



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



**THEME METROLOGIE - APPAREILS DE MESURE -
ETUDE 2/1 - 2012
EVALUATION DES PERFORMANCES METROLOGIQUES
DES APPAREILS POUR LA MESURE DE NO₂**

Programme 2012

Sabine CRUNAIRE (LCSQA – Mines Douai)





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, 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 Générale de l'Energie et du Climat (Bureau de la Qualité de l'Air) du Ministère de l'Écologie, du Développement Durable et de l'Énergie (MEDDE), 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.



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

ECOLE DES MINES DE DOUAI

DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

**Programme financé par la
Direction Générale de l'Energie et du Climat (DGEC)**

2012

**Evaluation des performances métrologiques
des appareils pour la mesure du NO₂**

**Sabine CRUNAIRE
avec la collaboration technique de
Emmanuel TISON**

Convention : 2200624769

Programme 2012

SOMMAIRE

RESUME DE L'ETUDE	9
1..... INTRODUCTION : CONTEXTE ET PROBLEMATIQUE	11
2..... ETAT DE L'ART CONCERNANT LA MESURE SPECIFIQUE DU NO₂	13
3..... PRINCIPE DE MESURE DE L'AS32M	14
4..... PRESENTATION DE L'ANALYSEUR AS32M D'ENVIRONNEMENT SA	17
5..... ESSAIS METROLOGIQUES EN LABORATOIRE	19
5.1 Génération du NO₂	19
5.2 Essais en laboratoire	19
5.2.1 Temps de réponse	21
5.2.1 Dérive à court-terme	22
5.2.1.1 <i>Dérive de zéro</i>	22
5.2.1.2 <i>Dérive au point d'échelle</i>	22
5.2.2 Répétabilité	23
5.2.3 Linéarité	24
5.2.4 Conclusions.....	25
5.3 Exercice d'intercomparaison de mesure	25
6..... EVALUATION DES PERFORMANCES DE MESURE SUR LE TERRAIN EN COMPARAISON D'UN ANALYSEUR DE REFERENCE	26
7..... CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	26

RESUME DE L'ETUDE

Evaluation des performances métrologiques des appareils pour la mesure du NO₂

Sabine CRUNAIRE, LCSQA-Mines Douai
sabine.crunaire@mines-douai.fr, tel : + 33 (0)3 27 71 26 01

Le dioxyde d'azote (NO₂) fait partie des espèces traces que l'on retrouve dans l'atmosphère et qui impacte directement la santé et l'environnement. La Directive 2008/50/CE fournit des exigences et des recommandations pour le suivi réglementaire des concentrations de cette espèce dans l'air ambiant (implantation des capteurs, différentes valeurs limites et seuils). La norme NF EN 14211 décrit la méthode de référence pour la mesure de NO et des NO_x par chimiluminescence. Cette méthode présente quelques inconvénients : mesure indirecte du NO₂, gestion des espèces interférentes, fiabilité des mesures lorsque les fluctuations de concentration sont brutales, etc. Pour pallier à ces inconvénients, de nouveaux analyseurs de NO₂ dans l'air ambiant permettant de réaliser des mesures directes ou non, à temps de réponse rapide et pour des très faibles teneurs sont ou seront prochainement disponibles sur le marché. Deux appareillages ont été identifiés : l'analyseur spécifique de NO₂ AS32M d'Environnement SA (développement au stade de la présérie) et l'analyseur de NO & NO₂ T200UP BLC d'API (déjà sur le marché).

Au cours de l'année 2012, les travaux de Mines Douai réalisés dans le cadre du LCSQA ont porté sur les actions suivantes :

- Evaluation des performances en laboratoire de l'appareil pour la mesure directe et rapide du NO₂ AS32M d'Environnement SA. Les tests réalisés sont basés sur les tests décrits dans l'approbation par type des analyseurs automatiques d'oxydes d'azote (NF EN 14211) et dans le guide de démonstration d'équivalence. Toutefois, les essais se sont limités aux paramètres suivant : linéarité, temps de réponse, répétabilité, dérive, influence de l'humidité et de gaz tels que l'O₃, le CO, le SO₂ et le NO. Cette évaluation s'est poursuivie par un essai d'intercomparaison avec plusieurs autres analyseurs par chimiluminescence (API, ThermoScientific) réalisé par le LMPA (Laboratoire de Métrologie des Polluants Atmosphériques) de l'Ecole des Mines de Douai dans le cadre de la chaîne d'étalonnage des analyseurs de polluants atmosphériques de la région Nord-Pas de Calais
- Etude du principe de mesure mis en jeu dans l'AS32M pour identifier d'autres espèces potentiellement interférentes.
- Tester du comportement sur le terrain de l'AS32M d'Environnement SA (et du T200UP Blue Light Converter d'API). Compte tenu de la livraison tardive des appareils, ces essais sont décalés en 2013. Selon les prévisions actuelles, ces instruments seront placés en station fixe, en parallèle d'un appareil classique de mesure par chimiluminescence dans deux typologies différentes de sites : un site de proximité trafic (Roubaix) et sur un site sous influence marine (Outreau) afin de rendre compte le mieux possible des potentialités d'utilisation des deux appareils dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air et de tester l'influence d'espèces interférentes potentielles (composés bromés et iodés). Pour la mise en œuvre de ces essais sur le terrain, la collaboration technique d'Atmo Nord-Pas de Calais a été sollicitée.

1 INTRODUCTION : CONTEXTE ET PROBLEMATIQUE

Les oxydes d'azote présents dans la troposphère sont principalement émis sous forme de monoxyde d'azote (NO). Le NO se transforme très rapidement en dioxyde d'azote (NO₂) et on peut évaluer le contenu en oxydes d'azote par la somme NO_x = NO + NO₂. Les NO_x sont émis par des sources naturelles (intrusions stratosphériques, éclairs, processus de nitrification/dénitrification des sols, etc.) et des sources anthropiques (combustion d'énergie fossiles ou feux de biomasse). Malgré leurs faibles concentrations dans l'atmosphère, ces oxydes d'azote jouent un rôle central dans la chimie atmosphérique (contrôle de la production d'ozone troposphérique, contribution au phénomène de pluies acides et de "smog" photochimique, formation d'autres espèces oxydantes comme les radicaux nitrates) [1]. De plus, d'un point de vue sanitaire ces composés sont des irritants respiratoires et réduisent le pouvoir oxygénateur du sang en cas d'exposition chronique [2]. Seule une petite partie (< 10%) des NO_x est émise directement sous forme de NO₂. La majeure partie résulte de la réaction très rapide du NO avec l'oxygène, avec l'ozone ou encore avec les radicaux peroxy (HO₂ et RO₂). Ainsi, les concentrations troposphériques de NO₂ peuvent varier de moins de 100 ppt (ng.m⁻³) (environnement rural) jusqu'à une centaine de ppm (mg.m⁻³) dans les zones très polluées [3] et être très variables au cours du temps en fonctions des émissions et des paramètres environnementaux. Il est par conséquent nécessaire de recourir à des dispositifs analytiques capables de déterminer rapidement (de l'ordre de quelques secondes) les concentrations des différents oxydes d'azote dans l'atmosphère sur une plage étendue de concentration.

Dans le cadre de la surveillance de la qualité de l'air, les mesures de NO et NO₂ sont soumises à la norme de référence NF EN 14211¹ (Qualité de l'air ambiant - Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en dioxyde d'azote et monoxyde d'azote par chimiluminescence) qui sera révisée en 2012. Les appareils de mesure du NO₂ actuellement utilisés en routine par les AASQA mesurent les NO_x et le NO [4]. La procédure consiste à d'abord mesurer la concentration de NO contenu dans l'air (« canal NO ») et ensuite à convertir le NO₂ contenu dans l'air en NO dans un four catalytique ou photolytique pour enfin remesurer une concentration totale en NO (« canal NO_x ». Cette manipulation s'effectue dans la majorité des cas avec une seule chambre de mesure et un même détecteur par commutations cycliques entre les canaux NO_x et NO. Il en résulte que les échantillons correspondant aux canaux NO_x et NO sont prélevés successivement à des intervalles de quelques secondes, et que les concentrations de NO_x et de NO dans l'échantillon gazeux peuvent avoir évolué pendant ces intervalles. La mesure en NO₂ résultant de la différence entre les canaux NO_x et NO, on observe alors tantôt une surestimation du NO₂, tantôt une sous estimation du NO₂ avec apparition éventuelle de valeurs négatives de NO₂.

Ce problème est bien connu des constructeurs d'appareillage de mesure des NO_x par chimiluminescence et peut conduire à des écarts de réponses lorsque les niveaux de concentration en NO et en NO_x varient assez rapidement par rapport à la durée du cycle interne de l'appareil, c'est-à-dire en particulier sur les sites en proximité du trafic automobile. Par exemple, l'étude LCSQA menée en 2006 a montré qu'en fonction de l'appareil utilisé et de la concentration en NO interférant dans la mesure du NO₂, des

¹ NF EN 14211:2012 "Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en dioxyde d'azote et monoxyde d'azote par chimiluminescence".

erreurs relatives minimales de 10% étaient faites lorsque la durée d'acquisition de la mesure était de l'ordre de 10 à 15 secondes. Ces erreurs peuvent même dans certains cas atteindre 100% [5]. Cela pose notamment un problème en matière de surveillance du NO₂ au niveau des valeurs limites, la Directive 2008/50/CE imposant un nombre limité de dépassement des seuils annuels (Valeur limite horaire pour la protection de la santé humaine : 200 µg.m⁻³ à ne pas dépasser plus de 18 fois par année civile ; Valeur limite annuelle pour la protection de la santé humaine : 40 µg.m⁻³ ; seuil d'alerte à 400 µg.m⁻³ sur trois heures consécutives dans des lieux représentatifs d'une surface d'au moins 100 km² ou une zone ou une agglomération entière, la plus petite surface étant retenue, un dépassement de cette dernière valeur implique une information à la population [6]).

