

Note technique

Travaux financés par le ministère chargé de l'environnement

RETOUR D'EXPERIENCE SUR LES SECHEURS DES ANALYSEURS D'OXYDES D'AZOTE

Nathalie BOCQUET (LCSQA/INERIS)

SYNTHESE

Les travaux effectués par le LCSQA/INERIS depuis 2011 ont montré que l'efficacité des sècheurs échantillons des analyseurs d'oxydes d'azote (NOx) n'est pas constante sans pour autant qu'on puisse l'expliquer. Les AASQA qui procèdent au contrôle de ces sècheurs ont, elles aussi, mis en évidence des problèmes d'efficacité. En effet, l'humidité est un interférent des oxydes d'azote lorsqu'ils sont mesurés par chimiluminescence. Le but de cette note est de présenter le résultat d'un travail d'inventaire des pratiques des AASQA concernant la vérification des sècheurs, d'en faire un bilan au niveau national et de proposer une pratique commune.

Suite à cette enquête, à laquelle 80% des AASQA ont répondu, il s'avère que 41% des AASQA ne font aucune vérification (soit 11 AASQA), 15 % des AASQA font des contrôles visuels (soit 4 AASQA) et 26 % des AASQA réalisent des contrôles métrologiques (soit 7 AASQA).

Les AASQA qui réalisent des contrôles métrologiques sur les sècheurs ont mis en évidence des problèmes de fiabilité sur les sècheurs équipant les analyseurs APNA 370. Il serait bon que les AASQA possédant des APNA 370 d'Horiba contrôlent le bon fonctionnement du sècheur de leur analyseur afin d'être confiant quant à l'interférence de l'humidité sur la réponse de leur appareil.

Il est malgré tout recommandé de faire une surveillance des sècheurs de tous les analyseurs d'oxydes d'azote en allant plus loin que le contrôle visuel qui consiste à regarder sa couleur.

1. CONTEXTE

Suite à l'observation de multiples reprises de comportements anormaux de quelques analyseurs d'oxydes d'azote (NO-NOx) lors des campagnes d'inter-comparaison des moyens mobiles, l'influence du sècheur échantillon (présence ou non, efficacité de séchage variable) a été avancée comme explication.

Les travaux, commencés en 2011, avaient identifié qu'un sècheur neuf n'était pas garant systématiquement d'un séchage élevé et qu'un sècheur usagé pouvait présenter une efficacité de séchage plus importante.

Les travaux exécutés en 2012 et 2013 ont consisté à réaliser des tests afin de regarder le comportement des sècheurs en présence d'air zéro à des taux d'humidité d'environ 0%, 30%, 50% et 80% (travaux 2012) et en présence d'oxyde d'azote à ces mêmes taux d'humidité (travaux 2013).

Ces travaux ont permis de constater que l'efficacité des sècheurs n'est pas constante sans pour autant qu'on puisse l'expliquer. Les AASQA qui procèdent au contrôle de leurs sècheurs ont, elles aussi, mis en évidence des problèmes d'efficacité pouvant interférer sur le bon fonctionnement de l'appareil (appareil ne répondant plus au critère d'interférence de l'humidité).

Le but de cette note est de présenter le résultat d'un travail d'inventaire des pratiques des AASQA concernant la vérification de ces sècheurs, d'en faire un bilan au niveau national et de proposer une pratique commune.

2. INTRODUCTION

Afin d'explicitier leurs pratiques sur le contrôle des sècheurs échantillons des analyseurs de NOx, les AASQA ont été sollicitées pour répondre à un questionnaire (Annexe 1).

Sur l'ensemble des AASQA consultées, 80% ont répondu à cette enquête. Le LCSQA/INERIS tient à remercier les AASQA pour ce taux de participation, permettant ainsi d'aboutir à une synthèse représentative des pratiques françaises.

Parmi les AASQA ayant répondu, il faut noter que certaines d'entre elles sont des laboratoires de niveau 2, et par conséquent sont amenées à faire les contrôles des sècheurs de plusieurs AASQA. C'est le cas pour Atmo Grand Est qui réalise, outre les contrôles de feu Atmo Champagne Ardenne et Air Lorraine (avec lesquelles l'ASPA a fusionné), les contrôles d'Atmo Franche Comté, Scal'air et Atmo Réunion.

3. EXPLOITATION DES RESULTATS

A l'issu de la réception des réponses des AASQA, il se dégage que :

- 18 % des AASQA n'ont pas répondu soit 5 AASQA (comptabilisation hors fusion des AASQA) ;
- 41 % des AASQA ne font aucune vérification de leurs sécheurs, soit 11 AASQA ;
- 15 % des ASSQA font des contrôles visuels de leurs sécheurs, soit 4 AASQA ;
- 26 % des AASQA font des contrôles métrologiques de leurs sécheurs, soit 7 AASQA.

