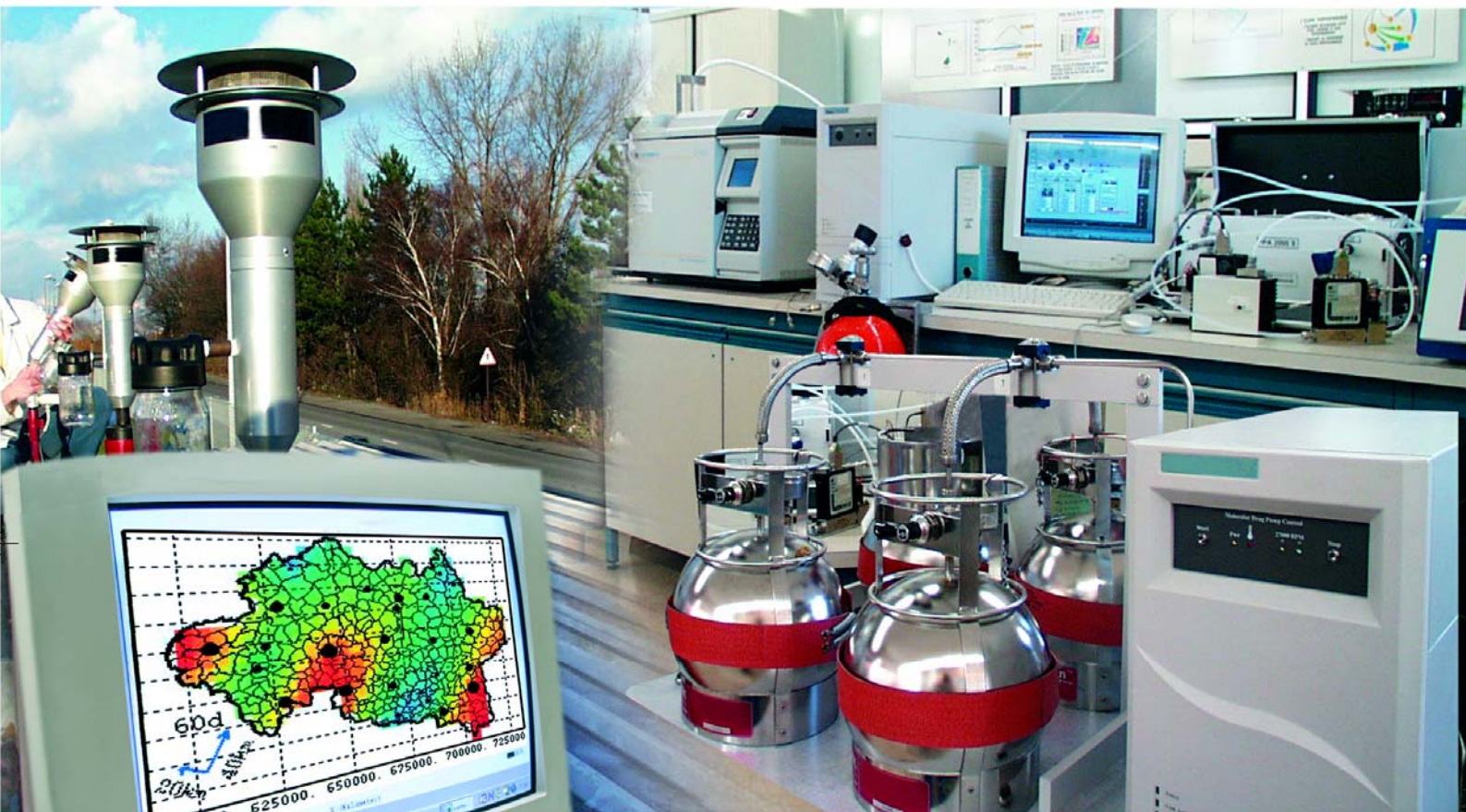




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Métrie – Etude de performance des appareils
automatiques de mesure

**Variation des caractéristiques de performance des
analyseurs en fonction de la concentration (2/2)**

Décembre 2007

Programme 2007

N. BOCQUET, G. AYZOZ et C. RAVENTOS





PREAMBULE

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

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques du Ministère de l'Ecologie, du Développement et de l'Aménagement durables sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique aux AASQA.

L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.



Variation des caractéristiques de performance des analyseurs en fonction de la concentration (2/2)

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Métrologie – Etude de performance des appareils automatiques de mesure

Programme financé par la
Direction des Préventions des Pollutions et des Risques (DPPR)

2007

N. BOCQUET, G. AYMOZ et C. RAVENTOS

Ce document comporte 40 pages (hors couverture et annexes).



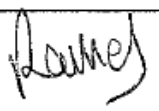
	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	G. AYMOZ	J. POULLEAU	M. RAMEL
Qualité	Ingénieurs Direction des Risques Chroniques	Responsable Unité Qualité de l'air Direction des Risques Chroniques	Responsable LCSQA/INERIS Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIERES

RÉSUMÉ	5
REMERCIEMENTS	7
1. INTRODUCTION	9
2. ESSAIS REALISES ET RESULTATS	11
2.1 Analyseurs testés.....	11
2.2 Essais réalisés	12
2.2.1 Temps de réponse.....	12
2.2.2 Ecart de linéarité.....	12
2.2.2.1 Conditions opératoires	14
2.2.2.2 Résultats	14
2.2.3 Répétabilité.....	15
2.2.3.1 Conditions opératoires	15
2.2.3.2 Résultats	16
2.2.4 Dérive à court terme	17
2.2.4.1 Conditions opératoires	18
2.2.4.2 Résultats	18
2.2.5 Influence de la tension.....	20
2.2.5.1 Conditions opératoires	21
2.2.5.2 Résultats	21
2.2.6 Coefficient de sensibilité à la température de l'air environnant.....	24
2.2.6.1 Conditions opératoires	25
2.2.6.2 Résultats	25
2.2.7 Influence des interférents : toluene.....	28
2.2.7.1 Conditions opératoires	30
2.2.7.2 Résultats	30
2.2.8 Influence de l'humidité	32
2.2.8.1 Conditions opératoires	35
2.2.8.2 Résultats	35
3. CONCLUSION	38
4. LISTE DES ANNEXES	40

RESUME

Les procédures normatives d'évaluation des caractéristiques des analyseurs de gaz utilisés pour la surveillance réglementaire de la qualité de l'air prévoient d'effectuer les tests à deux niveaux de concentration en déterminant (excepté le test de linéarité) : à zéro et en un point en sensibilité, et dans le cas de la détermination de l'influence des interférents, à une concentration en interférent.

Or les budgets d'incertitude doivent être établis pour des niveaux de concentration en déterminant et en interférents ou encore pour des niveaux de facteur d'influence qui ne sont pas forcément ceux appliqués lors de l'évaluation.

L'objectif de cette étude consiste à déterminer si les caractéristiques de performance d'un analyseur peuvent être extrapolées lors de l'établissement d'un budget d'incertitudes à des niveaux de concentration en déterminant, en interférents, ainsi que des niveaux de facteur d'influence différents de ceux appliqués lors de l'évaluation de l'appareil, et éventuellement de proposer des règles d'extrapolation.

4 analyseurs d'ozone ont été testés, deux O341M de la marque environnement SA, et deux O349C de marque Thermo Environmental. Les essais montrent que la plupart des caractéristiques de performance d'un analyseur ne peuvent pas être extrapolées à des niveaux de concentration en déterminant, en interférent, ou encore à des niveaux de facteur d'influence différents.

Il apparaît en effet que les facteurs de sensibilité, à savoir les ratios entre l'écart observé en concentration et la variation en mesurande du facteur d'influence testé, ne sont pas invariants.

Nous avons également observé que :

- Les résultats des tests de dérive étaient soumis à l'influence d'un paramètre indéterminé qu'il conviendra d'identifier, même si cette influence est faible et ne remet pas en cause la conformité des analyseurs vis-à-vis de cet essai.
- L'influence de la température mise en évidence nécessiterait d'être mieux connue dans la plage des températures usuellement rencontrées dans une station de mesure,
- L'influence de l'humidité augmente de manière plus importante vers les fortes humidités.

Cette étude, qui à notre connaissance n'a encore jamais été réalisée, a permis de mettre en évidence des comportements non linéaires des appareils en fonction des concentrations et des facteurs d'influence. Cela peut éventuellement avoir deux conséquences :

D'abord, et afin d'affiner notre connaissance de ces comportements, des modifications appropriées pourront être apportées au protocole d'essais lors du second volet de l'étude de ces analyseurs en 2009.

Ensuite, il convient de rappeler qu'afin d'optimiser le nombre d'essais réalisés, les tests ont été couplés avec ceux de l'étude de l'évolution dans le temps des performances des analyseurs. Les résultats, relativement inattendus, montrent qu'il pourrait être judicieux de réaliser certains des tests d'évaluation sur des appareils neufs, afin de vérifier si les écarts observés sont dus au vieillissement des appareils ou si certains paramètres fixés dans la procédure d'évaluation méritent d'être adaptés.

REMERCIEMENTS

Le LCSQA remercie Atmo Champagne-Ardennes, ORAMIP et AIRAPS pour la mise à disposition du LCSQA des 4 analyseurs étudiés.

1. INTRODUCTION

Cadre général de l'étude

L'objectif général de cette étude est de poursuivre les travaux relatifs à l'évaluation des instruments de mesure de polluants atmosphériques, afin de permettre aux utilisateurs d'analyseurs automatiques de disposer des éléments nécessaires pour assurer et optimiser la qualité des mesures, et de s'assurer que les appareils répondent aux exigences des Directives en matière d'incertitude au niveau de la valeur limite.

Plus particulièrement, cette étude a pour but de documenter les variations des caractéristiques de performance des analyseurs en fonction de la concentration en déterminant, et à l'évolution dans le temps des performances des analyseurs. Ces deux objectifs sont décrits ci-dessous :

- Variation des caractéristiques de performance des analyseurs en fonction de la concentration et du niveau des facteurs d'influence

Les procédures normatives d'évaluation des analyseurs prévoient d'effectuer les tests à deux niveaux de concentration en déterminant (excepté le test de linéarité) : à zéro et en un point en sensibilité, et dans le cas de la détermination de l'influence des interférents, à une concentration en interférent.

Or les budgets d'incertitude doivent être établis pour des niveaux de concentration en déterminant, en interférents ou en niveaux de facteur d'influence qui ne sont pas forcément ceux appliqués lors de l'évaluation.

L'objectif de ce premier volet consiste à déterminer si les caractéristiques de performance d'un analyseur peuvent être extrapolées lors de l'établissement d'un budget d'incertitudes à des niveaux de concentration en mesurande et en interférents différents de ceux appliqués lors de l'évaluation de l'appareil, et éventuellement de proposer des règles d'extrapolation.

- Evolution dans le temps des performances des analyseurs

Les évaluations d'analyseurs effectuées dans le cadre des travaux du LCSQA ont montré que certaines caractéristiques de performance des analyseurs ont un impact significatif sur la justesse de la mesure et sur l'incertitude associée aux résultats de mesurage. C'est le cas de la sensibilité aux paramètres d'influence (en particulier température ambiante et interférents).

Or, comme présenté lors du séminaire du 13 octobre 2005 dans le cadre de l'étude "harmonisation des contrôles des analyseurs", compte tenu des moyens nécessaires pour mettre en œuvre ces tests, ceux-ci ne sont pas réalisables à un coût acceptable, par les AASQA (ou pas de façon régulière).

Ils sont déterminés lors de la mise en œuvre d'essais d'approbation de type, mais il conviendrait de vérifier que ces caractéristiques ne se dégradent pas dans le temps, risquant de conduire à des erreurs de mesure et à une augmentation de l'incertitude au-delà du seuil admissible.

L'objectif du second volet de cette étude est de réaliser un suivi dans le temps de ces caractéristiques sur des analyseurs fonctionnant en station, afin d'évaluer les dérives des coefficients de sensibilité et leur impact sur les écarts et sur l'incertitude de mesure. En pratique, des analyseurs utilisés en routine par les AASQA sont testés à deux ans d'intervalle, et l'évolution des caractéristiques de performance est interprétée au terme des 2 phases de tests. Ces résultats permettront, également, de définir si ces paramètres peuvent constituer des indicateurs de renouvellement des appareils.

Organisation des essais

Les deux études seront réalisées sur des analyseurs d'O₃ et de NO_x. Les essais ont été organisés comme suit :

Variation des caractéristiques de performance des analyseurs en fonction de la concentration :

- essais sur 4 analyseurs d'ozone en 2007,
- essais sur 4 analyseurs de NO_x en 2008.

Evolution dans le temps des performances des analyseurs :

- essais sur 4 analyseurs d'ozone en 2007 (1^{ère} phase) et 2009 (2^{nde} phase),
- essais sur 4 analyseurs de NO_x en 2008 (1^{ère} phase) et 2010 (2^{nde} phase).

Afin d'optimiser le nombre d'essais réalisés, les résultats du volet variation des caractéristiques de performance seront utilisés pour le volet d'étude de l'évolution dans le temps des performances des analyseurs en temps que résultats de la première phase.

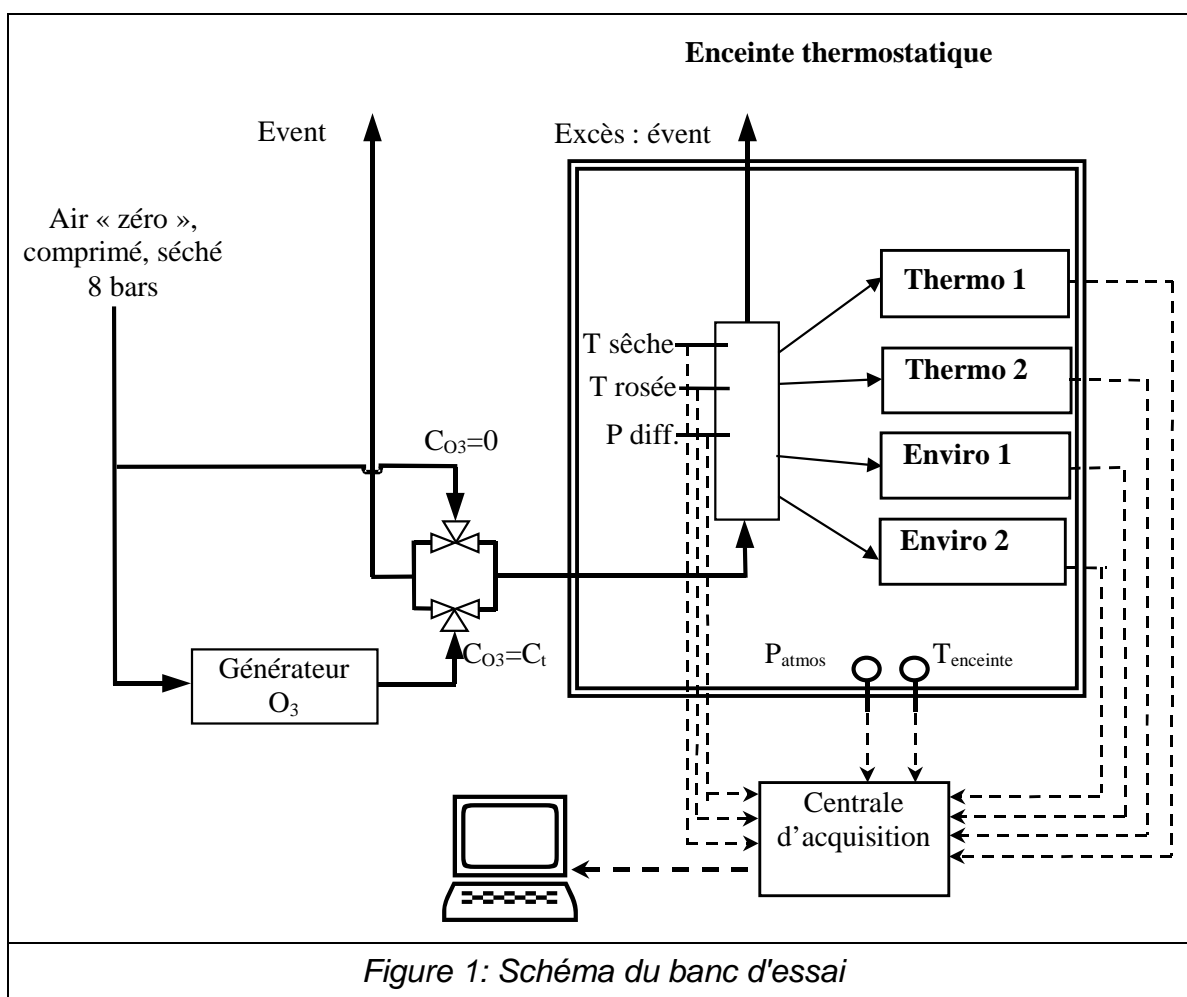
Présentation des résultats

Dans ce rapport, les essais réalisés en 2007 sur les analyseurs d'ozone sont décrits et interprétés dans le cadre du volet d'étude de variation des caractéristiques de performance des analyseurs en fonction de la concentration pour analyseurs d'ozone.