Il existe des solutions palliatives à cette technique, comme l'ajout de boucle de retard permettant la mise en phase les mesures de NO_x et de NO (option disponible par exemple sur l'analyseur Thermo Scientific modèle 42i) [7]. Mais ceci présente toujours les autres inconvénients qui sont :

- de ne pas donner une mesure directe du NO₂ ;
- de nécessiter l'utilisation d'un four pour la conversion de NO₂ en NO qui pose des problèmes de représentativité de l'échantillon, de tenue dans le temps et de maintenance ;
- de nécessiter l'utilisation d'ozone qui est agressif pour les appareils et leurs environnements directs ;
- de ne pas remédier aux problèmes d'interférences des espèces présentes dans l'air ambiant. Dans la norme, seuls le NH₃, le CO₂, l'O₃ et l'H₂O sont pris en compte comme interférent mais il en existe beaucoup d'autres (espèces organiques azotées notamment) [8 et 9].

Un autre point sur lequel les méthodes par chimiluminescence posent un problème concerne la satisfaction de l'objectif de qualité requis par la Directive européenne 2008/50/CE vis-à-vis de l'incertitude pour les mesures individuelles des concentrations en NO₂ moyennées sur une heure qui doit être inférieure ou égale à 15% dans la plage de la valeur limite appropriée. Selon un article de Gerboles *et al.* [10], si on prend en compte l'incertitude relative globale (calculée conformément au Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement), ce critère ne serait jamais atteint pour des concentrations en NO₂ inférieures à 50-80 ppb (en fonction de la proportion NO_x/NO). La plus grande part de l'incertitude sur la mesure étant attribuée aux effets conjoints des interférences de la vapeur d'eau et du PAN (nitrate de peroxyacétyle) à l'interdépendance des concentrations en NO et en NO₂.

Dans ce contexte, le rôle du LCSQA-Mines Douai inclus à la fois des travaux métrologiques (test et mise au point de méthodes de mesures), mais aussi une veille technologique sur les nouveaux instruments commercialisés ou en développement.

En 2012, ont été menées à bien les activités suivantes :

- Etude du principe de mesure mis en jeu dans l'AS32M et comparaison à d'autres instruments nouvellement mis sur le marché ou en cours de développement ;
- Evaluation des performances en laboratoire de l'appareil pour la mesure directe et rapide du NO₂ AS32M d'Environnement SA ;
- Essai d'intercomparaison de mesure en laboratoire avec plusieurs autres analyseurs par chimiluminescence (API, Thermo Scientific) ;
- Test du comportement sur le terrain de l'AS32M d'Environnement SA.

2 ETAT DE L'ART CONCERNANT LA MESURE SPECIFIQUE DU NO₂

Un état de l'art le plus exhaustif possible des différentes techniques d'analyse de NO_x (NO et NO₂) est présenté en Annexe A dans un tableau comparatif des dispositifs de mesure de NO / NO₂ / NO_x.

Parmi toutes ces technologies, seules les technologies récentes basées sur un principe qui permet une analyse directe et rapide du NO₂, avec une limite de détection de l'ordre de 1 ppb, pour des applications de mesure à la qualité de l'air sont détaillées et comparées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Principales caractéristiques de 3 principes/dispositifs de mesure directe et rapide du NO₂

	AS32M – Environnement SA [11]	Dual Laser Quantum Cascade Laser Trace Gas Monitor – Aerodyne Research Inc. [12]	NO₂ Analyzer – Los Gatos Research Inc. [13]
État d'avancement du produit	Analyseur commercial En cours de démonstration d'équivalence TUV et US-EPA	Analyseur commercial Pas de distributeur en France – Achat possible aux USA	Analyseur commercial Existe en 2 versions (rack ou paillasse de laboratoire) Distribué en France par Envicontrol
Photographie du produit			
Principe de mesure	LED-CAPS ²	QCLAS	Laser-OA-ICOS ³
Source lumineuse	LED bleue modulée à 16 kHz	Laser à cascade quantique centré à 1606 cm ⁻¹	En fonction de la version diode laser télécom ou laser à cascade quantique
Limite de détection⁴	100 ppt (2σ)	20 ppt (1s) – 10 ppt (100 s)	Modèle « hautes- performances » : 50 ppt (1s) – 10 ppt (60 s)
Temps de réponse	16 s	≤ 2 s	≤ 10 s
Erreur de répétabilité	< ± 1 %	± 2 %	~ 50 ppt
Ecart de linéarité (sur la gamme considérée)	≤ 2 %	≤ 1%	≤ 1%
Dérive court- terme (24 h)	≤ 1 ppb	Négligeable	≤ 50 ppt (version laboratoire)

² LED-CAPS : Light-Emitting Diode-Cavity Attenuated Phase Shift

³ OA-ICOS : Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy

⁴ Le temps entre parenthèses correspond à la durée d'acquisition minimale pour atteindre la limite de détection annoncée

	AS32M – Environnement SA [11]	Dual Laser Quantum Cascade Laser Trace Gas Monitor – Aerodyne Research Inc. [12]	NO₂ Analyzer – Los Gatos Research Inc. [13]
Dimensions	Longueur : 591 mm Largeur : 483 mm Hauteur : 133 mm	Longueur : 530 mm Largeur : 660 mm Hauteur : 710 mm	Version standard : Longueur : 593 mm Largeur : 469 mm Hauteur : 216 mm Version "hautes performances" : Longueur : 593 mm Largeur : 469 mm Hauteur : 346 mm
Poids	9 kg	72 kg	Version standard : 27 kg Version "haute performance" : 40 kg
Risque d'interférences⁵	Ozone, composés halogénés	Humidité	Humidité
Avantages	- utilisation LED → composant courant à faible coût - fonctionnement proche des analyseurs « classiques » air ambiant - utilisation filtre à particules et sécheur échantillon pour s'affranchir de certains risques d'interférences	- finesse de l'émission spectrale (laser) → sélectivité	- finesse de l'émission spectrale (laser) → sélectivité
Inconvénients	- mesure intégrée sur une plage de longueur d'onde → problème de gestion des interférences	- fragilité et encombrement en application de terrain – réseau de surveillance - coût	- encombrement en application de terrain – réseau de surveillance - pas d'affichage en façade
Prix (H.T.)	~ 15 k€	> 100 k€	> 40 k€ (coût sécheur intégré)

3 PRINCIPE DE MESURE DE L'AS32M

L'AS32M développé par Environnement SA est basé sur une technique de mesure de décalage de phase induit par une cavité optique, encore appelée Cavity Attenuated Phase Shift (CAPS) [14]. Cet analyseur fonctionne sur le même principe qu'un spectromètre d'absorption optique. Il comprend une LED émettant dans le bleu comme source lumineuse, une cellule de mesure composée par deux miroirs haute réflectivité centrés à 450 nm et un phototube pour la détection. L'efficacité de l'analyseur vient du fait que le spectre d'absorption du NO₂ dans cette gamme de longueur d'onde est un spectre large bande (voir Figure 1 ci-dessous).

⁵ Les risques d'interférences « chimiques » sont ici donnés en fonction de la plage de longueur d'onde utilisée pour la mesure optique et par comparaison des spectres d'absorption des espèces atmosphériques

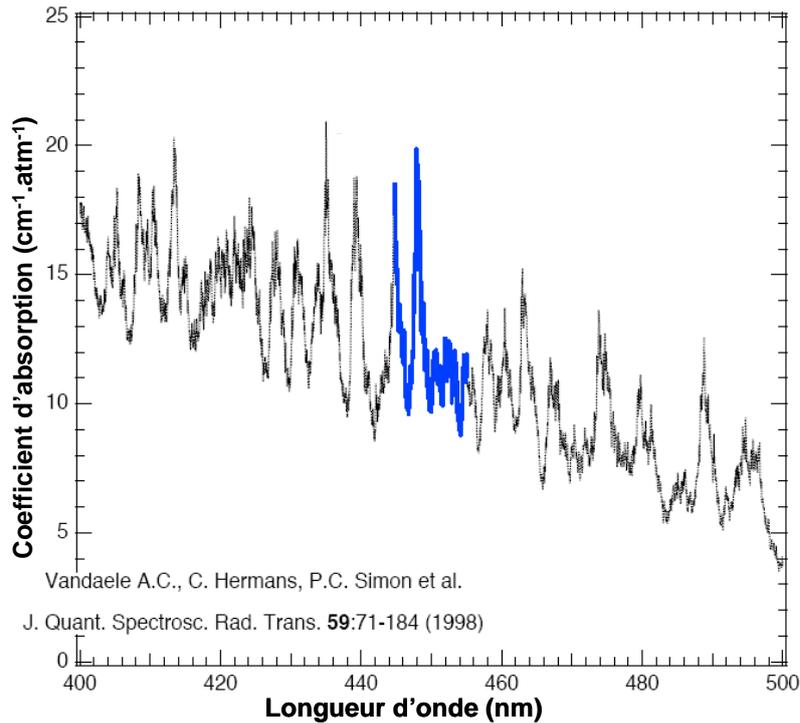


Figure 1 : Spectre d'absorption du NO_2 dans la zone spectrale 400-500 nm (domaine bleu-vert). La bande couverte par l'analyseur NO_2 est représentée en bleu.

