de la droite. Ce coefficient est très proche de 1, ce qui signifie que l'ajustement de la droite est satisfaisant.
- Le test global confirme l'hypothèse de linéarité dans sa globalité.
- Le résidu normalisé le plus important en valeur absolu est inférieur à 2.
- Vérification de la répartition des résidus normalisés autour de zéro.



Les résidus normalisés sont repartis de manière aléatoire autour du zéro.

Conclusion :

L'hypothèse de linéarité est confirmée.

Couple AC31M / SONIMIX LNI 2368 en TPG

Résultats obtenus :

Les résultats sont en nmol/mol.

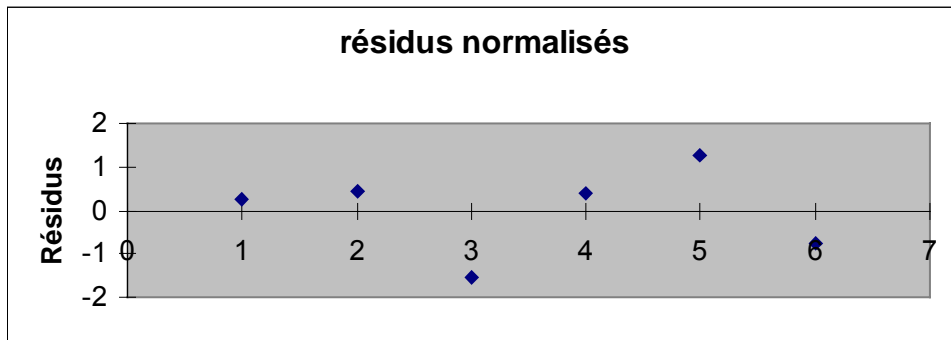
	Affichage Sonimix	Après 10 min de génération	Après 4T	Après 4T	Après 4T	Après 4T	Moyenne	Ecart type
80%	point 8 : 39	45	44	45	45	45	45	0,40
40%	point 4 : 20	27	28	28	27	27	27	0,49
0%	point 0 : 0	10	10	11	10	11	10	0,49
60%	point 6 : 29	36	35	36	36	36	36	0,40
20%	point 2 : 10	19	19	19	20	19	19	0,40
95%	point 9 : 44	48	49	49	48	49	49	0,49

Traitements des résultats :

Paramètres	Notation	Valeurs obtenues	Conditions
Pente	b_1 (A)	0,87	
Ordonnée	b_0 (B)	10,33 (offset 10 nmol/mol)	
Ecart type résiduel de la régression	σ^2	0,31	
Coefficient de détermination de l'ajustement de la droite	$R^2 = \frac{SM}{ST}$	0,9997	$R^2 \approx 1$
Test global	$F_{\text{Observé}} = \frac{SR/p}{S^2}$	11429,9	$F_{\text{Observé}} > F_{\text{Théorique}}$ 11429,9 > 4,5900-08
Analyse des résidus normalisés	$\epsilon_{\text{maximum}}$	1,538	$-2\sqrt{\epsilon/2}$

Observations :

- Le coefficient de détermination correspond à l'ajustement de la droite. Ce coefficient est très proche de 1, ce qui signifie que l'ajustement de la droite est satisfaisant.
- Le test global confirme l'hypothèse de linéarité dans sa globalité.
- Le résidu normalisé le plus important en valeur absolu est inférieur à 2.
- Vérification de la répartition des résidus normalisés autour de zéro.



Les résidus normalisés sont repartis de manière aléatoire autour du zéro.

Conclusion :

L'hypothèse de linéarité est confirmée.

Couple API 200 / SONIMIX LNI 2368 en TPG

Résultats obtenus :

Les résultats sont en nmol/mol.

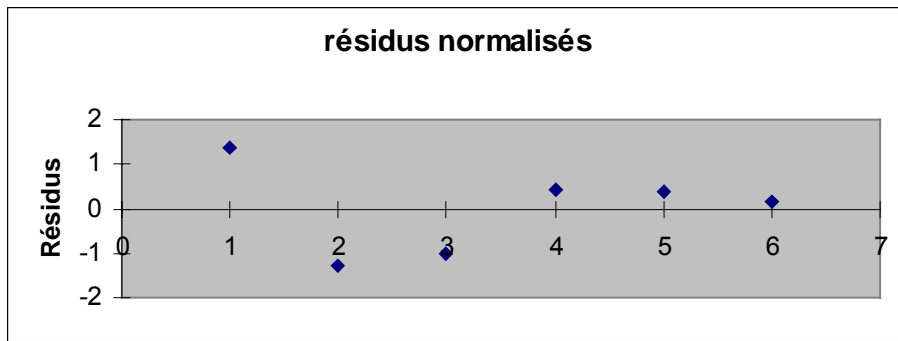
	Affichage Sonimix	Après 10 min de génération	Après 4T	Après 4T	Après 4T	Après 4T	Moyenne	Ecart type
80%	point 8 : 39	33,9	33,5	33,1	33,2	33,3	33	0,28
40%	point 4 : 20	17,0	16,5	16,4	16,9	16,5	17	0,24
0%	point 0 : 0	0,0	0,1	-0,1	-0,2	0,0	0	0,10
60%	point 6 : 29	24,6	24,6	24,7	24,9	25,1	25	0,19
20%	point 2 : 10	7,9	7,7	8,0	8,1	8,1	8	0,15
95%	point 9 : 44	37,5	37,5	37,6	37,9	37,8	38	0,16

Traitements des résultats :

Paramètres	Notation	Valeurs obtenues	Conditions
Pente	b_1 (A)	0,86	
Ordonnée	b_0 (B)	-0,37	
Ecart type résiduel de la régression	σ^2	0,27	
Coefficient de détermination de l'ajustement de la droite	$R^2 = \frac{SM}{ST}$	0,9997	$R^2 \approx 1$
Test global	$F_{\text{Observé}} = \frac{SR/p}{S^2}$	15242,0	$F_{\text{Observé}} > F_{\text{Théorique}}$ 15242,0 > 2,5815E-08
Analyse des résidus normalisés	$\epsilon_{\text{maximum}}$	1,374	$-2 < \epsilon < 2$

Observations :

- Le coefficient de détermination correspond à l'ajustement de la droite. Ce coefficient est très proche de 1, ce qui signifie que l'ajustement de la droite est satisfaisant.
- Le test global confirme l'hypothèse de linéarité dans sa globalité.
- Le résidu normalisé le plus important en valeur absolu est inférieur à 2.
- Vérification de la répartition des résidus normalisés autour de zéro.



Les résidus normalisés sont repartis de manière aléatoire autour du zéro.

Conclusion :

L'hypothèse de linéarité est confirmée.