Les résultats de l'étude de l'évolution dans le temps des performances des analyseurs d'O₃ seront présentés à l'issue de la seconde phase de tests, prévue en 2009.

2. ESSAIS REALISES ET RESULTATS

Les travaux proposés consistent à déterminer si les caractéristiques de performance d'un analyseur peuvent être extrapolées lors de l'établissement d'un budget d'incertitudes à des niveaux de concentration en déterminant, en interférents et à des niveaux de facteurs d'influence différents de ceux appliqués lors de l'évaluation de l'appareil, et de proposer des règles d'extrapolation s'il y a lieu. Ce type de test n'a pas lieu d'être pour les essais de temps de réponse et de linéarité, mais une vérification à tout de même été effectuée. Les essais réalisés pour les autres paramètres sont basés sur les essais en laboratoire conduits selon la norme NF EN 14625, et complétés par des essais à des concentrations en déterminant ou interférents ou de facteurs d'influence intermédiaires permettant d'apprécier la linéarité du comportement de l'appareil (ou l'invariance du coefficient de sensibilité). Les essais réalisés sont décrits point par point ci-dessous. La Figure 1 représente le schéma du banc d'essai sans les matériels nécessaires aux essais d'interférence.



2.1 ANALYSEURS TESTES

Les tests ont été réalisés sur quatre analyseurs d'ozone:

- Deux analyseurs type O341M de Environnement SA,
- Deux analyseurs type O349C de Thermo Environmental.

Ces deux types d'analyseurs sont les plus représentatifs du parc d'analyseurs d'ozone des AASQA. Ils fonctionnent habituellement en continu dans des stations de surveillance. Il ont été mis à disposition du LCSQA par Atmo Champagne-Ardennes, ORAMIP et AIRAPS.

Pour chaque analyseur, la gamme 0-500 ppb a été choisie mais le calibrage a été réalisé à 200 ppb (équivalent à 80% de la gamme 0-250 ppb qui est la gamme de référence).

Le fabricant, le type ainsi que l'année de mise en service de chaque analyseur sont regroupés dans le Tableau 1. Dans ce tableau se trouve la désignation de chaque analyseur qui figurera dans les tableaux de résultats.

Fabricant	Type	Année de mise en service	Désignation pour les résultats
Environnement SA	O341M	1999	Enviro 1
		1992	Enviro 2
Thermo Environmental	O349C	1996	Thermo 1
		1997	Thermo 2

Tableau 1: Caractéristiques des analyseurs étudiés

2.2 ESSAIS REALISES

2.2.1 TEMPS DE REPONSE

Le temps de réponse de l'analyseur ne peut, par définition, pas être sensible à la concentration. Toutefois, les définitions des mesurages élémentaire et indépendant, nécessaires par la suite, sont liées au temps de réponse des analyseurs. Le temps de réponse des analyseurs a donc été déterminé conformément à la norme NF EN 14625, au débit nominal de prélèvement spécifié par le fabricant.

Les résultats, non discutés ici, montrent que le temps de réponse pour les 4 analyseurs est inférieur à 60s. Pour des raisons pratiques, un mesurage élémentaire a donc été fixé pour l'ensemble des appareils comme la moyenne des acquisitions sur 60s.

2.2.2 ECART DE LINEARITE

Le test vise précisément à déterminer les écarts de linéarité de l'analyseur à différents niveaux de concentration. La linéarité a ici été vérifiée afin de s'assurer du bon fonctionnement des appareils testés. Pour chaque concentration (notamment zéro), au moins cinq lectures indépendantes sont effectuées. Les concentrations sont appliquées dans l'ordre suivant : 170, 70, 0, 110 et 435 ppb. Le calcul de la fonction de régression linéaire et des résidus est réalisé comme décrit ci-dessous.

Etablissement de la droite de régression

Une fonction de régression linéaire sous la forme $Y_i = A + B \times c_i$ est établie à l'aide du calcul de la fonction $Y_i = a + B \times (c_i - \bar{c})$, .

Pour le calcul de la régression, toutes mesures, y compris le zéro sont pris en considération. Le nombre total de mesures n est égal au nombre de niveaux de concentration p multiplié par le nombre de répétitions m à chaque niveau de concentration (au moins 5).

Le coefficient « a » est obtenu comme suit : $a = \sum_{i=1}^n Y_i / n$

où Y_i : valeurs mesurées lors des m répétitions à chacun des p niveaux de concentration

n : nombre total de mesures

Le coefficient B est obtenu comme suit : $B = \left(\sum_{i=1}^n Y_i (c_i - \bar{c}) \right) / \sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2$

où c_i : concentrations générées lors des m répétitions à chacun des p niveaux de concentration

\bar{c} : concentration moyenne générée calculée comme suit : $\bar{c} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n c_i$

La fonction $Y_i = a + B(c_i - \bar{c})$ est convertie en $Y_i = A + B \times c_i$ à l'aide du calcul de A :

$$A = a - B \times \bar{c}$$

Calcul des résidus de moyennes pour $c_i \neq 0$

Les résidus de moyenne de chaque concentration d'essai (excepté au niveau zéro) sont calculés comme suit :

Calcul de la valeur moyenne \bar{Y}_j au niveau de concentration c_j :

$$\bar{Y}_j = \sum_{k=1}^m Y_{k,j} / m \quad \text{en ppb}$$

où $Y_{k,j}$: $k^{\text{ième}}$ valeur mesurée au niveau de concentration c_j

m : nombre de répétitions de mesures au niveau de concentration c_j

Calcul du résidu de chaque moyenne dc_j à chaque niveau de concentration c_j (excepté au point zéro) :

$$dc_j = \bar{Y}_j - (A + B \times c_j) \quad \text{en ppb}$$

Calcul de la valeur relative du résidu $(dr)_{c_j}$ à chaque niveau de concentration c_j :

$$(dr)_{c_j} = \frac{dc_j}{\bar{Y}_j} \times 100 \quad \text{en \% du niveau de concentration}$$

La plus grande valeur de résidu relatif est donnée comme résultat de l'essai, et est prise en compte lors de l'établissement du budget d'incertitude.

Calcul du résidu au niveau zéro

Le résidu correspond à la différence entre la valeur moyenne mesurée \bar{Y}_0 et la concentration générée ($c_j=c_0$), soit $\bar{Y}_0 - c_0$.

2.2.2.1 CONDITIONS OPERATOIRES

L'essai s'est déroulé selon les conditions opératoires décrites dans le Tableau 2.

Paramètres d'essai	Valeurs
Concentrations du gaz d'essai	170, 70, 0, 110 et 435 ppb
Nombre d'essais	1
Nombre de mesurages par concentration d'essai	5 mesurages indépendants
Fréquence d'acquisition	Toutes les 10 s

Tableau 2: Conditions opératoires pour la détermination de la linéarité

2.2.2.2 RESULTATS

Les résultats sont résumés dans le Tableau 3 et le Tableau 4. Le détail des résultats est présenté en annexe B. Les 4 analyseurs répondent aux critères de performance donnés par la norme pour la répétabilité.

Pour les 4 analyseurs, le résidu maximal (en valeur relative) a été obtenu pour la concentration en ozone de 70 ppb.

	Thermo 1	Thermo 2	Critère de performance
Résidu maximal	0,98	1,06	≤4% de la valeur mesurée
Résidu au zéro	0,41	0,29	≤5 ppb
Conformité	O	O	

Tableau 3: Résultat de l'écart de linéarité pour les analyseurs Thermo 1 et Thermo 2

	Enviro 1	Enviro 2	Critère de performance
Résidu maximal	1,01	1,13	≤4% de la valeur mesurée
Résidu au zéro	0,55	0,39	≤5 ppb
Conformité	O	O	

Tableau 4: Résultat de l'écart de linéarité pour les analyseurs Enviro 1 et Enviro 2

2.2.3 REPETABILITE

La norme spécifie de réaliser le test de répétabilité au niveau zéro et à une concentration en ozone de l'ordre du seuil d'alerte horaire. Afin d'évaluer la variation de la répétabilité en fonction de la concentration, ce test a finalement été réalisé aux 5 concentrations d'ozone suivantes:

- 0 ppb
- 70 ppb
- 110 ppb
- 170 ppb
- 435 ppb

Un mesurage indépendant suivi de 19 mesurages élémentaires sont effectués à un niveau de concentration en ozone c_j ($j=0$ à p ; $p=2$).

A partir de ces mesurages, l'écart-type de répétabilité (s_j) à chaque niveau de concentration c_j est calculé comme suit :

$$s_{r,j} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^m (Y_{k,j} - \bar{Y}_j)^2}{m-1}}$$

où

$s_{r,j}$ est l'écart-type de répétabilité au niveau de concentration c_j (ppb) ;

$Y_{k,j}$ est le $k^{\text{ième}}$ mesurage au niveau de concentration c_j (ppb) ;

\bar{Y}_j est la moyenne des 20 mesurages au niveau de concentration c_j (ppb) ;

m est le nombre de mesurages, $m = 20$.

La répétabilité r_j au niveau de concentration c_j est calculée comme suit :

$$r_j = t_{m-1,0.975} \times S_{r,j}$$

où

$t_{m-1,0.975}$ est le facteur bilatéral de Student t à un niveau de confiance de 95%, avec $m-1$ degrés de liberté (pour $m = 20$, $t_{m-1,0.975} = 2,09$) ;

$s_{r,j}$ est l'écart-type de répétabilité au niveau de concentration c_j (ppb).

2.2.3.1 CONDITIONS OPERATOIRES

L'essai s'est déroulé selon les conditions opératoires décrites dans le Tableau 5.

Paramètres d'essai	Valeurs
Concentrations du gaz d'essai	0, 70, 110, 170 et 435 ppb
Nombre d'essais	1 par concentration
Nombre de mesurage par essai	1 mesurage indépendant ¹ + 19 mesurages individuels ²
Fréquence d'acquisition	Toutes les 10 s

Tableau 5: Conditions opératoires pour la détermination de la répétabilité

¹ Mesurage indépendant : mesurage élémentaire qui n'est pas influencé par un mesurage précédent, obtenu en séparant deux mesurages élémentaires par au moins quatre temps de réponse.

² Mesurage élémentaire : mesurage intégré sur une période de temps égale au temps de réponse de l'analyseur.

2.2.3.2 RESULTATS

Les résultats sont donnés dans le Tableau 6 et le Tableau 7. Les 4 analyseurs répondent au critère de performance donné par la norme pour la répétabilité.

	Thermo 1	Thermo 2	Critère de performance
Ecart type de répétabilité au zéro, en ppb	0,173	0,142	≤1 ppb
<i>Ecart type de répétabilité à 70, en ppb</i>	<i>0.199</i>	<i>0.220</i>	
<i>Ecart type de répétabilité à 110 ppb, en ppb</i>	<i>0.128</i>	<i>0.176</i>	
Ecart type de répétabilité à 170 ppb, en ppb	0,506	0,415	≤3 ppb
<i>Ecart type de répétabilité à 435 ppb, en ppb</i>	<i>0.388</i>	<i>0.387</i>	
Conformité	O	O	

Tableau 6: Résultats de l'essai de répétabilité des analyseurs

Thermo 1 et Thermo 2

	Enviro 1	Enviro 2	Critère de performance
Ecart type de répétabilité au zéro, en ppb	0,060	0,246	≤1 ppb
<i>Ecart type de répétabilité à 70, en ppb</i>	<i>0.084</i>	<i>0.360</i>	
<i>Ecart type de répétabilité à 110 ppb, en ppb</i>	<i>0.231</i>	<i>0.299</i>	
Ecart type de répétabilité à 170 ppb, en ppb	0,539	0,669	≤3 ppb
<i>Ecart type de répétabilité à 435 ppb, en ppb</i>	<i>0.233</i>	<i>0.377</i>	
Conformité	O	O	

Tableau 7: Résultats de l'essai de répétabilité des analyseurs

Enviro 1 et Enviro 2

Pour plus de lisibilité, l'évolution de l'écart type de répétabilité en fonction de la concentration en ozone est donnée sur la **Figure 2**. L'écart type de répétabilité ne varie pas proportionnellement en fonction de la concentration en ozone. Il apparaît donc qu'il n'est pas possible de déterminer une règle d'extrapolation. Toutefois, les variations de répétabilité restent dans une gamme de valeurs très faible et satisfaisante. De plus, les variations très similaires pour les 4 analyseurs à chaque

palier de concentration suggèrent que les variations en fonction de la concentration soient possiblement liées à une évolution des conditions environnementales ou à la stabilité de la concentration en ozone du gaz injecté.