A la différence d'un spectromètre d'absorption conventionnel, pour lequel la concentration de l'espèce absorbante est déterminée en mesurant l'atténuation de la lumière, l'analyseur AS32M repose sur la détermination de la durée moyenne passée par la lumière dans la cellule de mesure. La présence de NO_2 dans la cellule, de part son absorption, a pour effet de faire diminuer cette durée moyenne. Compte tenu de la vitesse de la lumière et du très faible coefficient d'absorption du NO_2 , un très long trajet est nécessaire pour déterminer cette variation avec précision. Ceci est réalisé en formant une cavité optique avec 2 miroirs haute réflectivité ($R > 99,98\%$) qui permet d'obtenir un trajet optique équivalent de plusieurs kilomètres. En l'absence d'espèces absorbantes, le temps de vie des photons dans la cavité est de l'ordre de quelques microsecondes.

Pour mesurer le temps moyen passé par les photons dans la cavité, l'émission lumineuse de la LED est modulée par une fonction créneau avant d'entrer dans la cavité par le premier miroir haute réflectivité. La lumière passe au travers de la cellule d'absorption et ressort par le second miroir avant d'être détectée par le phototube. La forme de l'onde de sortie est déformée et déphasée par rapport au créneau d'entrée (voir Figure 2).

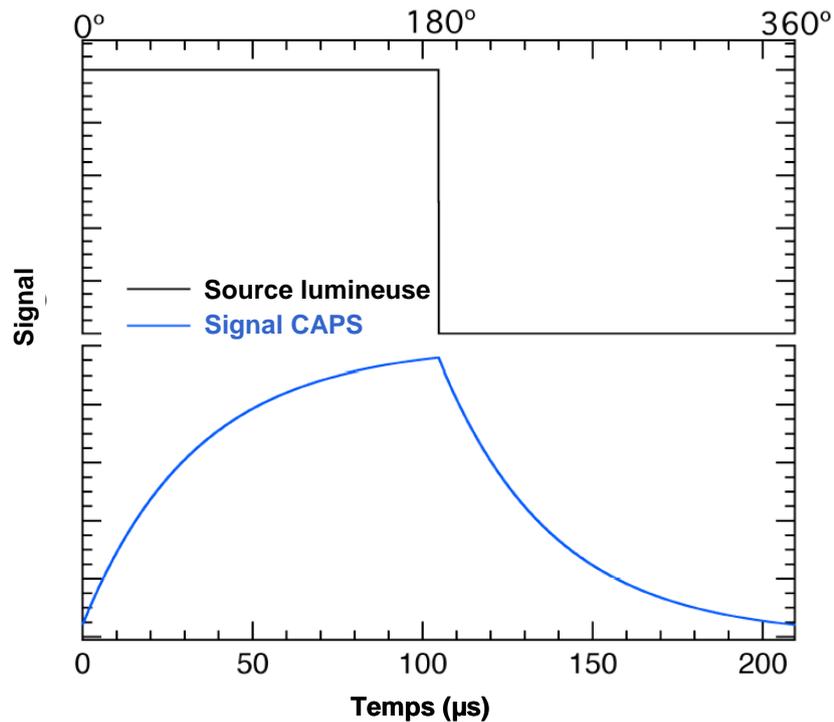


Figure 2 : En noir, signal créneau appliquée à la LED. En bleu, signal en sortie de cavité optique vu par le phototube.

La distorsion est le résultat d'une sortie exponentielle de la lumière en dehors de la cavité optique. La valeur de l'angle de déphasage (θ) est fonction des paramètres de l'analyseur : longueur de la cavité optique, coefficient de réflectivité des miroirs et fréquence de modulation de la LED et est fonction de l'absorption du NO_2 selon l'équation :

$$\cot \theta = \cot \theta_0 + \frac{c}{2\pi f} \alpha_{\text{NO}_2} \chi$$

Avec $\cot \theta$ la cotangente de l'angle de déphasage θ , c la célérité de la lumière, f la fréquence de modulation de la LED, α_{NO_2} le coefficient d'absorption du NO_2 et χ la concentration en NO_2 . Le terme $\cot \theta_0$ correspond à la valeur de l'angle de déphasage correspondant à la cavité sans espèce absorbante.

Le schéma de principe général de l'AS32M est présenté sur la Figure 3. Des miroirs de haute réflectivité ferment les extrémités de la cellule de mesure et forment ainsi la cavité optique. La LED, les lentilles de focalisation et de collimation et le filtre optique sont fixés directement à la cellule de mesure. La lumière en sortie de cellule est dirigée vers un phototube où le signal pourra être intégré, numérisé et envoyé au système d'acquisition. Des capteurs de température et de pression permettent de faire les corrections nécessaires sur le coefficient d'absorption du NO_2 .

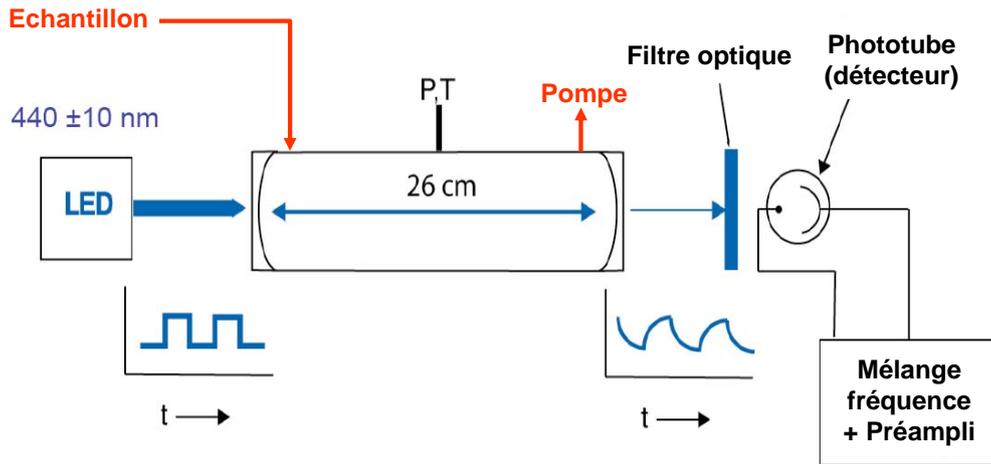


Figure 3 : Schéma de principe de l'analyseur CAPS pour la mesure du NO_2 .

4 PRESENTATION DE L'ANALYSEUR AS32M D'ENVIRONNEMENT SA

L'AS32M d'Environnement SA est un analyseur semblable aux analyseurs de la série 2M. La face avant de l'appareil (voir Figure 4a) comporte un interrupteur marche/arrêt, un écran monochrome à cristaux liquides et un clavier 6 touches. Une option permet de remplacer l'écran et le clavier par un écran tactile en couleur (voir Figure 4b).



Figure 4 : (a) Photographie de la face avant de la version standard de l'AS32M. (b) Photographie de la face avant de la version « écran couleur » de l'AS32M.

La face arrière de l'appareil regroupe les éléments pour les connexions électriques, fluidiques et informatiques ainsi que le bloc de ventilation (voir Figure 5).

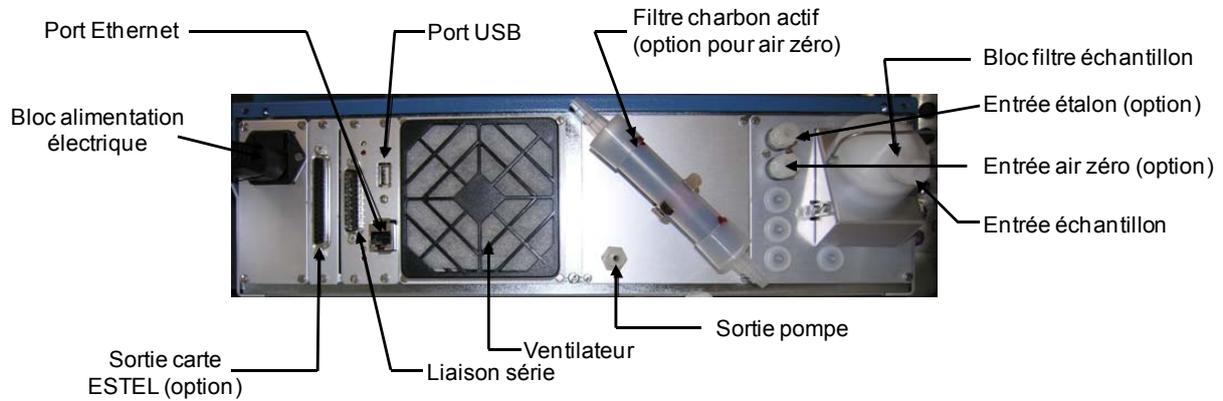


Figure 5 : Vue de la face arrière de l'AS32M.