3.1 Cas des AASQA qui ne font pas de contrôle

Parmi les onze AASQA qui ne font aucun contrôle sur les sécheurs échantillon de leurs analyseurs, une AASQA réalise un changement systématique de sécheur après cinq années de fonctionnement. Il n'est jamais fait mention dans leur réponse de vérification du changement de couleur des sécheurs qui peut être un signe de vieillissement. Ces AASQA sont équipées d'AC32M d'Environnement SA, de 42i de TEI, de 200E d'API et d'APNA 370 d'Horiba.

3.2 Cas des AASQA qui pratiquent des contrôles systématiques

Parmi les AASQA qui réalisent des contrôles sur leurs sécheurs, on distingue deux types de contrôles :

- contrôle visuel pour la plupart des AASQA ;
- contrôle métrologique mettant en œuvre une génération d'humidité.

3.2.1 Contrôle visuel

Quatre AASQA pratiquent ce contrôle. Il s'agit essentiellement de regarder la couleur du sécheur et de changer le sécheur lors de l'apparition d'une couleur brun jaunâtre.

AASQA 1

Cette AASQA est équipée de 42i de TEI. Elle pratique un contrôle visuel sans indiquer de périodicité et change le sécheur dès l'apparition d'une coloration jaunâtre dans le sécheur (changement effectué tous les 1 à 2 ans).

AASQA 2

Cette AASQA est équipée de 42i de TEI et d'AC32M d'Environnement SA. Le contrôle visuel consiste à regarder la couleur du sécheur (changement de couleur annonçant le vieillissement), détecter d'éventuels perçages pouvant entraîner des fuites et la présence de corps étrangers comme de fines particules, rechercher la présence d'humidité en aval du sécheur (traces de condensation), vérifier l'état des capillaires.

Le changement du sécheur est réalisé si l'un des paramètres cités précédemment fait défaut. Sur les cinq analyseurs de l'AASQA, tous les sécheurs ont été changés à une fréquence de 1 à 2 ans, la coloration du sécheur ayant été le facteur déclenchant (couleur jaunâtre).

AASQA 3

Cette AASQA est équipée de 42i de TEI.

Le contrôle visuel consiste à regarder la couleur du sécheur et à vérifier l'étanchéité (fuite par frottements) tous les ans ou sur apparition du défaut « débit » sur l'appareil.

Jusqu'en 2014, les sécheurs étaient remplacés systématiquement tous les 2 ans. Cette périodicité va passer à 4 ans compte-tenu du coût des sécheurs et du peu d'amélioration visibles sur les contrôles métrologiques à la suite du changement du sécheur (répétabilité, linéarité, rendement de four).

AASQA 4

Cette AASQA est équipée d'analyseurs 42i de TEI et d'APNA 370 d'Horiba. Elle réalise un contrôle visuel lors de la maintenance annuelle sur les analyseurs 42i de TEI mais ne fait aucun contrôle sur les analyseurs APNA 370 d'Horiba.

Le contrôle visuel des 42i de TEI consiste à regarder la couleur du sécheur et le critère de changement est le couleur marron qui apparaît lors du vieillissement du sécheur.

3.2.2 Contrôle métrologique

Deux AASQA possédant un laboratoire de niveau 2 réalisent des contrôles métrologiques sur les sécheurs des analyseurs de NOx. Une de ces AASQA réalise les contrôles pour d'autres AASQA, ce qui couvre 7 AASQA au total. Les appareils contrôlés par ces 2 AASQA sont des appareils inscrits dans la liste des appareils conformes pour la mesure de la qualité de l'air, document disponible sur le site du LCSQA (mis à jour en février 2017).

AASQA 5

Cette AASQA est équipée d'analyseurs 42i de TEI et d'AC32M d'Environnement SA. Elle ne déclare pas faire les contrôles pour d'autres AASQA.

Le contrôle des sécheurs est réalisé annuellement en même temps que les contrôles réalisés en routine sur les analyseurs (linéarité, répétabilité, rendement de four). Le passage à 2 ans pour le contrôle des sécheurs est en cours. Les sécheurs sont contrôlés lors de la réception des analyseurs neufs et lors du changement de sécheur.

La méthodologie mise en œuvre consiste à alimenter l'analyseur avec 200 ppb de NO à 20% d'humidité puis à 80% d'humidité, chaque phase durant 30 minutes. L'humidité du gaz est obtenue avec un bain thermostatique et un flacon laveur. L'humidité est mesurée avec un hygromètre Vaisala HTM 333. L'influence sur la mesure doit être inférieure à 5 ppb.