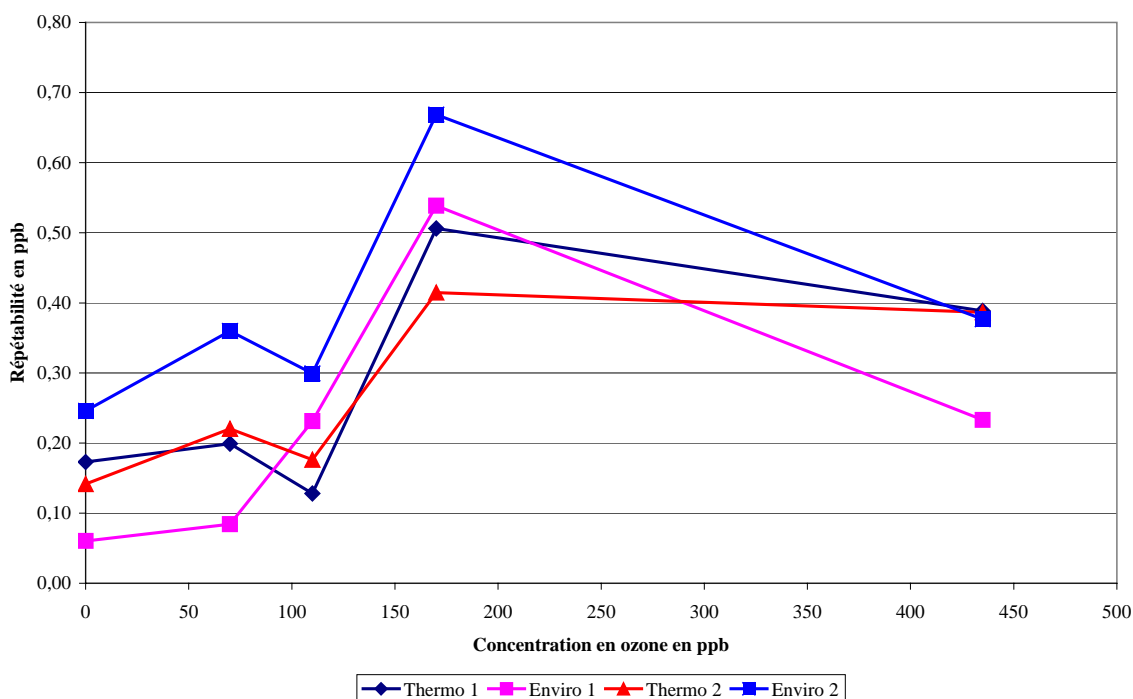


Figure 2: Evolution de l'écart type de répétabilité en fonction de la concentration en ozone

2.2.4 DERIVE A COURT TERME

La norme spécifie que l'essai de dérive à court terme a lieu sur 12 heures et pour 2 concentrations: 0 et 1 point d'échelle correspondant à environ 80% de la valeur maximale de l'étendue de mesure certifiée. Afin d'évaluer l'évolution de la dérive en fonction de la concentration, l'essai de dérive a été réalisé aux concentrations suivantes:

- 220 ppb
- 85 ppb
- 0 ppb
- 125 ppb
- 435 ppb

Un mesurage indépendant suivi de 9 mesurages élémentaires sont effectués à différentes concentrations. Pour chaque concentration, la moyenne est calculée à partir de ces 10 mesurages.

L'analyseur doit continuer de fonctionner dans les conditions de laboratoire en analysant l'air ambiant. Au bout de 12 heures les gaz en zéro et en concentration sont introduits dans l'analyseur (dans le même ordre que précédemment). Un mesurage indépendant suivi de 9 mesurages élémentaires sont à nouveau effectués, pour chaque concentration. Les moyennes au zéro et en concentration sont calculées.

Les dérives à court terme au zéro et en concentration sont calculées comme suit :

$$D_{s,z} = (\overline{Y_{z,2}} - \overline{Y_{z,1}})$$

où

$D_{s,z}$ est la dérive au zéro sur 12 heures (ppb) ;

$\overline{Y_{z,1}}$ est la moyenne des mesures avec le gaz de zéro avant la période de dérive (ppb) ;

$\overline{Y_{z,2}}$ est la moyenne des mesures avec le gaz de zéro à la fin de la période de dérive (12 heures) (ppb).

$$D_{s,s} = (\overline{Y_{s,2}} - \overline{Y_{s,1}}) - D_{s,z}$$

où

$D_{s,s}$ est la dérive en concentration sur 12 heures (ppb) ;

$\overline{Y_{s,1}}$ est la moyenne des mesurages en concentration avant la période de dérive (ppb) ;

$\overline{Y_{s,2}}$ est la moyenne des mesurages en concentration à la fin de la période de dérive (12 heures) (ppb).

2.2.4.1 CONDITIONS OPERATOIRES

L'essai s'est déroulé selon les conditions opératoires décrites dans le Tableau 8.

Paramètres d'essai	Valeurs
Période de dérive	Durée : 12 h
Concentration du gaz d'essai	220, 85, 0, 125 et 435 ppb
Nombre de mesurages au temps 0 à 12h et à 60h pour chaque concentration	1 mesurage indépendant + 19 mesurages élémentaires
Fréquence d'acquisition	Toutes les 10 s

Tableau 8: Conditions opératoires pour la détermination de la dérive

2.2.4.2 RESULTATS

Les résultats des essais de dérive sur 12 heures sont résumés dans le Tableau 9 et le Tableau 10. Le détail des résultats est présenté en annexe C. Les résultats des tests qui ne figurent pas dans la norme sont en italique dans les tableaux de résultat.

Concentrations	Thermo 1	Thermo 2	Critère de performance
Zéro	0,223	0,034	≤2 ppb sur 12h
220	-1,204	0,000	≤6 ppb sur 12h
85	-0,363	0	
125	-0,845	-1,154	
435	-2,729	-2,900	
Conformité	O	O	

Tableau 9: Résultats de l'essai de dérive sur 12 heures des analyseurs Thermo 1 et Thermo 2

Concentrations	Enviro 1	Enviro 2	Critère de performance
Zéro	-0,148	-0,231	≤2 ppb sur 12h
220	0,000	0,000	≤6 ppb sur 12h
85	0,000	0,000	
125	-1,154	-1,042	
435	-2,900	-2,394	
Conformité	O	O	

Tableau 10: Résultats de l'essai de dérive sur 12 heures des analyseurs Enviro 1 et Enviro 2

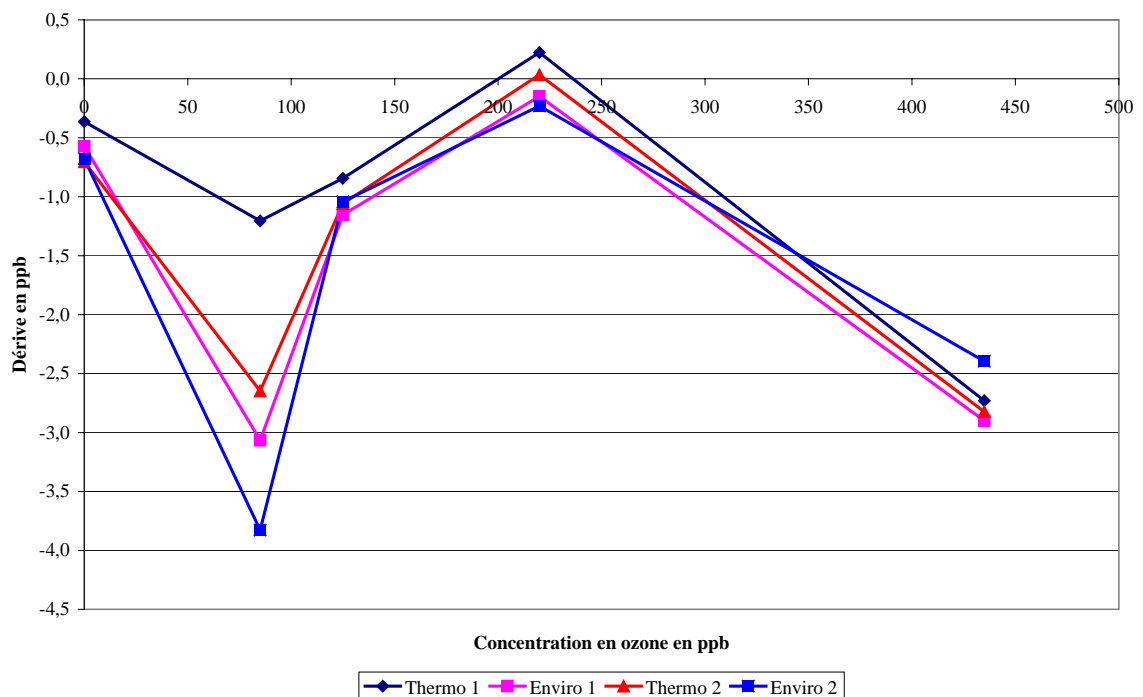


Figure 3 : dérive sur 12 heures des 4 analyseurs

L'étude de la dérive à court terme selon la norme (concentration en ozone égale à 0 ppb et 220 ppb) donne les 4 analyseurs conformes au critère de performance sur 12 heures. Les essais supplémentaires réalisés à d'autres concentrations que celles préconisées par la norme font apparaître les 4 analyseurs comme conformes au critère de performance.

La Figure 3 représente la dérive des 4 analyseurs en fonction de la concentration en ozone au bout de 12 heures. Bien que le critère de performance soit correct pour la concentration de 435 ppb d'ozone, l'augmentation de la dérive à une valeur quasiment identique (-2.7 ppb en moyenne) pour les 4 analyseurs. La covariation observée pour l'ensemble des analyseurs aux différentes concentrations pose la question de l'influence d'un autre paramètre.

Pendant les 12h séparant les injections de gaz en zéro et en concentrations, la norme prévoit que l'analyseur fonctionne en analysant l'air ambiant du laboratoire. Le gaz analysé est donc non contrôlé, notamment en humidité et composition (ozone et interférents). Il est tout à fait possible que l'un (ou une combinaison) de ces paramètres soit à l'origine du comportement observé. L'incertitude individuelle due à la dérive pourrait donc ne pas être liée uniquement à la dérive de l'appareil, et donc être surestimée. Une confirmation de ces résultats est nécessaire. Le cas échéant, la sensibilité à la dérive pourrait être isolée en contrôlant le gaz injecté durant la totalité de l'essai de dérive, ce qui pourrait au final réduire l'incertitude attribuée à ce paramètre.

2.2.5 INFLUENCE DE LA TENSION

Dans la norme EN 14625, le critère de performance pour la sensibilité à la tension est de 0.3 ppb par volt quand il est déterminé aux deux extrémités de la plage de tension spécifiée, à la concentration de zéro et à une concentration de l'ordre de 220 ppb.

Dans cette étude, la sensibilité à la tension a été déterminée, pour plusieurs concentrations et à plusieurs tensions répertoriées dans le Tableau 11. Le coefficient de sensibilité a été calculé par rapport à la tension nominale (230V) pour chaque tension testée ainsi par rapport à la différence des tensions extrêmes. Les résultats des tests qui ne figurent pas dans la norme sont en italique dans les tableaux de résultats.

Un mesurage indépendant suivi de deux mesurages élémentaires ont été effectués pour chaque tension et pour chaque concentration.

L'influence de la tension est calculée comme suit :

$$b_v = \frac{(\overline{Y_{V_{\max}}} - \overline{Y_{V_{\min}}})}{(V_{\max} - V_{\min})}$$

où

b_v est l'influence de la tension (ppb/V) ;

$\overline{Y_{V_{\max}}}$ est la lecture moyenne de concentration des mesurages à la tension V_{\max} (ppb) ;

$\overline{Y_{V_{\min}}}$ est la lecture moyenne de concentration des mesurages à la tension V_{\min} (ppb) ;

V_{\max} est la tension maximale (V);

V_{\min} est la tension minimale (V).

Dans le rapport d'évaluation, l'influence de la tension correspond au plus grand des résultats au zéro et en concentration.

Pour un analyseur alimenté en courant continu, l'essai de sensibilité à la tension pour l'approbation de type doit être effectué dans la plage correspondant à $\pm 10\%$ de la tension nominale.

2.2.5.1 CONDITIONS OPERATOIRES

L'essai s'est déroulé selon les conditions opératoires décrites dans le Tableau 11 suivant.

Paramètres d'essai	Valeurs
Tensions de test	230V / 218.5V / 207V / 195.5V / 230V / 241.5V et 253V
Concentrations du gaz d'essai	435; 125; 230; 85; 220 ppb
Nombre d'essais	1 à chaque tension
Nombre de mesurages à chaque tension de test et à chaque concentration	1 mesurage indépendant + 2 mesurages élémentaires
Fréquence d'acquisition	Toutes les 10 s

Tableau 11: Conditions opératoires pour la détermination de l'influence de la tension

2.2.5.2 RESULTATS

Les résultats sont résumés dans le Tableau 12, Tableau 13, Tableau 14, Tableau 15, et Tableau 16. Le détail des résultats est présenté en annexe D.

Trois analyseurs (Thermo 2, Enviro 1 et Enviro 2) répondent parfaitement au critère de sensibilité à la tension pour toutes les concentrations et tensions appliquées. L'écart relatif, pour la concentration 125 ppb, entre la réponse des analyseurs à 230V et aux autres tensions est une fonction grossièrement linéaire (voir *Figure 4*). L'influence de la tension est faible et les coefficients de sensibilité (pentes des droites de régression) sont différents d'un analyseur à un autre. Cette figure illustre (pour cette concentration, mais le comportement est le même pour les autres concentrations), que la sensibilité en fonction de la tension est aléatoire et ne peut être extrapolée.

Concernant l'analyseur Thermo1, la figure 6 montre que l'influence de la variation de tension est proportionnelle à la concentration pour un même écart de tension. Ce qui est surprenant en revanche est que cette influence, autrement dit le facteur de sensibilité ou pente des droites, dépend du type de saut de tension appliqué. On voit que le passage de 230V à 253V ne produit aucun effet, alors qu'un passage de 230V à 195V a un effet négatif, et le passage à 207V un effet positif.

L'évaluateur d'un tel appareil prendra la pente ou le facteur de sensibilité le plus fort, et pourra procéder à une extrapolation vis à vis de la concentration. En revanche, l'extrapolation vis à vis de la tension n'est pas judicieuse pour cet appareil, contrairement à ce qui a été observé pour les 3 autres.

Saut de tension V	Thermo1	Enviro1	Thermo2	Enviro2
-11,44	14,05	0,08	0,02	0,01
-22,53	7,25	-0,05	-0,05	0,03
-34,23	3,36	0,31	-0,04	-0,09
11,68	-0,02	-0,07	0,00	0,02
23,09	-0,02	-0,01	-0,01	-0,02
57,58	2,00	0,06	0,00	-0,01
Conformité	N	O	O	O

Tableau 12: Sensibilité des analyseurs en fonction du saut de tension pour une concentration d'ozone de 435 ppb

Saut de tension V	Thermo1	Enviro1	Thermo2	Enviro2
-11,44	4,13	-0,11	-0,07	-0,03
-22,53	2,09	-0,03	-0,02	0,02
-34,23	1,38	-0,04	0,03	0,00
11,68	-0,02	-0,02	-0,02	0,02
23,09	-0,02	-0,05	-0,02	0,03
57,58	0,82	-0,04	-0,01	0,01
Conformité	N	O	O	O

Tableau 13: : Sensibilité des analyseurs en fonction du saut de tension pour une concentration d'ozone de 125 ppb

Saut de tension V	Thermo1	Enviro1	Thermo2	Enviro2
-11,44	0,10	-0,04	-0,01	0,01
-22,53	0,05	-0,03	0,00	0,02
-34,23	0,02	-0,05	0,00	0,05
11,68	-0,01	-0,04	-0,03	0,03
23,09	-0,01	-0,04	0,02	0,04
57,58	0,01	-0,04	0,00	0,03
Conformité	O	O	O	O

Tableau 14: : Sensibilité des analyseurs en fonction du saut de tension pour une concentration d'ozone de 0 ppb

Saut de tension V	Thermo1	Enviro1	Thermo2	Enviro2
-11,44	2,93	0,01	-0,01	0,02
-22,53	1,49	-0,04	0,01	0,02
-34,23	0,89	-0,05	-0,01	-0,01
11,68	0,00	-0,05	0,01	0,02
23,09	-0,01	-0,05	-0,04	0,03
57,58	0,52	-0,04	-0,01	0,02
Conformité	N	O	O	O

Tableau 15: : Sensibilité des analyseurs en fonction du saut de tension pour une concentration d'ozone de 85 ppb

Saut de tension V	Thermo1	Enviro1	Thermo2	Enviro2
-11,44	7,31	-0,02	0,04	0,06
-22,53	3,71	-0,04	0,01	-0,03
-34,23	2,44	-0,02	-0,01	0,01
11,68	-0,01	-0,04	0,00	0,02
23,09	-0,01	-0,02	0,00	0,02
57,58	1,44	-0,04	0,00	0,01
Conformité	N	O	O	O

Tableau 16: : Sensibilité des analyseurs en fonction du saut de tension pour une concentration d'ozone de 220 ppb