A l'intérieur du rack de l'AS32M, on retrouve un emplacement pour les organes nécessaires à la mesure physique et un emplacement pour la partie électronique/électrique de l'appareil (voir Figure 6).

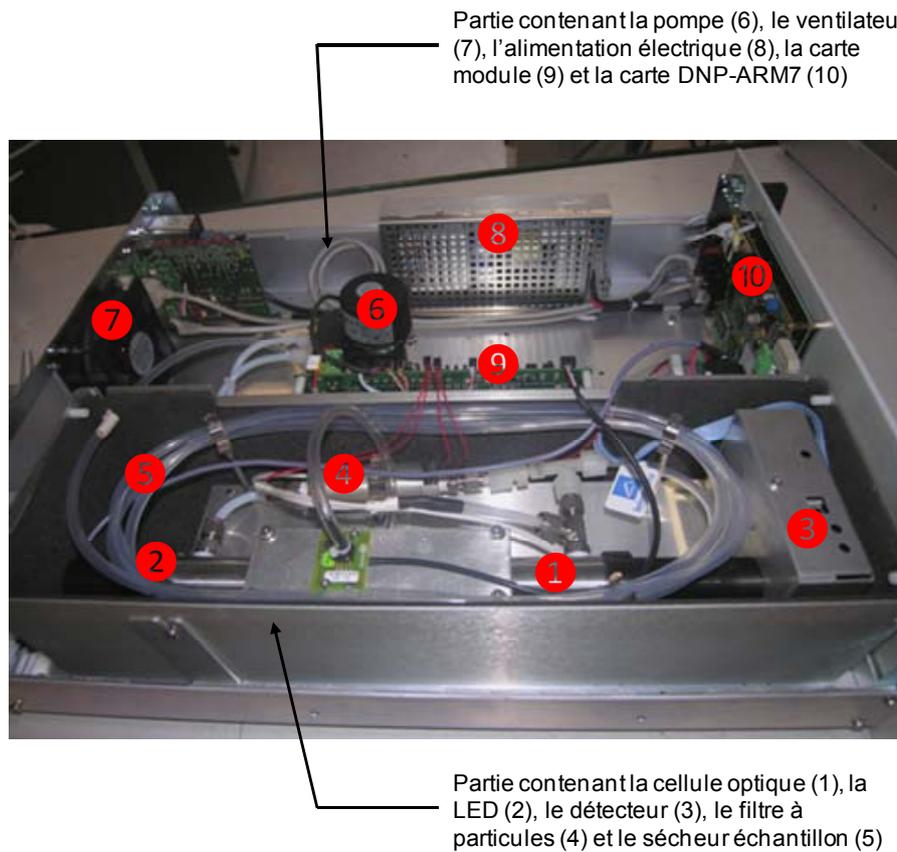


Figure 6 : Vue interne de l'AS32M.

5 ESSAIS METROLOGIQUES EN LABORATOIRE

5.1 Génération du NO₂

La génération du NO₂ au laboratoire et a fortiori sur le terrain pose des problèmes de reproductibilité et de répétabilité. Pour les essais en laboratoire, 2 moyens pour générer le NO₂ ont été utilisés :

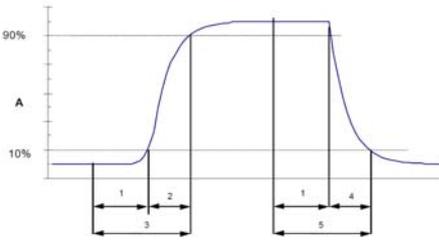
- utilisation d'une bouteille de gaz dilué dans l'air et certifiée par le LNE à une concentration de 192,8 ppbV ;
- utilisation de la méthode de Titration en Phase Gazeuse (TPG). C'est de cette façon qu'est généralement vérifié le rendement de conversion de four de conversion de NO₂ en NO utilisé dans les analyseurs basés sur la méthode par chimiluminescence. En TPG, le NO₂ est produit par réaction d'oxydation du NO par l'ozone (généralement en excès). Cette méthode a notamment été utilisée pour les essais d'interférence et pour les essais de linéarité en plus grande concentration.

Les dilutions ont été réalisées par mélange avec de l'air zéro à l'aide de régulateurs de débit massique (débit minimal généré de 2 L/min). L'ensemble du système a été laissé en fonctionnement pendant 48 heures avant de démarrer les mesures afin de s'assurer de la passivation du manomètre, des RDM et des lignes de prélèvement.

5.2 Essais en laboratoire

Les tests en laboratoire ont été menés en utilisant une version pré-série de l'appareil et les procédures telles que détaillées dans les paragraphes ci-dessous et en suivant les recommandations du guide de démonstration d'équivalence des méthodes de mesures pour l'air ambiant [15]. Seuls les paramètres présentés dans le Tableau 2 ont été étudiés. La gamme de mesure utilisée (0-200 ppb) est légèrement différente de celle préconisée dans la norme NF EN14211 pour l'approbation de type soit 0-250 ppbV (0-500 µg.m⁻³). Avant le démarrage des essais en laboratoire, l'analyseur a été calibré et un autozéro a été réalisé. L'acquisition des données a été réalisée à une fréquence d'un point toutes les 5 secondes, à l'aide d'un module d'acquisition National Instruments.

Tableau 2 : Paramètres évalués et procédures des essais laboratoire réalisés sur l'analyseur AS32M d'Environnement SA

Paramètre testé	Procédure de test	Critère de validité	Calculs
Temps de réponse	Appliquer des créneaux de concentration de 50 à 200 ppb (20 et 80 % du maximum de la gamme de certification) Au moins 4 créneaux doivent être appliqués. Lorsque la concentration lue atteint une valeur égale à 98% de la valeur réelle, la concentration peut être changée Détermination des temps de montée, descente, temps mort et temps de réponse à la montée et à la descente	1. La concentration lue doit atteindre une valeur supérieure à 90% de la valeur réelle en moins de 10s après le changement de concentration 2. La différence relative entre les temps de réponse à la montée et à la descente ne doit pas être supérieure à 10%	Les différents temps sont explicités sur la figure ci-dessous :  1 : temps mort 2 : temps de montée 3 : temps de réponse à la montée 4 : temps de descente 5 : temps de réponse à la descente
Dérive à court-terme	Etalonnage et ajustement à zéro et à une valeur comprise entre 175 et 200 ppb (70-80% valeur max de certification) 1. Alimentation en gaz de zéro, attente de stabilisation le temps d'une mesure individuelle ⁶ , enregistrement de 20 mesures individuelles Même procédure avec une alimentation en NO ₂ à une concentration comprise entre 175 et 200 ppb 2. Laisser l'analyseur en situation de mesure avec un prélèvement d'air ambiant pendant au moins 12h 3. Répéter l'étape 1 pour déterminer la dérive	La dérive de zéro doit être ≤ 2ppb (sur 12h) La dérive au point d'échelle doit être ≤ 6ppb (sur 12h)	Zéro _{t=0} = moyenne 20 valeurs lues étape 1 gaz de zéro Zéro _{t=12h} = moyenne 20 valeurs lues étape 2 gaz de zéro Span _{t=0} = moyenne 20 valeurs lues étape 1 NO ₂ entre 175 et 200 ppb Span _{t=12h} = moyenne 20 valeurs lues étape 2 NO ₂ entre 175 et 200 ppb Dérive de zéro = Zéro _{t=12h} - Zéro _{t=0} Dérive de point d'échelle = (Span _{t=12h} - Span _{t=0}) - Dérive de zéro
Répétabilité au zéro	Après écoulement d'une durée correspondant à une lecture indépendante, il faut procéder à 20 mesures élémentaires à une concentration de zéro	L'écart-type de répétabilité doit être ≤ 1 ppb	$s_i = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{n - 1}}$ Avec s_i la déviation standard ; y_i la $i^{\text{ème}}$ mesure et \bar{y} la moyenne de 20 mesures
Répétabilité au niveau de la valeur limite de concentration n horaire	Après écoulement d'une durée correspondant à une lecture indépendante, il faut procéder à 20 mesures élémentaires à une concentration proche de la valeur limite horaire (200 µg/m ³ soit environ 106 ppb)	L'écart-type de répétabilité doit être ≤ 3 ppb	$r_i = t_{n-1;0,05} \cdot s_i$ Avec $t_{n-1;0,05}$ le coefficient de Student pour un niveau de confiance à 0,05 avec n-1 degrés de liberté (pour n=20, $t_{n-1;0,05} = 2,09$) s_i la déviation standard (voir ci-dessus)

⁶ Selon la norme NF EN 14211, une mesure élémentaire ou individuelle correspond à une mesure moyennée sur le temps de réponse de l'analyseur et les mesures indépendantes correspondent à des mesures élémentaires espacées de 4 fois la durée du temps de réponse.