AASQA 6

Cette AASQA réalise les contrôles sur les sécheurs des analyseurs suivants : 42i de TEI ; AC32M d'Environnement SA ; 200E et T200 d'API ; APNA370 d'Horiba pour son propre compte ainsi que pour 5 autres AASQA.

Les sécheurs sont contrôlés :

- avant installation initiale de l'analyseur ;
- dans l'année qui suit l'installation de l'analyseur ;
- de 1 ans à 3 ans après l'installation de l'analyseur selon la périodicité du test de métrologie de linéarité.

Le contrôle du sécheur est un test réalisé en routine comme décrit ci-après.

Les tests sont réalisés selon la norme NF EN 14211 : Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en dioxyde d'azote et monoxyde d'azote par chimiluminescence (§8.4.11 : Interférents).

Un écart de lecture ≤ 5 ppb doit être observé lorsqu'on applique une concentration zéro et une concentration d'essai de 500 ± 50 nmol/mol d'oxyde d'azote contenant 19 mmol/mol de H₂O soit environ 80% d'humidité à 20°C et 1013hPa. Le test se déroule de la façon suivante :

- Injection de gaz zéro sec dans l'analyseur, relever 1 mesurage indépendant⁽¹⁾ et 2 mesurages élémentaires⁽²⁾
- Retirer l'injection et génération de gaz zéro additionné de H₂O
- Injection de gaz zéro additionné de H₂O dans l'analyseur, relever 1 mesurage indépendant et 2 mesurages élémentaires
- Retirer l'injection et génération de 500 nmol/mol de NO
- Injection 500 nmol/mol de NO dans l'analyseur, relever 1 mesurage indépendant et 2 mesurages élémentaires
- Retirer l'injection et génération de 500 nmol/mol de NO additionné de H₂O
- Injection de 500 nmol/mol de NO additionné de H₂O, relever 1 mesurage indépendant et 2 mesurages élémentaires

L'humidité est générée par barbotage. Le taux d'humidité est contrôlé par un hygromètre (vérifié annuellement par le LIM) branché sur l'évent de la chambre de dilution.

⁽¹⁾ Mesurage moyenné sur une période égale au temps de réponse de l'analyseur

⁽²⁾ Mesurage élémentaire qui n'est pas influencé par un mesurage élémentaire précédent, obtenu en séparant deux mesurages élémentaires par au moins 4 temps de réponse

En cas de non-conformité au critère de l'interférence de l'humidité (≤ 5 nmol/mol), le sécheur est changé.

Cependant, une AASQA faisant contrôler ses appareils dans l'AASQA 6 applique un traitement spécifique sur ses analyseurs APNA 370 d'Horiba en procédant au changement annuel du sécheur à titre préventif et deux autres AASQA étudient la possibilité de mettre en place la même action préventive.

Le tableau ci-dessous regroupe les données observées lors des tests des sècheurs réalisés par l'AASQA 2 en 2014, 2015 et 2016, l'écart moyen observé étant la moyenne des écarts observés sur la mesure du NO avec et sans humidité.

	200E d'API	T200 d'API	42i de TEI	AC32M de Environnement SA	APNA 370 d'Horiba
Nombre d'analyseurs	6	11	30	16	45
Date de mise en service du plus vieil analyseur	2008	2011	2006	2003	2009
Ecart-moyen observé avant changement de sècheur en ppb	-1,4 ± 1,8	1,9 ± 1,8	-2,5 ± 1,9	0,3 ± 2,1	-4,5 ± 4,3
Changement de sècheur	Aucun	Aucun	3 ⁽¹⁾	Aucun	15 ⁽²⁾
Ecart-moyen observé après changement de sècheur	Sans objet	Sans objet	-2 ± 1,6	Sans objet	-2,4 ± 2,8

⁽¹⁾ : 3 appareils 42i de TEI ont été jugés non conformes :

- Un des appareils, âgé de 1 an, avait une fuite ;
- Les deux autres appareils étaient âgés respectivement de 8 ans et 10 ans.

⁽²⁾ : 15 appareils APNA 370 d'Horiba ont été jugés non conformes, l'âge des analyseurs concernés est donné dans le tableau ci-dessous :

Age de l'appareil	Nombre d'appareils concernés
Moins de 1 an	1
1 an	4
2 ans	1
3 ans	1
4 ans	5
7 ans	3

Les résultats observés sur les APNA 370 d'Horiba peuvent expliquer le changement annuel systématique du sècheur mis en place par une AASQA et envisagée par deux autres.