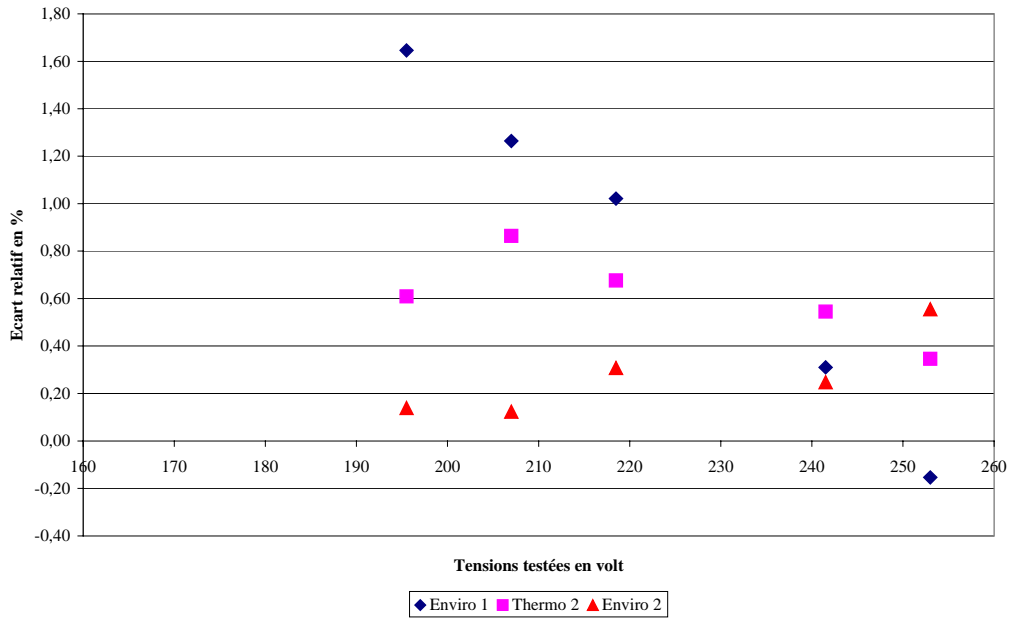


Figure 4: Ecart relatif entre la réponse à 230V et celle aux différentes tensions testées pour 125 ppb d'ozone

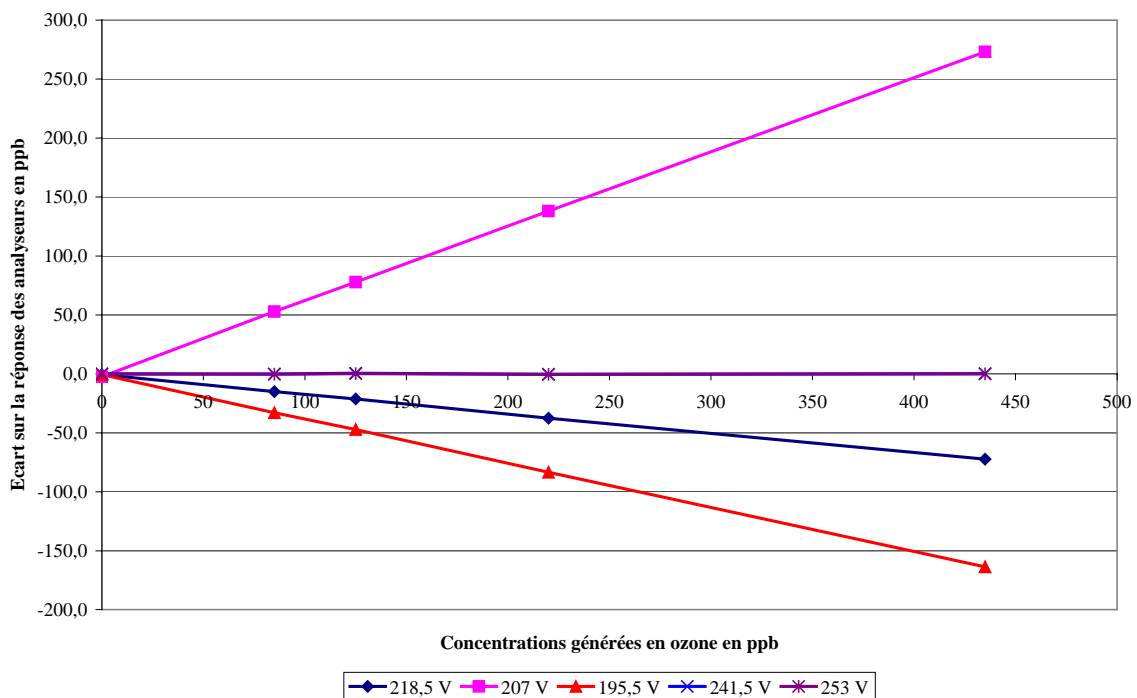


Figure 5: Influence de la tension sur l'analyseur Thermo 1

2.2.6 COEFFICIENT DE SENSIBILITE A LA TEMPERATURE DE L'AIR ENVIRONNANT

La norme préconise de réaliser les essais à 70-80% de la valeur maximale de l'étendue de mesure certifiée soit 140-160 ppb. Les essais ont ici été réalisés à 5 concentrations allant de 0 à 435 ppb. Les températures auxquelles ont été soumis

les analyseurs étaient proches de 20°C, 10°C, 30°C et 40°C, alors que la norme prévoit de travailler à 0°C, 20°C (température du laboratoire) et 30°C. Le critère de performance est alors ≤ 1 ppb/°C.

A chaque température, un mesurage indépendant et deux mesurages élémentaires sont effectués pour chaque concentration d'ozone.

Afin d'exclure toute dérive éventuelle due à des facteurs autres que la température, les mesurages à T_{enceinte} sont moyennés, ce qui conduit à la formule suivante pour le calcul de l'influence de la température de l'air environnant :

$$b_{\text{st}} = \frac{\left| \overline{Y_T} - \frac{\overline{Y_1} + \overline{Y_2}}{2} \right|}{T - T_{\text{enceinte}}} \text{ pour l'essai à } T;$$

où

b_{st} est l'influence de la température de l'air environnant au zéro ou en concentration, et à la température de l'essai T (ppb/K) ;

$\overline{Y_T}$ est la moyenne des mesurages à T(ppb) ;

$\overline{Y_1}$ est la première moyenne des mesurages à T_{enceinte} (ppb) ;

$\overline{Y_2}$ est la seconde moyenne des mesurages à T_{enceinte} (ppb) ;

T_{enceinte} est la température de l'air environnant dans le laboratoire (°C) ;

2.2.6.1 CONDITIONS OPERATOIRES

L'essai s'est déroulé selon les conditions opératoires décrites dans le Tableau 17.

Paramètres d'essai	Valeurs
Températures testées	20°C; 10°C; 30°C et 40°C
Concentrations du gaz d'essai	220; 85; 0; 125; 435 ppb
Nombre d'essais	1 à chaque température
Nombre de mesurages à chaque tension de test et à chaque concentration	1 mesurage indépendant + 2 mesurages élémentaires
Fréquence d'acquisition	Toutes les 10 s

Tableau 17: Conditions opératoires pour la détermination de l'influence de la température

2.2.6.2 RESULTATS

Les résultats sont résumés dans le Tableau 18. Le détail des résultats est présenté en annexe E.

Les résultats des tests qui ne figurent pas dans la norme sont en italique dans les tableaux de résultats. Ces résultats montrent que les analyseurs Thermo 1, Enviro 1 et Enviro 2 ne sont pas conformes à ce critère de performance pour les concentrations 125 ppb, 220 ppb et 435 ppb d'ozone mais sont conformes pour 0

ppb et 85 ppb d'ozone. L'analyseur Thermo 2 est conforme pour les concentrations 85, 0, 125 ppb d'ozone.

Quelle que soit la concentration en ozone ou la température étudiée, la valeur mesurée par les 4 analyseurs est inférieure à la valeur mesurée à 20°C.

Niveau de concentration	Saut de température °C	Thermo1 ppb/°C	Enviro1 ppb/°C	Thermo2 ppb/°C	Enviro2 ppb/°C
220 ppb	-10,19	-2,15	-1,99	-1,65	-2,01
	9,96	2,14	2,27	1,65	1,99
	20,00	1,15	1,34	1,01	1,01
	-30,19	-0,04	-0,21	-0,11	0,01
Conformité		N	N	N	N
85 ppb	-10,19	-0,80	-0,73	-0,51	-0,80
	9,96	-0,82	-0,92	-0,51	-0,74
	20,00	0,01	0,15	0,06	-0,07
	-30,19	-0,01	-0,12	-0,02	0,04
Conformité		O	O	O	O
0 ppb	-10,19	0,07	0,12	0,18	-0,03
	9,96	0,00	0,03	-0,19	-0,06
	20,00	-0,01	0,06	-0,11	-0,07
	-30,19	-0,01	-0,08	0,01	0,05
Conformité		O	O	O	O
125 ppb	-10,19	-1,05	-1,09	-0,82	-1,13
	9,96	1,13	1,42	0,87	1,14
	20,00	0,58	0,78	0,48	0,52
	-30,19	-0,03	-0,15	-0,04	0,03
Conformité		N	N	O	N
435 ppb	-10,19	4,01	4,09	3,39	3,91
	9,96	4,03	4,66	3,55	4,13
	20,00	2,08	2,54	1,88	1,99
	-30,19	-0,03	-0,30	-0,11	0,00
Conformité		N	N	N	N

Tableau 18

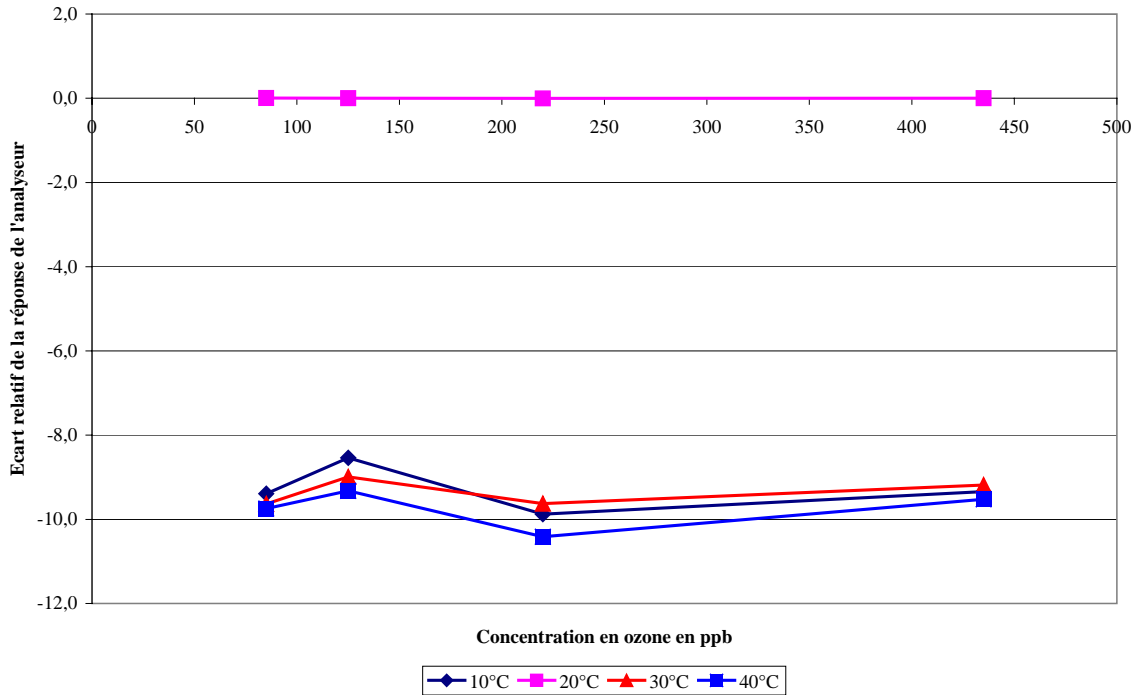


Figure 6: Influence de la concentration sur l'écart de mesure pour différentes variations de température pour l'analyseur Enviro 1

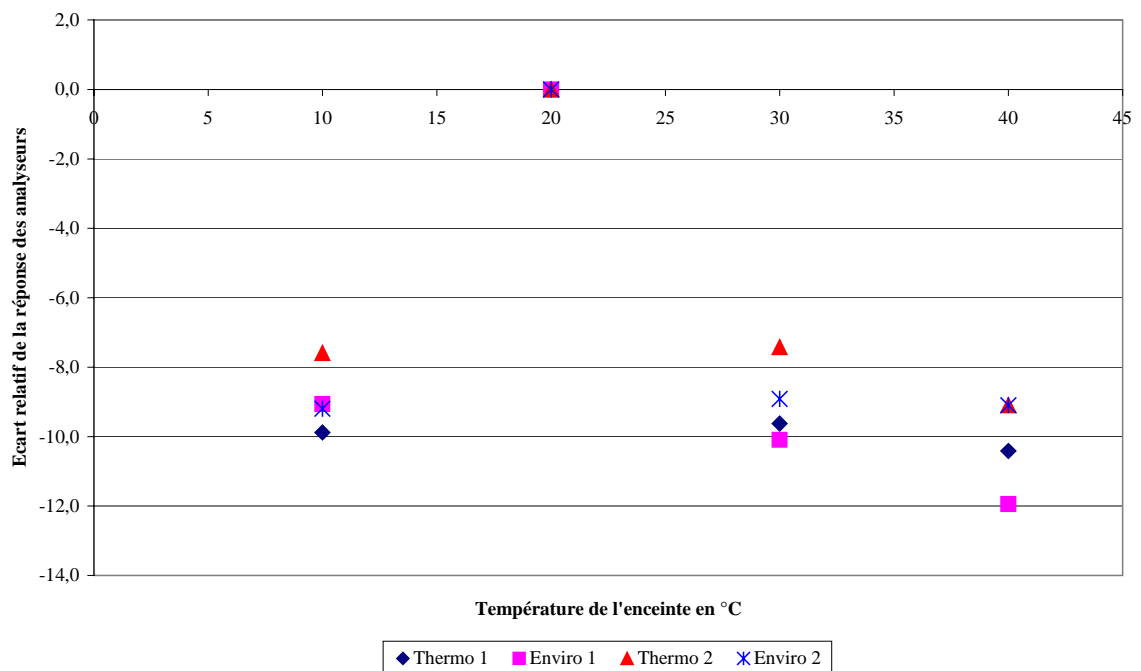


Figure 7: Ecart relatif de la réponse des analyseurs en fonction de la température pour une concentration en ozone de 220 ppb

La Figure 6 représente l'influence de la concentration sur l'écart de mesure pour différentes variations de température pour l'analyseur Enviro 1. Elle fait apparaître qu'il est possible d'établir une règle de proportionnalité entre l'écart observé et la

concentration. Cet écart de concentration mesuré est du même ordre de grandeur pour chaque type de variation de température ambiante. En revanche, on ne sait pas ce qui se passe pour des variations moins importantes en température plus représentatives des variations réelles de températures en station de mesure. Il serait donc intéressant de procéder à des essais basés sur de légères variations de température autour de 20°C plus représentatives des conditions réelles d'utilisation des analyseurs.

La *Figure 7* représente l'écart relatif de la réponse des 4 analyseurs en fonction de la température pour une concentration d'ozone de 220 ppb. Ce graphique confirme que dès que l'on s'écarte d'au moins 10°C par rapport aux 20°C initiaux, on observe un écart qui est le même pour tous les types d'écarts de température et qui est voisin pour les 4 analyseurs testés.