Paramètre testé	Procédure de test	Critère de validité	Calculs
Linéarité	<p>Ajuster la concentration en NO₂ à 225 ppb (90% du max de certification). La linéarité doit être calculée à partir de 6 niveaux de concentration différents couvrant la gamme 0 à 95% de l'intervalle de certification (mesure de zéro incluse). Au minimum 5 mesures indépendantes doivent être réalisées pour chaque niveau de concentration. Les concentrations sont appliquées dans l'ordre suivant : 80%, 40%, 0%, 60%, 20% et 95%. Après chaque changement de concentration un délai minimal égal à 4 fois le temps de réponse doit être respecté avant d'effectuer les mesures à la concentration suivante.</p>	<p>Les résidus maximaux calculés à partir de la fonction de régression linéaire pour les concentrations supérieures à 0 doivent être ≤ 4% de la concentration mesurée. Pour la concentration égale à 0, la valeur du résidu doit être ≤ 5 ppb</p>	<p>Calcul des valeurs moyennes pour chaque niveau de concentration. Détermination d'une régression linéaire à partir des valeurs moyennes calculées. Calcul du résidu relatif pour chaque concentration mesurée. Le plus grand résidu ρ_{\max} et le résidu à la concentration zéro sont comparés aux critères de performance. L'incertitude de mesure standard $u_{\text{linéarité}}$ attribuée à la non-linéarité à la concentration limite vaut :</p> $u_{\text{linéarité}} = \frac{\rho_{\max} \cdot LV}{\sqrt{3}}$

Les détails concernant chacun des tests ci-dessus sont présentés dans les paragraphes suivants. Il est à noter que tous les tests ont été réalisés en plaçant un analyseur par chimiluminescence en parallèle.

5.2.1 Temps de réponse

La détermination des temps moyens de montée et descente a été effectuée en appliquant des créneaux de concentrations successives entre 0 et 192,8 ppb. Un exemple de résultat obtenu avec un enregistrement des données toutes les 5 secondes, est présenté sur la Figure 7.

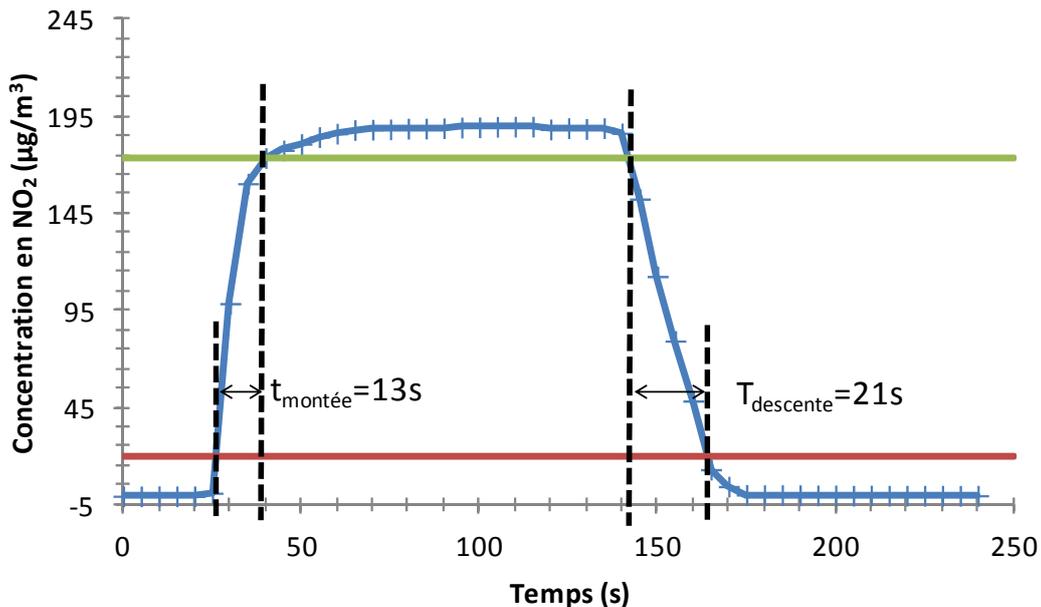


Figure 7 : Temps de réponse à la montée et à la descente de l'analyseur AS32M.

Il est à noter que le test n'a pas été réalisé strictement selon les conditions opératoires définies dans le guide de démonstration d'équivalence [15] (créneau de 0 à 192,8 ppb au lieu de créneau 50 à 200 ppb), néanmoins un temps de montée moyen de 12 secondes (min-max = 8-14), un temps de descente moyen de 17 secondes (min-max = 15-21) et une différence relative moyenne de 6 secondes (min-max = 2-8) ont pu être mesurées sur 5 cycles successifs.

5.2.1 Dérive à court-terme

5.2.1.1 Dérive de zéro

Le suivi de la dérive de zéro de l'AS32M a été réalisé pendant 5 jours en effectuant, selon les prescriptions du constructeur, un ajustage de zéro toutes les 24 heures. La Figure 8 représente le suivi de la dérive sur une semaine. Chacun des points du graphique correspond à une valeur moyenne (20 points espacés de 5 secondes) obtenue après 60 secondes de balayage de l'analyseur à l'air zéro. Entre chacune des mesures, l'analyseur a été laissé en mode prélèvement sur l'air de la pièce.

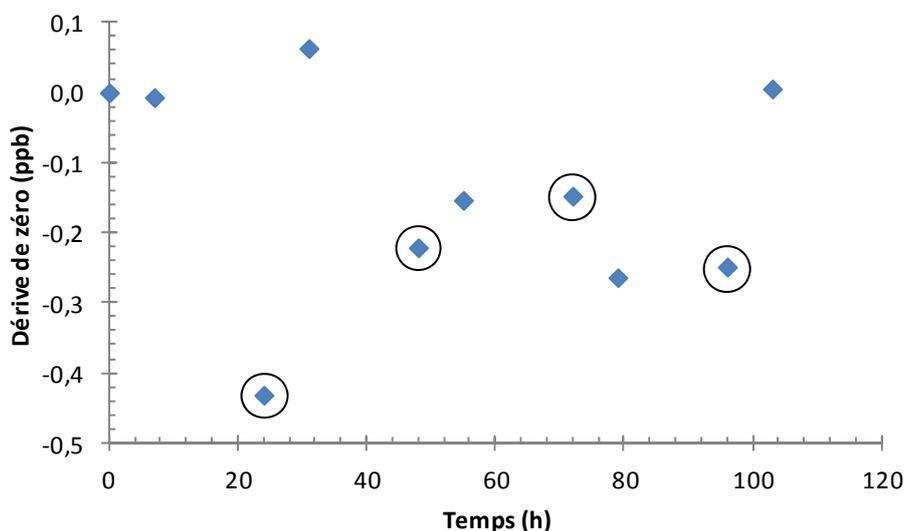


Figure 8 : Suivi de la dérive du zéro de l'AS32M sur 5 jours consécutifs (en mode zéro automatique 24h). Chaque point entouré correspond à une mesure effectuée juste avant un ajustage de zéro.

La dérive de zéro maximale atteinte sur 24 heures a été de 0,4 ppb. La dérive moyenne est égale à 0,3 ppb sur une période de 24 heures.

5.2.1.2 Dérive au point d'échelle

La dérive au point d'échelle a été déterminée selon le protocole inscrit dans le guide de démonstration de l'équivalence. La Figure 9 représente les deux créneaux de concentration à 192,8 ppb espacés par 12 heures de mesures sur un prélèvement d'air intérieur.

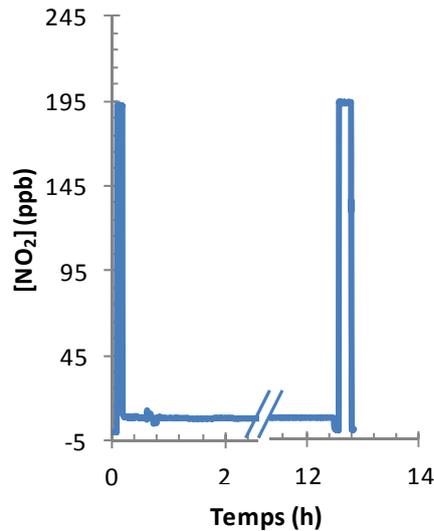


Figure 9 : Créneaux de concentration en NO_2 à 192,8 ppb mesurés par l'AS32M. Entre les créneaux, l'appareil a été laissé en prélèvement d'air intérieur.

La dérive au point d'échelle est ici égale à 1,0 ppb sur 12 heures environ. En reproduisant 3 fois la même procédure, une dérive moyenne de 1,2 ppb pour 12 heures a été déterminée.

5.2.2 Répétabilité

La répétabilité de la mesure a été déterminée avec de l'air zéro et avec du gaz étalon à une concentration d'environ 100 ppb selon le protocole décrit dans le Tableau 2. Dans les deux cas, la répétabilité est meilleure que 0,2 ppb. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 10.