Les deux laboratoires niveau 2 qui réalisent les tests sur les sécheurs ont des modes opératoires quasi similaires : le premier faisant des tests à 20% et 80% d'humidité alors que le second fait des tests à 0% et 80% d'humidité. Ils utilisent tous deux des flacons laveurs et procèdent par barbotage de l'air dans de l'eau afin d'humidifier l'oxyde d'azote. Ils mesurent le taux d'humidité dans la cellule de mélange (mélange de l'air humide et de l'oxyde d'azote) avec un hygromètre. Ils vérifient la réponse de l'analyseur avec et sans humidité. Tous deux appliquent le même critère qui est celui de la norme NF EN 14211 pour l'interférence de l'eau : écart de lecture ≤ 5 ppb en NO pour 80% d'humidité.

Le mode opératoire du LCSQA/INERIS pour le contrôle des sécheurs des analyseurs d'oxydes d'azote est identique à celui décrit page 5 et mis en application par l'AASQA 6. Il est décrit dans la norme NF EN 14211 (§8.4.11 : Interférents) : 0 nmol/mol de NO puis 500 nmol/mol de NO avec une teneur en humidité de 0% puis de 80%. Le LCSQA/INERIS utilise un générateur d'humidité Hovocal digital 411 équipé d'un système d'alimentation en eau à très bas débit Hovocal 421SP. Celui-ci est équipé de seringues qui alimentent l'évaporateur à tour de rôle à un débit constant ce qui favorise une évaporation ininterrompue. Le gaz humide est introduit dans un réacteur sur lequel sont reliés les analyseurs et les différents capteurs permettant de suivre les paramètres ambiant (température, pression, humidité).

4. CONCLUSION

Peu d'AASQA (26%) vérifient la conformité du sécheur des analyseurs d'oxydes d'azote.

Parmi l'ensemble des informations collectées au cours de cette enquête, le détail des données fournies par l'une des deux AASQA qui réalise des tests sur les sécheurs permet d'identifier des problèmes récurrents observés principalement avec un analyseur : l'APNA 370 d'Horiba. Ces problèmes de fiabilité ont amené une AASQA à réaliser des changements annuels de sécheurs de façon préventive, sans attendre les contrôles métrologiques qui eux, peuvent être plus espacés, et d'autres AASQA à réfléchir à l'adoption de cette mesure.

Il serait bon que les AASQA possédant des APNA 370 d'Horiba contrôlent le bon fonctionnement du sécheur de leur analyseur, au moins annuellement, afin d'être confiant quant à l'interférence de l'humidité sur la réponse de leur appareil.

Il est malgré tout vivement recommandé de faire une surveillance des sécheurs de tous les analyseurs d'oxydes d'azote en allant plus loin que le contrôle visuel qui consiste à regarder sa couleur.

ANNEXE 1

Questionnaire sur le suivi des sécheurs des analyseurs de NOx

Nom AASQA	
Personne qui remplit le questionnaire	
Date	

Merci de faire autant de colonnes que d'analyseurs en votre possession =>

...

	Marque analyseur 1 Série Date d'achat ou mise en service	Marque analyseur 2 Série Date d'achat ou mise en service	...
Quels sont les analyseurs concernés par ce contrôle ? Marque, Série			
Contrôlez vous le sécheur installé dans cet analyseur (oui / non) ? Si oui, merci de remplir les lignes suivantes			
Quelle est la périodicité de ce contrôle ? Même période que pour les contrôles métrologiques ? Si oui, indiquez la			
Contrôlez-vous les sécheurs lorsqu'ils sont neufs ? A réception des analyseurs ? Du sécheur en cas de changement ?			
Ce type de contrôle est-il intégré à la liste des tests réalisés en routine sur les analyseurs (linéarité, répétabilité, rendement de four) ?			
Quels sont critères mis en place pour déclencher la procédure de contrôle des sécheurs ? Ex : changement annuel par défaut, test réalisé en labo...			
Quelle est la méthode utilisée pour contrôler le sécheur ?			
De quelle manière est générée l'humidité en entrée de sécheur ? Générateur spécifique, bain thermostatique + ampoule contenant de l'eau...			

Comment est mesurée l'humidité en sortie de sécheur ? Type d'hygromètre, marque, série, etc...			
Quelle est la durée du contrôle de l'efficacité du sécheur ?			
Quels sont les taux d'humidité générée pour le contrôle ?			
De quelle manière sont enregistrées les données ? Mémoire propre à l'hygromètre ?			
Quelle est la périodicité de raccordement des hygromètres servant au contrôle ?			
Où sont raccordés les hygromètres ?			
A quelle température les hygromètres sont-ils raccordés ?			
A quelle température ont lieu les contrôles des sécheurs ?			
Quels sont les critères mis en place pour déclencher le changement du sécheur après contrôle ?			