2.2.7 INFLUENCE DES INTERFERENTS : TOLUENE

La norme précise que les tests doivent être réalisés à une concentration de 0 et 120 ppb d'ozone et une concentration en toluène de 500 ppb. L'influence du toluène doit être inférieure à 5 ppb. Afin d'évaluer l'interférence du toluène en fonction de la concentration d'ozone, le test a été réalisé à 3 concentrations différentes de toluène et pour 5 concentrations d'ozone.

Après *calibrage* de l'analyseur au zéro et en concentration, un mélange d'ozone et d'azote est introduit dans l'analyseur. Avec ce mélange, un mesurage indépendant puis deux mesurages élémentaires sont effectués. Cette opération est répétée pour chaque concentration d'ozone testée. Puis la même opération est répétée en remplaçant l'azote par du toluène.

Ce cycle est répété pour chaque concentration de toluène et d'ozone donnée dans le Tableau 19. Le schéma du montage est présenté dans la Figure 8.

Concentration en ozone en ppb	Concentration en toluène en ppb
0	99.3
221.30	251.54
85.10	496
125.20	
300.90	

Tableau 19: Concentrations d'ozone et de toluène utilisées lors de l'essai d'influence du toluène

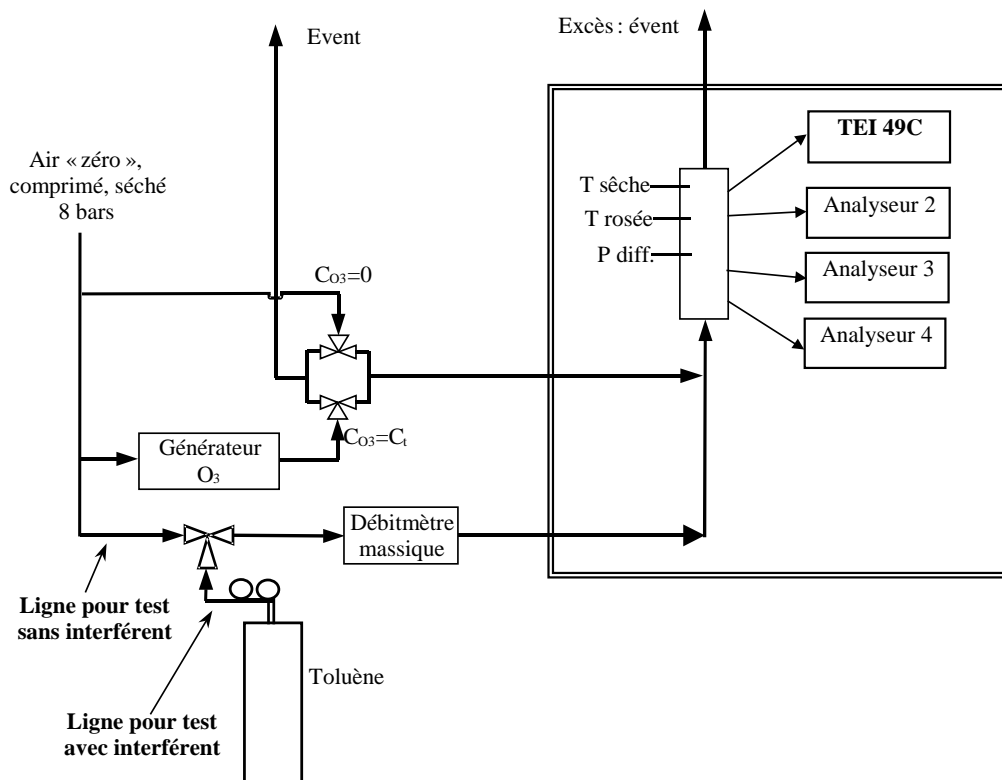


Figure 8: Schéma du montage du banc pour l'essai d'interférence du toluène

L'influence au niveau de concentration zéro c_0 et à la concentration c_j est calculée comme suit :

$$X_{\text{int},z} = \overline{Y}_0$$

où $X_{\text{int},z}$ est l'influence de l'interférent au niveau de concentration zéro (ppb) ;
 \overline{Y}_0 est la moyenne des mesurages au zéro (ppb).

et :

$$X_{\text{int},c_j} = \overline{Y}_j - c_j$$

où X_{int,c_j} est l'influence de l'interférent à la concentration c_j (ppb) ;
 \overline{Y}_j est la moyenne des mesurages à la concentration c_j (ppb) ;
 c_j est la concentration en ozone (ppb).

2.2.7.1 CONDITIONS OPERATOIRES

L'essai s'est déroulé selon les conditions opératoires décrites dans le Tableau 20.

Paramètres d'essai	Valeurs
Concentrations en toluène testées	100; 250; 500 ppb
Concentrations du gaz d'essai	220; 85; 0; 125; 435 ppb
Nombre d'essais	1 à chaque concentration de toluène
Nombre de mesurages à chaque Tension de test et à chaque concentration	1 mesurage indépendant + 2 mesurages élémentaires
Fréquence d'acquisition	Toutes les 10 s

Tableau 20: Conditions opératoires pour la détermination de l'influence du toluène

2.2.7.2 RESULTATS

Les résultats sont résumés dans le Tableau 21. Le détail des résultats est présenté en annexe F.

Les résultats des tests non prévus par la norme sont donnés en italique dans le Tableau 21. Les tests réalisés montrent que seul l'analyseur Enviro1 répond à ce critère de performance selon la norme. Si ce critère de performance est extrapolé pour les autres essais réalisés, l'analyseur Thermo1 y répond pour une concentration en toluène de 99.3 ppb. Pour les autres essais, aucun des analyseurs testés ne répond à ce critère.

Pour les analyseurs Thermo2, Enviro 1 et 2, pour une concentration en toluène de 99.3 ppb, l'interférence sur la réponse des analyseurs augmente en fonction de la concentration en ozone injectée. Ce phénomène est rencontré à nouveau pour l'analyseur Enviro 1 pour les concentrations en toluène de 251.5 ppb et 496 ppb.

Pour l'analyseur Thermo2, lors du test à 251.5 et 496 ppb de toluène, on observe une diminution de l'interférence en fonction de la concentration en ozone injectée.

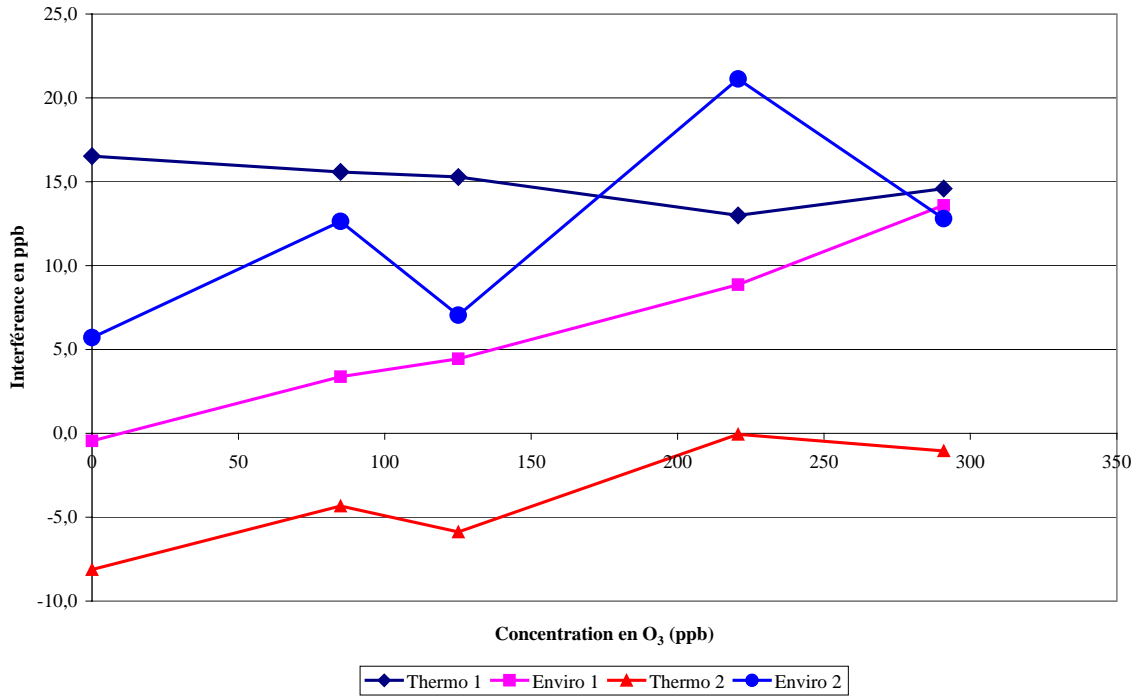


Figure 9: Sensibilité des analyseurs à l'influence de 496 ppb de toluène

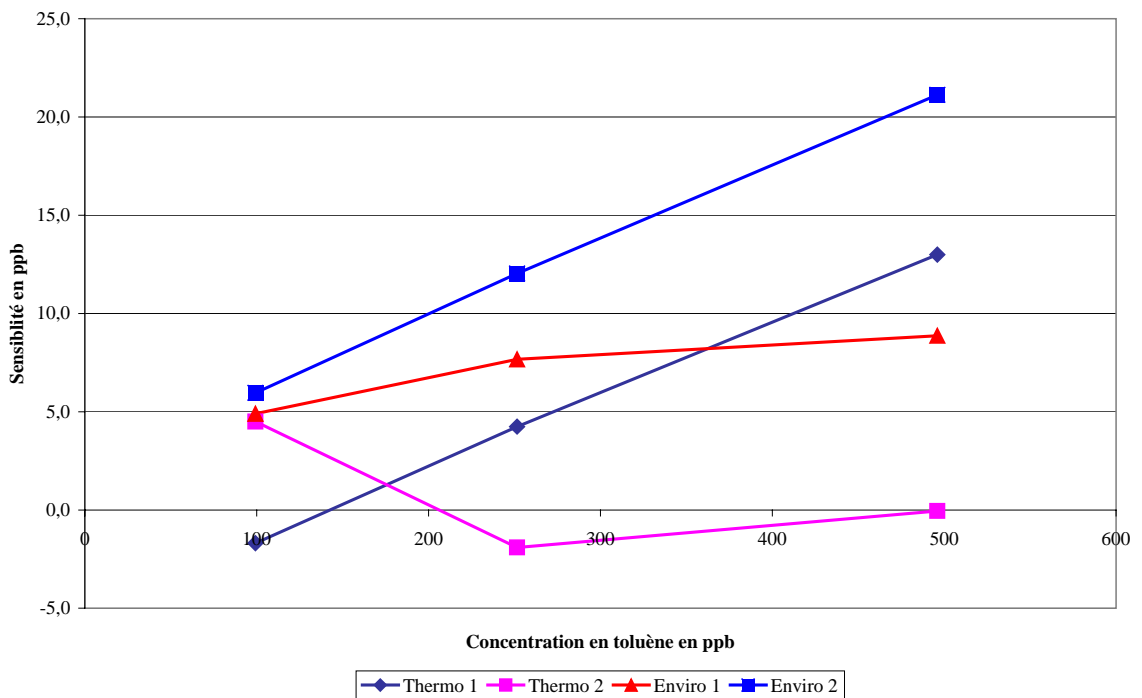


Figure 10: Sensibilité des 4 analyseurs en fonction de la concentration en toluène pour une concentration en ozone de 220 ppb

La Figure 9 et la Figure 10 nous permettent de visualiser l'influence de l'interférence du toluène sur la réponse des 4 analyseurs:

- *Figure 9*: la concentration en toluène est constante et la concentration en ozone varie
- *Figure 10*: la concentration en ozone est constante et la concentration en toluène varie

La *Figure 9* montre que l'écart du à la présence de l'interfèrent toluène croit sensiblement linéairement avec la concentration en ozone, sauf pour l'un des appareils (Thermo 1). Cependant, une seule des droites de régression passe par 0 (Enviro 1). Dans ce cas seulement, une extrapolation linéaire en fonction de la concentration en ozone est possible.

En revanche, la *Figure 10* montre un écart de mesure qui croit linéairement avec la concentration en interférent (à l'exception de l'analyseur Thermo 2). Une extrapolation avec la concentration peut être envisagée dans ce cas.

Concentration en toluène ppb	Concentration en Ozone ppb	Thermo1 ppb	Enviro1 ppb	Thermo2 ppb	Enviro2 ppb
99,30	0,0	2,924	-0,710	1,810	2,652
	85,10	1,871	2,162	3,762	4,705
	125,20	0,862	3,057	3,976	5,029
	221,30	-1,690	4,9	4,500	5,962
	300,9	0,233	10,800	8,610	10,476
Conformité		O	N	N	N
251,5	0,0	8,233	-0,881	-6,624	4,952
	85,40	7,457	2,943	-3,990	9,110
	125,00	6,633	3,771	-4,590	6,400
	219,90	4,243	7,7	-1,910	12,029
	297,1	6,057	12,390	0,181	11,838
Conformité		N	N	N	N
496,0	0,0	16,524	-0,448	-8,124	5,710
	84,90	15,590	3,376	-4,343	12,633
	125,10	15,290	4,448	-5,881	7,048
	220,70	12,995	8,9	-0,052	21,133
	290,9	14,600	13,590	-1,043	12,805
Conformité		N	N	N	N

Tableau 21: Résultats de l'essai de l'influence du toluène

2.2.8 INFLUENCE DE L'HUMIDITE

Dans la norme NF EN 14625, le critère de performance de l'influence de l'humidité n'existe que pour une humidité relative de 80% et une concentration en ozone de

zéro et 120ppb. L'influence de l'humidité doit être inférieure à 10 ppb. Pour cette étude, 3 taux d'humidité ont été testés pour 5 concentrations d'ozone (Cf *Tableau 22*).

Humidité en %	Concentration en ozone en ppb
30	0,00
	75,77
	125,03
	200,80
	412,02
50	75.12
	0
	196.75
	125.21
	399.77
75	75.5
	0
	197.7
	123.2
	372

Tableau 22: Concentrations en ozone et en humidité pour l'essai d'interférence de l'humidité

La configuration du banc d'essai qui a été utilisé est schématisée sur la figure 4 :

- Pour humidifier l'échantillon d'air analysé par l'appareil, un flux d'air zéro de débit constant traverse une ampoule chauffée contenant une lame d'eau ; l'air ainsi humidifié est amené jusqu'à l'entrée du manifold au moyen d'une ligne chauffée, où il est mélangé à l'air sec contenant l'ozone. Le mélange obtenu a une humidité relative mesurée en continu.
- Pour l'essai sans interférent, le flux d'air humidifié est remplacé par un flux d'air zéro sec, de débit égal à celui de l'air humidifié, afin d'avoir la même dilution de l'air contenant l'ozone.