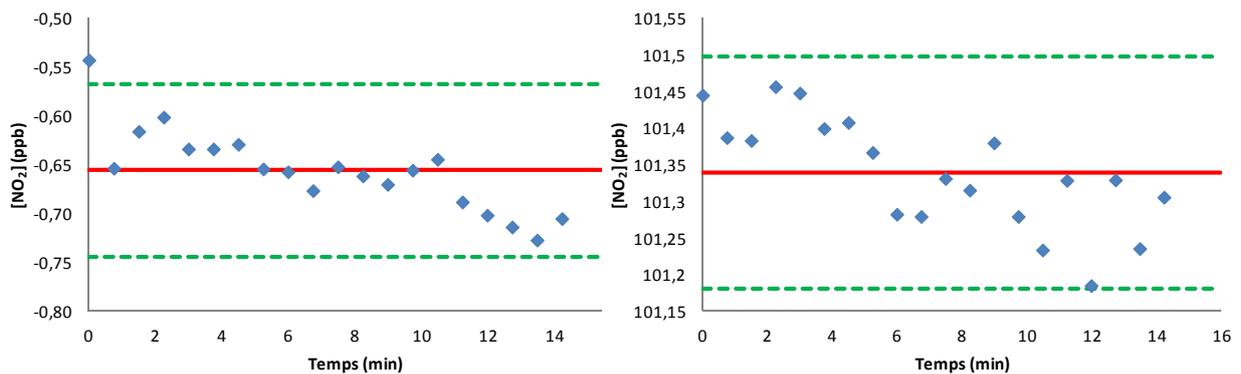


Figure 10 : Répétabilité d'une série de 20 mesures individuelles effectuées à 2 niveaux de concentrations par l'AS32M (Le trait plein rouge représente la valeur moyenne de la série et les traits pointillés verts correspondent à l'écart de répétabilité. A gauche : Répétabilité au zéro. A droite : Répétabilité à une concentration proche de la valeur limite ($200 \mu\text{g}/\text{m}^3$))

5.2.3 Linéarité

Des injections successives de 0,0 ; 192,8 ; 154,2 ; 77,1 ; 115,7 ; 11,6 ; 1,5 ; 115,7 ; 32,5 et 0,0 ppb ont été réalisées et ont permis de tracer la courbe présentée sur la Figure 11.

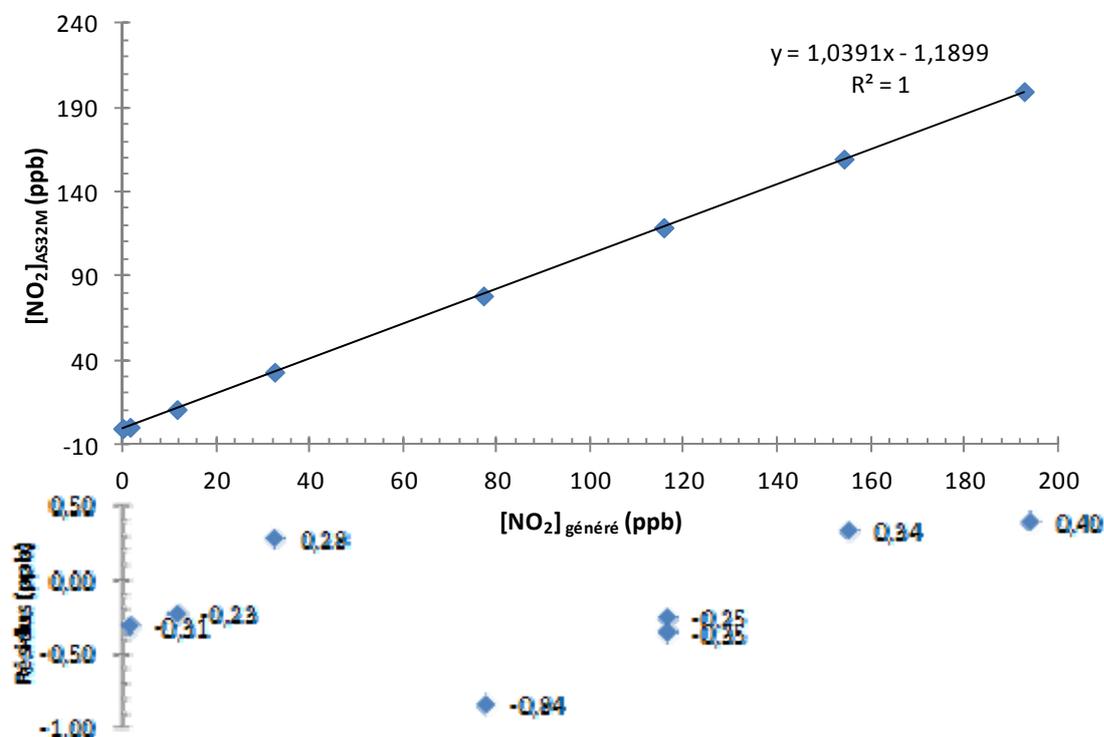


Figure 11 : Droite de régression linéaire de l'AS32M (en haut) et le calcul des résidus (en bas).

Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 3 suivant.

Tableau 3 : Résultats obtenus pour l'essai de linéarité réalisé avec l'AS32M.

Concentration générée (ppb)	Concentration mesurée AS32M (ppb)	Concentration calculée droite de régression (ppb)	Ecart de linéarité (ppb)	Ecart de linéarité relatif (%)
0,0	-0,7	-	-0,7	-
192,8	199,6	199,1	0,4	0,2 %
154,2	159,4	159,1	0,3	0,2 %
77,1	78,1	78,9	-0,8	1,1 %
115,7	118,8	119,0	-0,3	0,2 %
11,6	10,6	10,8	-0,2	2,2 %
1,5	0,1	0,4	-0,3	358,0 %
115,7	118,7	119,0	-0,4	0,3 %
32,5	32,8	32,5	0,3	0,9 %
0,0	-0,7	-	-0,7	-

Selon les résultats présentés dans le Tableau 3, les écarts de linéarité sont conformes aux critères présentés dans le guide de démonstration de l'équivalence [15] hormis pour le point à très faible concentration. Néanmoins le critère de linéarité est vérifié étant donné que ce point ne faisait pas parti des points à effectuer (voir Tableau 2).

5.2.4 Conclusions

Le Tableau 4 ci-dessous répertorie chacun des paramètres testés en laboratoire ainsi que leurs conformités vis-à-vis du référentiel donné dans le guide de démonstration de l'équivalence [15].

Tableau 4 : Récapitulatif des paramètres évalués avec l'AS32M et de leurs conformités vis-à-vis des critères donnés dans le guide de démonstration de l'équivalence [15].

Paramètre étudié	Critère à respecter DoE [15]	Valeur mesurée AS32M ⁷	Conformité DoE
Temps de réponse à la montée	≤ 180 s	14 s	Oui
Temps de réponse à la descente	≤ 180 s	21 s	Oui
Différence montée-descente	≤ 10s ou 10% (la plus petite des 2 valeurs)	8 s	Oui
Dérive à court-terme de zéro	≤ 2 ppb	0,4 ppb	Oui
Dérive à court-terme au point d'échelle	≤ 6 ppb	1,0 ppb	Oui
Répétabilité au zéro	≤ 1 ppb	0,1 ppb	Oui
Répétabilité au niveau de la valeur limite de concentration horaire	≤ 3 ppb	0,2 ppb	Oui
Ecart de linéarité au zéro	≤ 5 ppb	-0,7 ppb	Oui
Ecart de linéarité en concentration	≤ 4 %	1,1 %	Oui

5.3 Exercice d'intercomparaison de mesure

Un essai de comparaison en laboratoire avec plusieurs autres analyseurs par chimiluminescence usuellement utilisés en AASQA (Thermo, série 1M et 2M d'Environnement SA) a été réalisé au LMPA (Laboratoire de Métrologie des Polluants Atmosphériques) de l'Ecole des Mines de Douai ; la figure 12 illustre le comportement de la linéarité de l'AS32M en comparaison de celles des appareils traditionnels par chimiluminescence.

⁷ Lorsque plusieurs séries de mesures ont été effectuées, les valeurs reportées dans la colonne sont les valeurs maximales.

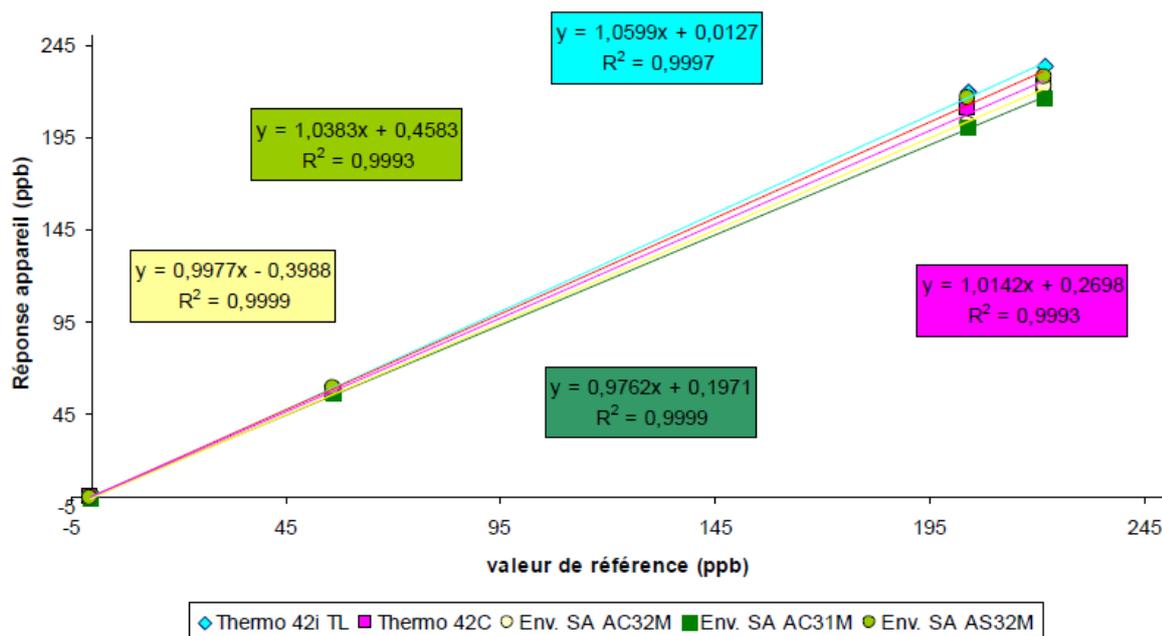


Figure 12 : Linéarité observée sur analyseurs d'oxydes d'azote lors de l'essai de comparaison effectué au LMPA des Mines de Douai

Par ailleurs, lors de cet exercice d'intercomparaison, des essais d'interférence sur la mesure de zéro ont également été réalisés. Les espèces interférentes choisies étaient celles classiquement mesurées en air ambiant : O₃, CO, SO₂ et NO. Aucune de ces espèces n'a montré d'interférence sur la mesure de zéro. Pour finir, un essai d'interférence de l'humidité a été réalisé au zéro et au point d'échelle. Les résultats n'ont montré aucune incertitude significative.

6 EVALUATION DES PERFORMANCES DE MESURE SUR LE TERRAIN EN COMPARAISON D'UN ANALYSEUR DE REFERENCE

Il était également envisagé un essai sur le terrain de l'AS32M d'Environnement SA avec le T200UP Blue Light Converter d'API) en station fixe (en collaboration avec Atmo Nord-Pas de Calais) en parallèle d'un appareil classique de mesure par chimiluminescence. Deux typologies différentes de sites étaient envisagées : un site de proximité trafic (Roubaix n°11034) et un site périurbain sous influence marine (Outreau n°10032). Pour des raisons de disponibilité de matériel, ce test a été différé en 2013.

7 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Un état de l'art le plus exhaustif possible des différentes techniques de mesure spécifique du NO₂ a permis d'identifier l'analyseur AS32M d'Environnement SA parmi les instruments applicables en mesure de la qualité de l'air, sous réserve de démonstration d'équivalence à la méthode de référence. Les critères retenus sont la

possibilité de mesure directe et rapide du NO₂, avec une limite de détection de l'ordre de 1 ppb et avec un coût d'achat inférieur (ou égal) à celui d'un analyseur par chimiluminescence. L'appareil est d'ores et déjà commercialisé et fait l'objet de tests de validation au TÜV et à l'US-EPA.

Une évaluation des potentialités de cet appareil a été réalisée en laboratoire selon les critères et les procédures décrites dans le guide de démonstration de l'équivalence [15]. Tous les paramètres testés se sont montrés conformes vis-à-vis de ce référentiel. Par ailleurs, la réponse de cet analyseur a été comparée à celles données par des analyseurs par chimiluminescence lors d'un exercice d'intercomparaison en laboratoire et aucun écart significatif n'a été relevé.

La dernière phase de ce travail va consister à mettre cet analyseur en situation réelle de mesure. Pour cela, il sera placé courant 2013 dans différentes typologies de station de mesure de la région Nord Pas-de Calais. Les stations qui sont pressenties doivent permettre de vérifier le comportement de l'analyseur sur un site trafic et de déterminer si des espèces telles que les composés halogénés marins peuvent interférer dans les mesures.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Jenkin M. E. and K. C. Clemitshaw "Ozone and secondary photochemical pollutants: chemical process governing their formation in the planetary boundary layer", *Atmospheric Environment*, vol. 34, pp. 2499-2527, **2000**.
- [2] Groupe de travail de la World Health Organization "Health aspects of air pollution with particulate matter, ozone and nitrogen dioxide", Bonn (Allemagne), 98 p., **2003**.
- [3] National Research Council "Rethinking the ozone problem in regional and urban pollution", 524 p., **1991**.
- [4] Environnement S.A "Analyseur d'oxydes d'azote par chimiluminescence - Modèle AC32M", brochure commerciale et manuel produit, en ligne, <http://www.environnement-sa.fr>, **2002**.
- [5] Godet Y. "Évaluation de la réponse des analyseurs de NO₂ en situation de proximité", Rapport du Laboratoire Central de la Qualité de l'Air, 24 p., **2006**.
- [6] Directive 2008/50/CE du Conseil, du 21 mai 2008, concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe.
- [7] Thermo Electron Corporation "Model 42i NO-NO₂-NO_x Analyzer", Brochure commerciale et manuel utilisateur, en ligne, <http://www.thermo.com/>, **2004**.
- [8] Navas M. J., A. M. Jiménez, and G. Galan "Air analysis: determination of nitrogen compounds by chemiluminescence", *Atmospheric Environment*, vol. 31, pp. 3603-3608, **1997**.
- [9] Dunlea E. J., S. C. Herndon, D. D. Nelson, R. M. Volkamer, F. San Martini, P. M. Sheehy, M. S. Zahniser, J. H. Shorter, J. C. Wormhoudt, B. K. Lamb, E. J. Allwine, J. S. Gaffney, N. A. Marley, M. Grutter, C. Marquez, S. Blanco, B. Cardenas, A. Retama, C. R. Ramos Villegas, C. E. Kolb, L. T. Molina, and M. J. Molina "Evaluation of nitrogen dioxide chemiluminescence monitors in a polluted urban environment", *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, vol. 7, pp. 569-604, **2007**.
- [10] Gerlobes M., F. Lager, D. Rembges, and C. Brun "Assessment of uncertainty of NO₂ measurements by the chemiluminescence method and discussion of the quality objective of the NO₂ European Directive", *Journal of Environmental Monitoring*, vol. 5, pp. 529-540, **2003**.
- [11] Environnement S.A "Continuous monitoring of ambient nitrogen dioxide: AS32M analyzer", brochure commerciale, en ligne, <http://www.environnement-sa.fr>, **2012**.
- [12] Aerodyne Research Inc. "Dual laser quantum cascade laser trace gas monitor", brochure commerciale, en ligne, <http://www.aerodyne.com/>, **2010**.
- [13] Los Gatos Research "Fast, accurate, sensitive and direct NO₂ (nitrogen dioxide)", brochure commerciale, en ligne, <http://www.lgrinc.com/>, **2012**.

[14] Kebabian P.L., E.C. Wood, S.C. Herndon, and A. Freedman "A practical alternative to chemiluminescence detection of nitrogen dioxide: Cavity Attenuated Phase Shift Spectroscopy", *Environmental Science and Technology*, vol. 42, pp. 6040-6045, **2008**.

[15] EC Working Group on Guidance for the Demonstration of Equivalence "Guide to the demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods, 92 p., Janvier **2010**.

Annexe A : Tableau comparatif des dispositifs de mesure de NO / NO₂ / NO_x

Technique	Principe	Gaz détecté(s)	Sensibilité maximale	Temps de réponse	Interférences Remarques	Réf.
Tube à diffusion passive	Un filtre imprégné de triéthanolamine est exposé de façon passive (sans action d'une pompe) à l'atmosphère à analyser pendant une période variable de 1 à 2 semaines. Une analyse colorimétrique après formation d'un composé azoïque permet de déterminer la concentration moyenne en NO ₂ .	NO ₂	Gamme ppb	Plusieurs jours	<ul style="list-style-type: none"> - Utilisation adsorbant pour éviter interférence NO - Permettent des études sur des zones vastes (utilisation répandue dans les ASQQA et OQAI) - Faible coût - Pas d'alimentation électrique - Analyse intégrée sur une longue période - Analyse différée au laboratoire 	[A1]
Chimiluminescence	Conversion thermo-catalytique ou photolytique du NO ₂ en NO puis conversion NO en NO ₂ * via réaction avec O ₃ – Détection NO ₂ * entre 500 et 900 nm	NO, NO ₂	50 ppt	2 min	<ul style="list-style-type: none"> - Nitrates organiques, HONO, HNO₃ pour la conversion thermo-catalytique - Peu d'interférences dans le cas de la conversion photolytique 	[A2, A3]
Fluorescence induite par laser (LIF) après conversion	Conversion thermo catalytique ou photolytique du NO ₂ en NO – Détection NO par LIF	NO, NO ₂	2 ppt	3 min	<ul style="list-style-type: none"> - Nitrates organiques, HONO, HNO₃ pour la conversion thermo catalytique - Peu d'interférences dans le cas de la conversion photolytique 	[A4]