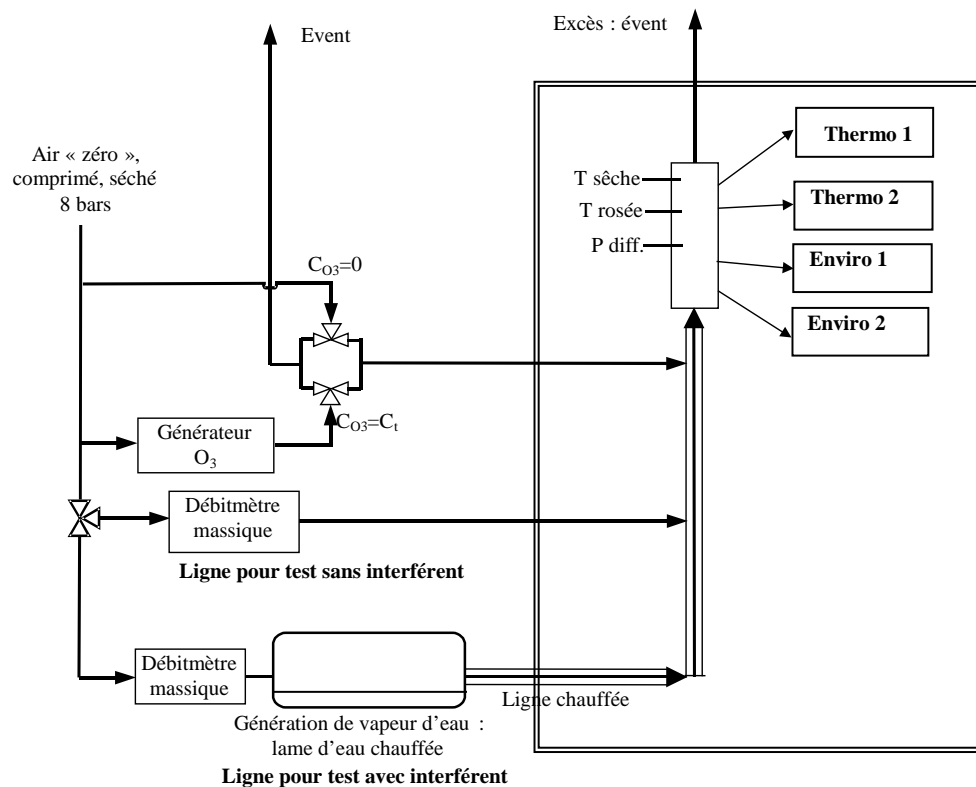


Tableau 23: Schéma du montage du banc pour l'essai d'interférence de l'humidité

Après *calibrage* de l'analyseur au zéro et en concentration, un mélange d'ozone et d'air sec est introduit dans l'analyseur. Avec ce mélange, un mesurage indépendant puis deux mesurages élémentaires sont effectués. Cette opération est répétée pour chaque concentration d'ozone testée. Puis la même opération est répétée en humidifiant l'air.

Ce cycle est répété pour chaque concentration en humidité.

Entre chaque changement de concentration en humidité, les analyseurs sont alimentés en air ambiant afin que la dérive, constatée par l'influence de l'humidité, se résorbe.

2.2.8.1 CONDITIONS OPERATOIRES

L'essai s'est déroulé selon les conditions opératoires décrites dans le Tableau 24.

Paramètres d'essai	Valeurs
Humidités testées	30; 50; 75 %
Concentrations du gaz d'essai	75; 125; 200; 400 ppb
Nombre d'essais	1 à chaque humidité
Nombre de mesurages à chaque tension de test et à chaque concentration	1 mesurage indépendant + 2 mesurages élémentaires
Fréquence d'acquisition	Toutes les 10 s

Tableau 24: Conditions opératoires pour la détermination de l'influence de l'humidité

2.2.8.2 RESULTATS

Concentration en ozone ppb	Humidité en %	Thermo1	Enviro1	Thermo2	Enviro2
0,00	28,8	-0,188	-0,529	0,396	-0,158
75,77	28,4	-0,458	-2,037	-0,708	-0,525
125,03	30	-0,229	-1,975	-1,254	-1,321
200,80	30,1	0,213	-1,546	-1,646	-0,954
412,02	28,5	-1,496	-4,863	-5,021	-3,000
Conformité		O	O	O	O
0,0	53,6	-4,367	-1,563	-1,558	-5,775
75,12	52,5	-3,708	-3,125	-1,875	-4,267
125,21	53,5	-3,521	-4,388	-1,729	-4,358
196,75	52,0	-3,479	-6,854	-2,229	-4,954
399,77	53,9	-2,729	-9,563	-1,458	-3,329
Conformité		O	O	O	O
0,0	74,8	-10,039	-6,227	-7,660	-8,798
74,50	75,3	-18,896	-25,754	-15,831	-20,828
123,20	75,0	-19,229	-33,893	-14,557	-21,310
197,70	75,9	-24,860	-46,242	-19,933	-28,581
372	75,4	-29,261	-64,052	-24,285	-32,204
Conformité		N	N	N	N

Tableau 25: Résultats de l'essai de l'influence de l'humidité sur les 4 analyseurs

Les résultats sont résumés dans le Tableau 25. Les résultats des tests non prévus par la norme sont donnés en italique. Le détail des résultats est présenté en annexe G.

Pour les tests réalisés à 30 et 50% d'humidité, les 4 analyseurs répondent au critère de performance. Lors du test réalisé à 80% d'humidité, aucun des 4 analyseurs ne répond à ce critère. La Figure 11 et la Figure 12 montrent de manière plus lisible que la sensibilité augmente avec la concentration en ozone ainsi qu'avec l'humidité. La Figure 11 montre un écart qui croît avec la concentration en ozone, pour une concentration fixe en interférent (H_2O). Même si nous avons affaire à des droites de régression ne passant pas par 0, une extrapolation en fonction de la concentration en ozone peut être envisagée. Le facteur de sensibilité est variable selon les analyseurs, y compris pour un même type. La Figure 12 montre qu'il existe probablement un saut de sensibilité entre 50 et 80% d'humidité relative, qui rend impossible une extrapolation de la sensibilité en fonction de l'humidité.

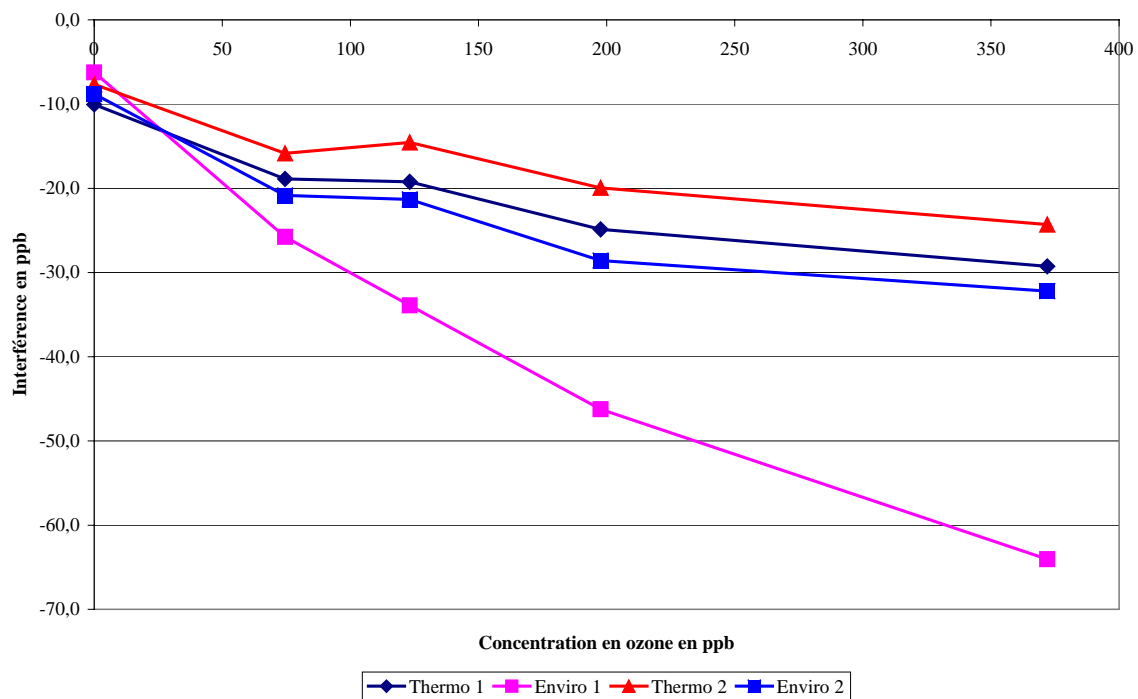


Figure 11 : Interférence de l'humidité en fonction de la concentration en ozone pour une humidité de 80%

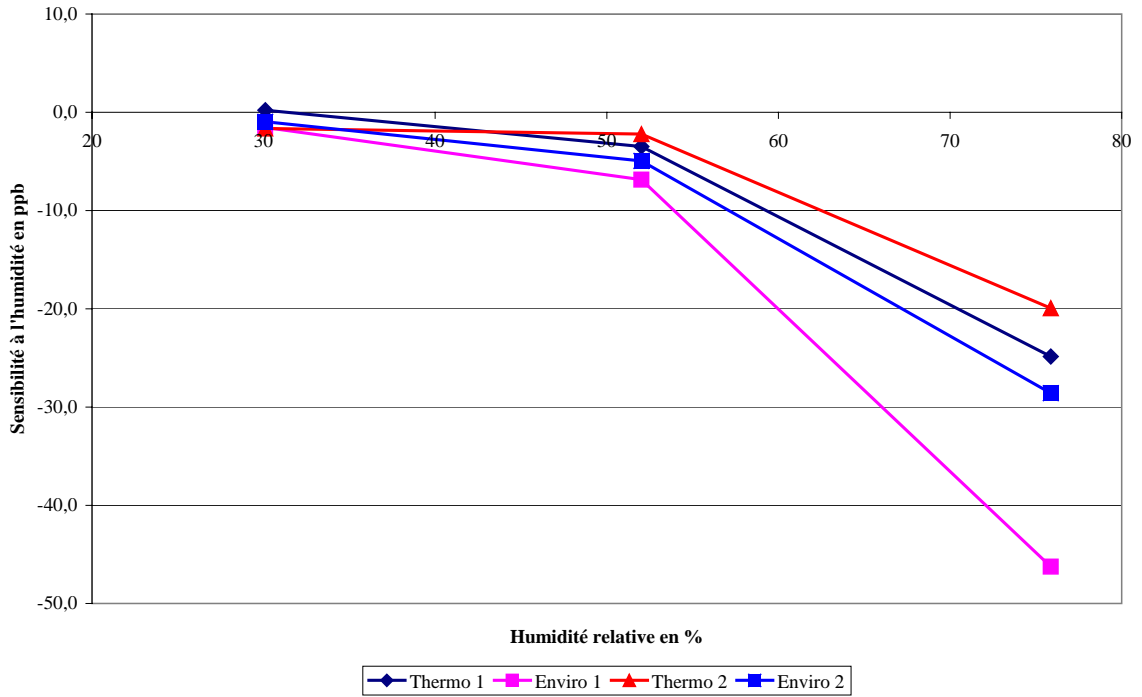


Figure 12 Evolution de la sensibilité des analyseurs à l'humidité pour une concentration de 200 ppb d'ozone

3. CONCLUSION

Les procédures normatives d'évaluation des caractéristiques des analyseurs de gaz utilisés pour la surveillance réglementaire de la qualité de l'air prévoient d'effectuer les tests à deux niveaux de concentration en déterminant (excepté le test de linéarité) : à zéro et en un point en sensibilité, et dans le cas de la détermination de l'influence des interférents, à une concentration en interférent.

Or les budgets d'incertitude doivent être établis pour des niveaux de concentration en déterminant et en interférents ou encore pour des niveaux de facteur d'influence qui ne sont pas forcément ceux appliqués lors de l'évaluation.

L'objectif de cette étude consiste à déterminer si les caractéristiques de performance d'un analyseur peuvent être extrapolées lors de l'établissement d'un budget d'incertitudes à des niveaux de concentration en déterminant, en interférents, ainsi que des niveaux de facteur d'influence différents de ceux appliqués lors de l'évaluation de l'appareil, et éventuellement de proposer des règles d'extrapolation.

4 analyseurs d'ozone ont été testés, deux O341M de la marque environnement SA, et deux O349C de marque Thermo Environmental. Les essais montrent que la plupart des caractéristiques de performance d'un analyseur ne peuvent pas être extrapolées à des niveaux de concentration en déterminant, en interférent, ou encore à des niveaux de facteur d'influence différents.

Il apparaît en effet que les facteurs de sensibilité, à savoir les ratios entre l'écart observé en concentration et la variation en mesurande du facteur d'influence testé, ne sont pas invariants.

Nous avons également observé que :

- Les résultats des tests de dérive étaient soumis à l'influence d'un paramètre indéterminé qu'il conviendra d'identifier, même si cette influence est faible et ne remet pas en cause la conformité des analyseurs vis-à-vis de cet essai.
- L'influence de la température mise en évidence nécessiterait d'être mieux connue dans la plage des températures usuellement rencontrées dans une station de mesure,
- L'influence de l'humidité augmente de manière plus importante vers les fortes humidités.

Cette étude, qui à notre connaissance n'a encore jamais été réalisée, a permis de mettre en évidence des comportements non linéaires des appareils en fonction des concentrations et des facteurs d'influence. Cela peut éventuellement avoir deux conséquences :

D'abord, et afin d'affiner notre connaissance de ces comportements, des modifications appropriées pourront être apportées au protocole d'essais lors du second volet de l'étude de ces analyseurs en 2009.

Ensuite, il convient de rappeler qu'afin d'optimiser le nombre d'essais réalisés, les tests ont été couplés avec ceux de l'étude de l'évolution dans le temps des performances des analyseurs. Les résultats, relativement inattendus, montrent qu'il pourrait être judicieux de réaliser certains des tests d'évaluation sur des appareils neufs, afin de vérifier si les écarts observés sont dus au vieillissement des appareils ou si certains paramètres fixés dans la procédure d'évaluation méritent d'être adaptés.

4. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe A	Résultats du test temps de réponse	4
Annexe B	Résultats du test de linéarité	2
Annexe C	Résultats du test de dérive	1
Annexe D	Résultats du test de l'influence de la tension	3
Annexe E	Résultats du test de l'influence de la température	2
Annexe F	Résultats du test de l'influence du toluène	3
Annexe G	Résultats du test de l'influence de l'humidité	3
Annexe H	Fiche descriptive de l'étude	4

Annexe A

Résultats du test temps de réponse

Analyseur Thermo 1

Montée

	Ci ppb	Heure début échelon	Temps au bout duquel est atteint Cf (s)	Cf ppb	$Ci - 0.9(Ci - Cf)$	Temps réponse essai (s)	Temps réponse analyseur (s)
Essai 1	1,26	17:15:32	800	398,22	358,52	20	20
Essai 2	0,79	17:45:32	800	397,72	358,03	20	20
Essai 3	6,23	18:15:32	800	399,22	359,93	20	20
Essai 4	1,26	18:45:32	800	399,23	359,43	20	20

Descente

	Ci ppb	Heure début échelon	Temps au bout duquel est atteint Cf (s)	Cf ppb	$0.9x(Cf - Ci)$	Temps réponse essai (s)	Temps réponse analyseur (s)
Essai 1	397,714	17:00:32	800 s	1,263	356,81	10	10
Essai 2	398,225	17:30:32	800 s	1,259	357,27	10	10
Essai 3	398,222	18:00:32	800 s	0,278	358,15	10	10
Essai 4	394,244	18:30:32	800 s	1,270	353,68	10	10

Tr : tps réponse moy à la montée (s)	20
Tf : tps réponse moy à la descente (s)	10
Td : différence relative entre Tr et Tf (%)	50,0

Analyseur Thermo 2

Montée

	Ci ppb	Heure début échelon	Temps au bout duquel est atteint Cf (s)	Cf ppb	Ci-0.9(Ci-Cf)	Temps réponse essai (s)	Temps réponse analyseur (s)
Essai 1	-0,12	17:15:32	800	398,32	358,4765	20	20
Essai 2	-0,64	17:45:32	800	398,82	358,8711	20	20
Essai 3	-0,12	18:15:32	800	399,82	359,8248	30	30
Essai 4	-0,12	18:45:32	800	400,32	360,2763	30	30

Descente

	Ci ppb	Heure début échelon	Temps au bout duquel est atteint Cf (s)	Cf ppb	0.9x(Cf-Ci)	Temps réponse essai (s)	Temps réponse analyseur (s)
Essai 1	396,809	17:00:32	800 s	-0,631	357,70	10	10
Essai 2	398,319	17:30:32	800 s	0,896	357,68	10	10
Essai 3	399,316	18:00:32	798 s	0,397	359,03	10	10
Essai 4	399,318	18:30:32	800 s	0,401	359,03	10	10

Tr : tps réponse moy à la montée (s)	23
Tf : tps réponse moy à la descente (s)	10
Td : différence relative entre Tr et Tf (%)	57,1

Analyseur Enviro 1

Montée

	Ci ppb	Heure début échelon	Temps au bout duquel est atteint Cf (s)	Cf ppb	$0.9 \times (Cf - Ci)$	Temps réponse essai (s)	Temps réponse analyseur (s)
Essai 1	-0,71	17:00:32	800	398,83	359,59	50	50
Essai 2	-0,76	17:30:32	800	400,17	360,84	40	40
Essai 3	-0,83	18:00:32	800	400,68	361,36	50	50
Essai 4	-0,86	18:30:32	800	400,61	361,32	40	40

Descente

	Ci ppb	Heure début échelon	Temps au bout duquel est atteint Cf (s)	Cf ppb	$Ci - 0.9(Ci - Cf)$	Temps réponse essai (s)	Temps réponse analyseur (s)
Essai 1	398,82	17:15:32	800 s	-0,89	39,08	40	40
Essai 2	408,55	17:45:32	800 s	-0,81	40,12	50	50
Essai 3	400,34	18:15:32	800 s	-0,86	39,26	50	50
Essai 4	401,09	18:45:32	800 s	-0,78	39,41	40	40

Tr : tps réponse moy à la montée (s)	45
Tf : tps réponse moy à la descente (s)	47
Td : différence relative entre Tr et Tf (%)	3,7

Analyseur Enviro 2

Montée

	Ci	Heure début échelon	Temps au bout duquel est atteint Cf (s)	Cf	$0.9 \times (Cf - Ci)$	Temps réponse essai (s)	Temps réponse analyseur (s)
Essai 1	0,03	17:00:32	800	402,99	362,66	20	20
Essai 2	0,02	17:30:32	800	404,97	364,45	20	20
Essai 3	0,29	18:00:32	800	404,35	363,65	10	10
Essai 4	-0,86	18:30:32	800	400,61	361,32	10	10

Descente

	Ci ppb	Heure début échelon	Temps au bout duquel est atteint Cf (s)	Cf	$Ci - 0.9(Ci - Cf)$	Temps réponse essai (s)	Temps réponse analyseur (s)
Essai 1	402,99	17:15:32	800 s	0,02	40,32	10	10
Essai 2	404,41	17:45:32	800 s	-0,07	40,38	10	10
Essai 3	404,90	18:15:32	800 s	-0,06	40,44	10	10
Essai 4	404,42	18:45:32	800 s	-0,60	39,90	20	20

Tr : tps réponse moy à la montée (s)	15
Tf : tps réponse moy à la descente (s)	10
Td : différence relative entre Tr et Tf (%)	33,3

Annexe B

Test de linéarité

Thermo 1

Concentrations générées Ci ppb	(Yi)moy ppb	résidu dc	résidu relatif (dc)rel (% de Ci)	val abs (dc)rel (% de Ci)
170	148,32	-0,75	-0,44	0,44
70	61,95	0,69	0,98	0,98
0	-0,61	-0,41	-0,41	0,41
110	96,59	0,20	0,18	0,18
435	381,84	0,08	0,02	0,02
Valeur absolue du résidu relatif max pour Ci différent de 0 (% de Ci)				0,98

Thermo 2

Concentrations générées Ci ppb	(Yi)moy ppb	résidu dc	résidu relatif (dc)rel (% de Ci)	val abs (dc)rel (% de Ci)
170	151,45	-1,13	-0,67	0,67
70	63,48	0,74	1,06	1,06
0	-0,45	-0,29	-0,29	0,29
110	98,91	0,23	0,21	0,21
435	390,87	0,18	0,04	0,04
Valeur absolue du résidu relatif max pour Ci différent de 0 (% de Ci)				1,06

Enviro 1

Concentrations générées Ci ppb	(Yi)moy ppb	résidu dc	résidu relatif (dc)rel (% de Ci)	val abs (dc)rel (% de Ci)
170	150,33	-0,51	-0,30	0,30
70	62,61	0,71	1,01	1,01
0	-0,90	-0,55	-0,55	0,55
110	97,67	0,19	0,18	0,18
435	386,53	-0,01	0,00	0,00
Valeur absolue du résidu relatif max pour Ci différent de 0 (% de Ci)				1,01

Enviro 2

Concentrations générees Ci ppb	(Yi)moy ppb	résidu dc	résidu relatif (dc)rel (% de Ci)	val abs (dc)rel (% de Ci)
170	149,89	-0,74	-0,43	0,43
70	62,69	0,79	1,13	1,13
0	-0,59	-0,39	-0,39	0,39
110	97,37	-0,03	-0,02	0,02
435	385,86	0,10	0,02	0,02
Valeur absolue du résidu relatif max pour Ci différent de 0 (% de Ci)				1,13

Annexe C

Résultats du test de dérivation

	Concentration en ozone ppb	Thermo 1	Enviro 1	Thermo 2	Enviro 2
Temps zéro	220	217,9	224,0	220,3	222,7
	85	84,9	87,4	85,5	87,2
	0	-0,8	-0,8	-1,7	-0,2
	125	123,7	127,8	125,2	127,0
	435	431,7	445,7	439,7	442,3
Temps 12 h	220	216,7	224,0	220,3	222,7
	85	84,5	87,4	85,5	87,2
	0	-0,6	-1,0	-1,7	-0,4
	125	122,8	126,7	124,2	126,0
	435	428,9	442,8	436,9	439,9

Dérivation au bout de 12h

	Thermo 1	Enviro 1	Thermo 2	Enviro 2
D _{C0} ppb	0,223	-0,148	0,034	-0,231
D _{C1} ppb	-1,204	0,000	0,000	0,000
D _{C2} ppb	-0,363	0,000	0,000	0,000
D _{C3} ppb	-0,845	-1,154	-1,058	-1,042
D _{C4} ppb	-2,729	-2,900	-2,823	-2,394

Annexe D

Résultats du test de l'influence de la tension

Concentration en ozone: 435 ppb

Tension (V)		Paramètre	Thermo 1	Enviro 1	Thermo 2	Enviro 2
V ₁	229,8	x _{v1} (ppb)	437,54	446,14	441,70	442,30
V ₂	218,3	x _{v2} (ppb)	276,71	445,22	441,47	442,13
		b_{v1-v2} (ppb/V)	14,055	0,080	0,020	0,015
V ₃	207,2	x _{v3} (ppb)	274,12	445,79	442,08	441,80
		b_{v1-v3} (ppb/V)	7,252	-0,051	-0,055	0,030
V ₄	195,5	x _{v4} (ppb)	322,66	442,11	442,59	442,86
		b_{v1-v4} (ppb/V)	3,356	0,315	-0,044	-0,091
V ₅	230,0	x _{v5} (ppb)	437,97	446,55	442,77	442,15
V ₆	241,7	x _{v6} (ppb)	437,75	445,69	442,81	442,41
		b_{v5-v6} (ppb/V)	-0,019	-0,074	0,004	0,022
V ₇	253,1	x _{v7} (ppb)	437,59	445,54	442,70	442,18
		b_{v5-v7} (ppb/V)	-0,017	-0,013	-0,010	-0,020
		b_{vmax-vmin} (ppb/V)	1,9958	0,0596	0,0019	-0,0119

Concentration en ozone: 125 ppb

Tension (V)		Paramètre	Thermo 1	Enviro 1	Thermo 2	Enviro 2
V ₁	230,0	x _{v1} (ppb)	125,87	127,30	126,89	126,93
V ₂	218,3	x _{v2} (ppb)	78,58	128,60	127,74	127,32
		b_{v1-v2} (ppb/V)	4,133	-0,114	-0,075	-0,034
V ₃	207,2	x _{v3} (ppb)	78,86	128,91	127,98	127,09
		b_{v1-v3} (ppb/V)	2,086	-0,028	-0,021	0,021
V ₄	195,5	x _{v4} (ppb)	78,67	129,40	127,66	127,10
		b_{v1-v4} (ppb/V)	1,379	-0,042	0,028	-0,002
V ₅	230,0	x _{v5} (ppb)	126,56	127,90	127,81	126,96
V ₆	241,8	x _{v6} (ppb)	126,35	127,70	127,58	127,24
		b_{v5-v6} (ppb/V)	-0,018	-0,017	-0,020	0,024
V ₇	253,2	x _{v7} (ppb)	126,02	127,11	127,32	127,63
		b_{v5-v7} (ppb/V)	-0,023	-0,052	-0,022	0,034
		b_{vmax-vmin} (ppb/V)	0,8224	-0,0398	-0,0058	0,0092

Concentration en ozone: 0ppb

Tension (V)		Paramètre	Thermo 1	Enviro 1	Thermo 2	Enviro 2
V ₁	229,9	x _{v1} (ppb)	87,35	88,72	87,81	87,75
V ₂	218,6	x _{v2} (ppb)	53,80	88,57	87,92	87,54
		b_{v1-v2} (ppb/V)	2,932	0,014	-0,010	0,019
V ₃	207,2	x _{v3} (ppb)	53,74	89,02	87,77	87,33
		b_{v1-v3} (ppb/V)	1,492	-0,041	0,014	0,018
V ₄	195,5	x _{v4 = x_{vmin}} (ppb)	56,86	89,57	87,90	87,39
		b_{v1-v4} (ppb/V)	0,891	-0,047	-0,011	-0,005
V ₅	230,0	x _{v5} (ppb)	87,30	88,46	87,86	87,64
V ₆	241,5	x _{v6} (ppb)	87,26	87,85	87,96	87,89
		b_{v5-v6} (ppb/V)	-0,004	-0,052	0,009	0,021
V ₇	253,2	x _{v7 = x_{vmax}} (ppb)	87,06	87,33	87,53	88,28
		b_{v5-v7} (ppb/V)	-0,011	-0,046	-0,037	0,035
V ₈	230,0	x _{v8} (ppb)	86,92	88,14	87,68	87,86
		b_{v5-v8} (ppb/V)	3,8095	-0,0349	-0,0062	0,0181
		b_{vmax-vmin} (ppb/V)	0,5245	-0,0388	-0,0064	0,0154

Concentration en ozone: 85ppb

Tension (V)		Paramètre	Thermo 1	Enviro 1	Thermo 2	Enviro 2
V ₁	229,9	x _{v1} (ppb)	87,35	88,72	87,81	87,75
V ₂	218,6	x _{v2} (ppb)	53,80	88,57	87,92	87,54
		b_{v1-v2} (ppb/V)	2,932	0,014	-0,010	0,019
V ₃	207,2	x _{v3} (ppb)	53,74	89,02	87,77	87,33
		b_{v1-v3} (ppb/V)	1,492	-0,041	0,014	0,018
V ₄	195,5	x _{v4 = x_{vmin}} (ppb)	56,86	89,57	87,90	87,39
		b_{v1-v4} (ppb/V)	0,891	-0,047	-0,011	-0,005
V ₅	230,0	x _{v5} (ppb)	87,30	88,46	87,86	87,64
V ₆	241,5	x _{v6} (ppb)	87,26	87,85	87,96	87,89
		b_{v5-v6} (ppb/V)	-0,004	-0,052	0,009	0,021
V ₇	253,2	x _{v7 = x_{vmax}} (ppb)	87,06	87,33	87,53	88,28
		b_{v5-v7} (ppb/V)	-0,011	-0,046	-0,037	0,035
		b_{vmax-vmin} (ppb/V)	0,5245	-0,0388	-0,0064	0,0154

Concentration en ozone: 220 ppb

Tension (V)		Paramètre	Thermo 1	Enviro 1	Thermo 2	Enviro 2
V ₁	230,0	x _{v1} (ppb)	222,52	225,77	225,19	224,36
V ₂	218,4	x _{v2} (ppb)	138,93	225,97	224,78	223,65
		b_{v1-v2} (ppb/V)	7,305	-0,017	0,036	0,062
V ₃	207,2	x _{v3} (ppb)	139,01	226,40	224,72	223,99
		b_{v1-v3} (ppb/V)	3,706	-0,039	0,005	-0,031
V ₄	195,5	x _{v4} = x _{vmin} (ppb)	139,08	226,67	224,80	223,86
		b_{v1-v4} (ppb/V)	2,438	-0,023	-0,007	0,011
V ₅	230,1	x _{v5} (ppb)	222,30	225,33	224,77	224,00
V ₆	241,6	x _{v6} (ppb)	222,15	224,81	224,76	224,26
		b_{v5-v6} (ppb/V)	-0,012	-0,045	-0,001	0,023
V ₇	253,2	x _{v7} = x _{vmax} (ppb)	222,03	224,59	224,76	224,45
		b_{v5-v7} (ppb/V)	-0,012	-0,019	0,000	0,016
V ₈	230,0	x _{v8} (ppb)	221,76	225,16	224,30	223,80
		b_{v5-v8} (ppb/V)	5,3810	-0,0246	0,0199	0,0277
		b_{vmax-vmin} (ppb/V)	1,4406	-0,0361	-0,0007	0,0102

Annexe E

Résultats du test de l'influence de la température

Niveau de concentration	Température (°C)		Paramètre	Thermo1	Enviro1	Thermo2	Enviro2
	T	Température (°C)					
220 ppb	T1	20,14	X_{T1}	221,5	224,0	221,1	222,3
	T2	9,95	X_{T2}	199,6	203,7	204,4	201,8
			$b_{st,T2-T1}$	-2,15	-1,99	-1,65	-2,01
	T3	30,11	X_{T3}	200,1	201,4	204,7	202,5
			$b_{st,T3-T1}$	2,14	2,27	1,65	1,99
	T4	40,15	X_{T4}	198,4	197,3	201,0	202,0
			$b_{st,T4-T1}$	1,15	1,34	1,01	1,01
			$b_{st,T2-T4}$	-0,039	-0,214	-0,110	0,007
85 ppb	T1	20,14	X_{T1}	86,3	86,9	85,4	86,6
	T2	9,95	X_{T2}	78,2	79,5	80,2	78,4
			$b_{st,T2-T1}$	-0,80	-0,73	-0,51	-0,80
	T3	30,11	X_{T3}	78,0	77,5	80,2	79,0
			$b_{st,T3-T1}$	-0,82	-0,92	-0,51	-0,74
	T4	40,15	X_{T4}	77,9	75,9	79,7	79,7
			$b_{st,T4-T1}$	0,01	0,15	0,06	-0,07
			$b_{st,T2-T4}$	-0,010	-0,117	-0,019	0,045

Niveau de concentration	Température (°C)		Paramètre	Thermo1	Enviro1	Thermo2	Enviro2
	T	Température (°C)					
0 ppb	T1	20,14	X _{T1}	-0,9	-1,3	-1,9	-0,6
	T2	9,95	X _{T2}	-0,2	0,0	-0,1	-0,9
			b_{St,T2-T1}	0,07	0,12	0,18	-0,03
	T3	30,11	X _{T3}	-0,8	-1,6	0,0	0,0
			b_{St,T3-T1}	0,00	0,03	-0,19	-0,06
	T4	40,15	X _{T4}	-0,6	-2,5	0,3	0,8
			b_{St,T4-T1}	-0,01	0,06	-0,11	-0,07
		b_{St,T2-T4}	-0,014	-0,081	0,013	0,054	
125 ppb	T1	20,14	X _{T1}	125,2	128,0	125,7	126,8
	T2	9,95	X _{T2}	114,5	116,9	117,3	115,3
			b_{St,T2-T1}	-1,05	-1,09	-0,82	-1,13
	T3	30,11	X _{T3}	114,0	113,9	117,0	115,4
			b_{St,T3-T1}	1,13	1,42	0,87	1,14
	T4	40,15	X _{T4}	113,6	112,4	116,0	116,3
			b_{St,T4-T1}	0,58	0,78	0,48	0,52
		b_{St,T2-T4}	-0,032	-0,149	-0,042	0,035	
435 ppb	T1	20,14	X _{T1}	437,4	446,1	441,6	442,2
	T2	9,95	X _{T2}	396,6	404,3	407,1	402,4
			b_{St,T2-T1}	4,01	4,09	3,39	3,91
	T3	30,11	X _{T3}	397,3	399,7	406,3	401,1
			b_{St,T3-T1}	4,03	4,66	3,55	4,13
	T4	40,15	X _{T4}	395,8	395,3	403,9	402,4
			b_{St,T4-T1}	2,08	2,54	1,88	1,99
		b_{St,T2-T4}	-0,027	-0,299	-0,106	0,001	

Annexe F

Résultats du test de l'influence du toluène

	Concentration en mesurande (ppb)	Concentration en interférent (% vol)	Thermo 1 ppb	Enviro 1 ppb	Thermo 2 ppb	Enviro 2 ppb
Sans interférent	0,00	0,0	-0,91	-0,94	-1,65	-0,46
	221,30	0,0	218,30	227,54	223,41	226,30
	85,10	0,0	84,47	87,83	85,93	87,70
	125,20	0,0	122,75	127,46	125,62	126,92
	300,90	0,0	297,47	310,52	305,48	308,17
Avec interférent	0,0	99,30	2,92	-0,71	1,81	2,65
	221,30	99,30	219,61	226,20	225,80	227,26
	85,10	99,30	86,97	87,26	88,86	89,80
	125,20	99,30	126,06	128,26	129,18	130,23
	300,9	99,3	301,13	311,70	309,51	311,38
Influence interférent (en ppb)			2,924	-0,710	1,810	2,652
			-1,690	4,9	4,500	5,962
			1,871	2,162	3,762	4,705
			0,862	3,057	3,976	5,029
			0,233	10,800	8,610	10,476

	Concentration en mesurande (ppb)	Concentration en interférent (% vol)	Thermo 1 ppb	Enviro 1 ppb	Thermo 2 ppb	Enviro 2 ppb
Sans interférent	0,00	0,0	-0,66	-0,86	-1,61	-0,94
	219,90	0,0	215,31	223,83	220,20	222,19
	85,40	0,0	84,09	86,75	85,26	86,21
	125,00	0,0	123,04	128,19	125,89	127,10
	297,10	0,0	294,40	308,29	302,94	304,93
Avec interférent	0,0	251,5	8,23	-0,88	-6,62	4,95
	219,90	251,5	224,14	227,58	217,99	231,93
	85,40	251,5	92,86	88,34	81,41	94,51
	125,00	251,5	131,63	128,77	120,41	131,40
	297,1	251,5	303,16	309,49	297,28	308,94
Influence interférent (en ppb)			8,233	-0,881	-6,624	4,952
			4,243	7,7	-1,910	12,029
			7,457	2,943	-3,990	9,110
			6,633	3,771	-4,590	6,400
			6,057	12,390	0,181	11,838

	Concentration en mesurande (ppb)	Concentration en interférent (% vol)	Thermo 1 ppb	Enviro 1 ppb	Thermo 2 ppb	Enviro 2 ppb
Sans interférent	0,00	0,0	-1,37	-1,01	-2,22	-2,00
	220,70	0,0	216,27	225,08	220,15	219,80
	84,90	0,0	83,30	86,96	83,98	83,70
	125,10	0,0	122,80	128,48	125,93	126,53
	290,90	0,0	288,63	302,21	297,09	298,60
Avec interférent	0,0	496,0	16,52	-0,45	-8,12	5,71
	220,70	496,0	233,70	229,57	220,65	241,83
	84,90	496,0	100,49	88,28	80,56	97,53
	125,10	496,0	140,39	129,55	119,22	132,15
	290,9	496,0	305,50	304,49	289,86	303,70
Influence interférent (en ppb)			16,524	-0,448	-8,124	5,710
			12,995	8,9	-0,052	21,133
			15,590	3,376	-4,343	12,633
			15,290	4,448	-5,881	7,048
			14,600	13,590	-1,043	12,805

Annexe G

Résultats du test de l'influence de l'humidité

Résultats du test à 30% d'humidité relative

	Concentration en mesurande (ppb)	Concentration en interférent (% vol)	Thermo 1 ppb	Enviro 1 ppb	Thermo 2 ppb	Enviro 2 ppb
Sans interférent	0,00	0	-0,40	-0,60	-1,66	-0,23
	75,77	0	73,10	74,40	72,10	73,86
	125,01	0	121,43	124,00	121,58	123,38
	200,78	0	195,09	198,85	195,14	198,05
	411,97	0	405,19	414,15	407,83	410,84
Avec interférent	0,0	28,8	-0,59	-1,13	-1,27	-0,39
	75,77	28,4	72,64	72,36	71,40	73,33
	125,03	30,0	121,20	122,02	120,33	122,06
	200,80	30,1	195,30	197,31	193,49	197,10
	412,02	28,5	403,69	409,28	402,81	407,84
Influence interférent (en ppb)			-0,188	-0,529	0,396	-0,158
			-0,458	-2,037	-0,708	-0,525
			-0,229	-1,975	-1,254	-1,321
			0,213	-1,546	-1,646	-0,954
			-1,496	-4,863	-5,021	-3,000

Résultats du test à 50% d'humidité relative

	Concentration en mesurande (ppb)	Concentration en interférent (% vol)	Thermo 1 ppb	Enviro 1 ppb	Thermo 2 ppb	Enviro 2 ppb
Sans interférent	0,00	0	-0,33	-1,01	-1,27	-0,72
	75,12	0	74,38	74,80	74,06	74,59
	125,21	0	121,93	123,75	122,25	123,44
	196,75	0	192,93	196,30	193,76	195,23
	399,77	0	394,92	403,05	398,29	400,29
Avec interférent	0,0	53,6	-4,70	-2,58	-2,83	-6,49
	75,12	52,5	70,67	71,68	72,19	70,33
	125,21	53,5	118,40	119,36	120,52	119,08
	196,75	52,0	189,45	189,45	191,53	190,28
	399,77	53,9	392,19	393,49	396,83	396,96
Influence interférent (en ppb)			-4,367	-1,563	-1,558	-5,775
			-3,708	-3,125	-1,875	-4,267
			-3,521	-4,388	-1,729	-4,358
			-3,479	-6,854	-2,229	-4,954
			-2,729	-9,563	-1,458	-3,329

Résultats du test à 80% d'humidité relative

	Concentration en mesurande (ppb)	Concentration en interférent (% vol)	Thermo 1 ppb	Enviro 1 ppb	Thermo 2 ppb	Enviro 2 ppb
Sans interférent	0,00	0	-0,85	-0,93	-1,01	-0,38
	74,50	0	75,48	76,51	75,54	76,66
	123,20	0	123,70	125,84	124,33	125,85
	197,70	0	198,93	202,74	200,26	201,78
	372,00	0	377,25	385,21	381,08	382,89
Avec interférent	0,0	74,8	-10,89	-7,16	-8,67	-9,18
	74,50	75,3	56,59	50,76	59,71	55,83
	123,20	75,0	104,47	91,94	109,77	104,54
	197,70	75,9	174,07	156,50	180,33	173,20
	372	75,4	347,99	321,16	356,79	350,69
Influence interférent (en ppb)			-10,039	-6,227	-7,660	-8,798
			-18,896	-25,754	-15,831	-20,828
			-19,229	-33,893	-14,557	-21,310
			-24,860	-46,242	-19,933	-28,581
			-29,261	-64,052	-24,285	-32,204

Annexe H

THEME GENERAL : METROLOGIE – ETUDE DES PERFORMANCES DES APPAREILS DE MESURE

Etude des appareils de mesure automatiques

Objectif

L'objectif de cette étude est de poursuivre les travaux relatifs à l'évaluation des instruments de mesure de polluants atmosphériques, afin de permettre aux utilisateurs d'analyseurs automatiques de disposer des éléments nécessaires pour assurer et optimiser la qualité des mesures, et de s'assurer que les appareils répondent aux exigences des Directives en matière d'incertitude au niveau de la valeur limite.

Ceci implique de connaître :

- les caractéristiques de performances des appareils
- l'influence du niveau de concentration ou du niveau d'interférents sur la valeur de ces caractéristiques
- l'éventuelle dérive dans le temps de ces caractéristiques.

Contexte et travaux antérieurs

- **Variation des caractéristiques de performance des analyseurs en fonction de la concentration** (opération différée en 2006)

Les procédures normatives d'évaluation des analyseurs prévoient d'effectuer les tests à deux niveaux de concentration en mesurande (excepté le test de linéarité) : à zéro et en un point en sensibilité, et dans le cas de la détermination de l'influence des interférents, à une concentration en interférent.

Or les budgets d'incertitude doivent être établis pour des niveaux de concentration en mesurande et en interférents qui ne sont pas forcément ceux appliqués lors de l'évaluation.

L'objectif de l'étude est donc de vérifier si les tests de performance des analyseurs à 2 niveaux de concentration en mesurande sont suffisants pour l'établissement des budgets d'incertitude, et si les valeurs peuvent être extrapolées à des concentrations différentes, et dans quelles limites (en termes de valeur de la caractéristique de performance et de ratio concentration de test/concentration d'extrapolation).

La question se pose notamment pour l'incertitude au niveau de la valeur limite annuelle, qui risque d'être majorée en utilisant les valeurs de caractéristiques de performance obtenues à partir de tests qui sont effectués sur la valeur limite horaire (le test d'influence des interférents, par exemple).

- **Amélioration de la réponse des analyseurs de NO₂ en situation de proximité**

Les études menées en 2004 et 2005 sur les 3 régimes transitoires des analyseurs d'oxydes d'azote", en collaboration avec des AASQA ont mis en évidence des écarts de réponse en NO₂ des analyseurs d'oxydes d'azote par chimiluminescence, notamment pour ceux ayant un fonctionnement "cyclique" (induisant un décalage dans le temps de la mesure de NOx et de NO), lors de variations rapides de concentration (site de proximité). Cela pose notamment un problème en matière de surveillance du NO₂ au niveau des valeurs limites, la Directive 1999/30/CE imposant un nombre limité de dépassement des seuils.

Suite à des échanges avec les constructeurs sur l'optimisation du paramétrage des analyseurs pour ce type de site, et sur les évolutions techniques possibles, il a été prévu en 2006 de tester le comportement d'analyseurs de nouvelle génération.

Si des écarts sont toujours constatés, les constructeurs devront s'engager à apporter des modifications (il semblerait que ce soit déjà le cas sur un modèle testé par une AASQA), et il conviendra en 2007 de valider ces modifications.

L'étude sera donc à conduire si des modifications sont apportées, dans les prochains mois, sur les analyseurs par les constructeurs pour corriger les écarts de mesure en NO₂ ; ou en 2008, dans le cas contraire.

- **Evolution dans le temps des performances des analyseurs**

Les évaluations d'analyseurs effectuées dans le cadre des travaux du LCSQA ont montré que certaines caractéristiques de performance des analyseurs ont un impact significatif sur la justesse de la mesure et sur l'incertitude associée aux résultats de mesurage. C'est le cas de la sensibilité aux paramètres d'influence (en particulier température ambiante et interférents).

Or, comme présenté lors du séminaire du 13 octobre 2005 dans le cadre de l'étude "harmonisation des contrôles des analyseurs", compte tenu des moyens nécessaires pour mettre en œuvre ces tests, ceux-ci ne sont pas réalisables à un coût acceptable, par les AASQA (ou pas de façon régulière).

Ils sont déterminés lors de la mise en œuvre d'essais d'approbation de type, mais il conviendrait de vérifier que ces caractéristiques ne se dégradent pas dans le temps, risquant de conduire à des erreurs de mesure et à une augmentation de l'incertitude au-delà du seuil admissible.

Pour cela, un suivi dans le temps de ces caractéristiques est à effectuer sur des analyseurs fonctionnant en station (étude à mener en collaboration avec des AASQA), afin d'évaluer les dérives des coefficients de sensibilité et leur impact sur les écarts et sur l'incertitude de mesure. Ces résultats permettront, également, de définir si ces paramètres peuvent constituer des indicateurs de renouvellement des appareils.

Travaux proposés pour 2007

- **Variation des caractéristiques de performance des analyseurs en fonction de la concentration**

Les travaux proposés en 2007 consistent à déterminer si les caractéristiques de performance d'un analyseur peuvent être extrapolées lors de l'établissement d'un budget d'incertitudes à des niveaux de concentration en mesurande et en interférents différents de ceux appliqués lors de l'évaluation de l'appareil, et de proposer des règles d'extrapolation.

Les caractéristiques de performance prises en compte dans les budgets d'incertitude à différentes concentrations en mesurande (concentrations de la gamme d'approbation de type définie dans les normes et en dehors de cette gamme) seront testées : répétabilité, dérive, sensibilité aux paramètres d'influence et sensibilité aux interférents.

Les essais seront effectués en 2007, pour les analyseurs d'O₃ et en 2008 pour les analyseurs de NO_x. Pour chaque polluant, deux modèles d'analyseurs et deux analyseurs par modèle seront testés.

- **Amélioration de la réponse des analyseurs de NO₂ en situation de proximité**

Suite aux écarts de réponse des analyseurs de NO₂ constatés lors des essais réalisés en 2006 – sur-estimation ou sous-estimation de la concentration en NO₂ liée au décalage dans le temps de la mesure en NO_x et en NO – , si les constructeurs d'analyseurs s'engagent à apporter des modifications aux appareils pour corriger cet artéfact, le but des travaux en 2007 sera de réaliser des essais des appareils modifiés afin de valider l'amélioration apportée.

Les essais consisteront à **observer les réponses des analyseurs modifiés lors d'injections de mélanges gazeux avec des fluctuations rapides en NO et NO₂** pour lesquelles les concentrations en NO, NO₂ et NO_x seront maîtrisées et couvriront les gammes de concentration susceptibles d'être rencontrées en site de proximité. Les essais seront réalisés sur 2 appareils de même modèle.

- **Evolution dans le temps des performances des analyseurs**

Afin de déterminer si les facteurs de sensibilité aux interférents et aux paramètres d'influence évoluent dans le temps et peuvent conduire à des écarts de mesure ainsi qu'à un dépassement du seuil d'incertitude maximum fixé dans les Directives, il convient de suivre l'évolution de ces caractéristiques de performances sur des appareils pendant plusieurs années.

Pour ce faire il est proposé de **réaliser des tests sur une durée de 3 ans, sur plusieurs modèles d'analyseurs d'âges différents, mesurant l'ozone et les oxydes d'azote** :

- Analyseurs en station depuis 5 ans pour disposer des valeurs des caractéristiques entre 5 et 7 ans
- Analyseurs en station depuis 8 ans pour disposer des valeurs des caractéristiques entre 8 et 10 ans

Compte tenu des priorités de travail du LCSQA, le programme initialement prévu pour l'exercice 2007 débutera en 2007 et se poursuivra en 2008.