Technique	Principe	Gaz détecté(s)	Sensibilité maximale	Temps de réponse	Interférences Remarques	Réf.
Méthode "Luminox"	Détection à 420-425 nm de la lumière émise lors de la réaction gaz-liquide entre le NO ₂ et luminol	NO ₂	5 ppt	1 s	- O ₃ , PAN (peroxyacetylnitrate) - Calibration nonlinéaire pour les faibles concentrations en NO ₂ - Dispositif commercial chez Unisearch Associates, Inc. (http://www.unisearch-associates.com/luminox.htm)	[A5, A6]
Fast-GC + réaction avec Luminol	Séparation par chromatographie en phase gaz (fast-GC, colonne capillaire) du NO ₂ et de ses interférents (PAN notamment)	NO ₂ , PAN	15-20 ppt	30 à 60 s	- peu d'interférent (O ₃ ??) - Dispositif basé sur un dispositif commercial Unisearch Associates	[A5, A6]
LIF "directe"	LIF à 473 ou 410 nm Excitation à 410 ou 473 nm. Collecte et analyse du spectre d'émission de fluorescence produit.	NO ₂	15 ppt si excitation à 410 nm, ~200 ppt si excitation à 473 nm	10 s 60 s	- Peu d'interférence - Calibration nécessaire - Mesures à pression réduite - Mesure très localisée dans le cas de la REMPI du fait de la grande focalisation du faisceau nécessaire	[A7]
REMPI (Ionisation résonnante multiphonique)	Utilisation d'un laser accordable pour exciter le NO ₂ selon la première transition à 2 photons permise (le premier photon amène la molécule dans un état électronique excité intermédiaire et le 2 nd photon ionise la molécule).	NO ₂	5 ppt	20 s		[A8]
DOAS (Differential optical absorption spectroscopy)	La lumière provenant d'une lampe (type lampe au xénon) est collimatée et envoyée en direction de l'atmosphère à sonder. Un réflecteur placé à une distance L de la source, renvoie la lumière. Le spectre de celle-ci peut alors être enregistré et analysé par rapport à des spectres de référence.	NO ₂	< ppb (1,1 ppb si L=0,25km ; 200 ppt si L=5km)	Quelques minutes	- Mesure intégrée sur la totalité du trajet optique - Interférence des gaz absorbant dans le même domaine de longueur d'onde (IO, HONO, NO ₃ , etc.)	[A9]

Technique	Principe	Gaz détecté(s)	Sensibilité maximale	Temps de réponse	Interférences Remarques	Réf.
TDLAS (Tunable diode laser absorption spectroscopy) + modulation de longueur d'onde ou modulation de fréquence (2f)	Un faisceau laser provenant d'une diode au sel de plomb est envoyé en direction d'une cellule multipassage de type White permettant d'obtenir un trajet effectif allant jusqu'à 100m. Le faisceau est ensuite analysé à l'aide d'un photodétecteur. Pour améliorer la sensibilité (et réduire le bruit) on utilise la technique de modulation de fréquence (FMS) ou de modulation de longueur d'onde (WMS) qui permettent de s'affranchir des fluctuations d'intensité du laser au cours de la mesure.	NO ₂	25 ppt	3 min	<ul style="list-style-type: none"> - Mesures à basse pression pour éviter les interférences (élargissement de pression) - Durée d'analyse assez longue car volume important de la cellule (renouvellement de l'échantillon) - Dispositifs commerciaux existants mais pas avec cette sensibilité : http://www.metrolaserinc.com/tdlas.htm	[A10]

Technique	Principe	Gaz détecté(s)	Sensibilité maximale	Temps de réponse	Interférences Remarques	Réf.
Cw-CRDS (Continuous-wave Cavity ringdown spectroscopy)	<p>Un faisceau émit par une diode laser continue est envoyé vers une cavité optique formée par au minimum 2 miroirs diélectriques hautement réfléchissant (cellule de mesure). Lorsqu'il y aura accord entre la fréquence d'émission du laser et un des modes propre de la cavité, les photons émis par la diode pourront pénétrer à l'intérieur de la cavité (la cavité devient "transparente") et l'énergie intra-cavité va augmenter. Une photodiode placée derrière le 2nd miroir détecte l'énergie lumineuse sortant de la cavité. Une fois que cette énergie aura atteint un seuil fixé, l'injection des photons dans la cavité sera interrompue. Les photons piégés dans la cavité vont se réfléchir sur chacun des miroirs (jusqu'à obtenir des trajets optiques effectifs maximaux de 100 km). Néanmoins à chaque aller-retour, une petite partie des photons vont sortir de la cavité. C'est cette perte qui mesurée au cours du temps par la photodiode donne le signal "ring-down". C'est une exponentielle de 1^{er} ordre dont le temps caractéristique τ est dépendant uniquement des pertes de la cavité. La comparaison des temps de déclin de la cavité avec ou sans absorbant ou avec un absorbant qui n'absorbe pas à la longueur d'onde d'émission nous donne directement la concentration en l'espèce étudié (à condition de connaître la section efficace d'absorption de la molécule à la longueur d'onde considérée).</p>	NO ₂	2 ppb 0,1 ppb	< 1 s 50 s	<ul style="list-style-type: none"> - Détection à 400-410 nm - Particules (utilisation de filtre 0,45μm) et vapeur d'eau (mesure en absence de NO₂ – utilisation denuder) - Mesure quantitative et absolue pouvant donner une valeur de référence - Pas de calibration nécessaire - Affranchissement du bruit dû aux fluctuations d'intensité laser - Appareil commercial chez TigerOptics (~30 à 40k€ prix de vente) http://www.tigeroptics.com/app/tigeroptics/info/product_grid_of_ranges_and_gases.php - Enregistrement d'un spectre point par point (procédure relativement longue) 	[A11-A13]

Technique	Principe	Gaz détecté(s)	Sensibilité maximale	Temps de réponse	Interférences Remarques	Réf.
CAPS (Cavity attenuated phase shift spectroscopy)	C'est une technique dérivée de la technique cw-CRDS. Dans le cas présent, l'émission ponctuelle de la diode laser est remplacée par l'émission incohérente modulée d'une LED large bande centrée à 430 nm. La présence de NO ₂ dans la cellule produit un changement de phase du signal reçu par la photodiode qui est proportionnel à la concentration.	NO ₂	0,3 ppb	10 s	- Détection dans la gamme 420-430 nm	[A14]
LED-CEAS ou IBB-CEAS	Technique dérivée de la technique CEAS (cavity enhanced absorption spectroscopy), elle-même dérivée de la technique cw-CRDS. Enregistrement de l'intensité transmise par une cavité optique lorsqu'elle est injectée par un faisceau lumineux provenant d'une source incohérente large bande (qq dizaines de nm) → LED. La lumière en sortie de cavité est transmise à un spectromètre fibré (réseau dispersif + barrette CCD 2048 pixels)	NO ₂ , radical NO ₃	1 ppb 8 ppb	2 min 1 s	- Longueur de trajet effectif = 600m pour une cavité de 50m et R~99,92% - Nécessité de déterminer le coefficient de réflectivité des miroirs avec précision avant la mesure par une autre méthode - Utilisation de LED @ 643 nm (bas coût) - Utilisation d'un spectrophotomètre fibré (~3k€)	[A15, A16]

Technique	Principe	Gaz détecté(s)	Sensibilité maximale	Temps de réponse	Interférences Remarques	Réf.
OF-CEAS (optical-feedback cavity-enhanced absorption spectroscopy)	<p>Technique dérivée de la technique CEAS et exploitant l'effet de la rétroaction optique de la cavité vers la diode laser. Lorsqu'une partie du champ constructif de la cavité est réinjectée dans la diode, on a un affinement de l'émission de celle-ci jusqu'à devenir inférieur à la largeur des modes de cavité et un accrochage de fréquence. L'injection de la cavité est facilitée puisque le laser n'envoie que des photons à la fréquence utile. Si on modifie la fréquence d'émission de façon constante (variation de courant), celle-ci aura tendance à se verrouiller sur la fréquence considérée.</p> <p>Le taux de couplage laser-cavité est réglé au moyen d'un atténuateur de manière à ce que la durée d'accrochage ne soit pas supérieure à la durée de balayage d'un intervalle spectral libre.</p>	NO ₂	10 ppt 200 ppt (limites théoriques)	140 ms ~1 s	<p>- Technique brevetée UJF (FR 01 13052) http://www.wipo.int/pctdb/images4/PCT-PAGES/2003/162003/03031949/03031949.pdf</p> <p>- Nécessité de déterminer la puissance en sortie de laser - Diode laser @ 411nm - coût matière ~12k€ + coût supplémentaire pour diode ECDL à 410nm (~10-12 k€) → 22-24k€ (voir si possibilité diode centrée à 410 nm et sensible feedback optique ??)</p>	[A17]

Références Annexe A :

- [A1] Plaisance H. and A. Minguy "Etude des performances en chambre d'exposition des tubes à diffusion NO₂", *Rapport LCSQA 2000/6, École des Mines de Douai*, 26 p., **2000**.
- [A2] Environnement S.A "Analyseur d'oxydes d'azote par chimiluminescence - Modèle AC32M", brochure commerciale et manuel produit, en ligne, <http://www.environnement-sa.fr>, **2002**.
- [A3] Thermo Electron Corporation "Model 42i Analyzer", Brochure commerciale et manuel utilisateur, en ligne, <http://www.thermo.com/com/cda/product/detail/1,,10120715,00.html>, **2004**.
- [A4] Bradshaw J., D. Davis, J. Crawford, G. Chen, R. Shetter, M. Muller, G. Gregory, G. Sachse, D. Blake, B. Heikes, H. Singh, J. Mastromarino, S. Sandholm "Photofragmentation two-photon laser-induced fluorescence detection of NO₂ and NO: Comparison of measurements with model results based on airborne observations during PEM-Tropics A", *Geophysical Research Letters*, vol. 26, pp. 471-474, **1999**.
- [A5] Schiff H. I., G. I. Mackay, C. Castledine, G. W. Harris, and Q. Tran "Atmospheric measurements of nitrogen-dioxide with a sensitive luminol Instrument", *Water Air and Soil Pollution*, vol. 30, pp. 105-114, **1986**.
- [A6] Kelly T. J., C. W. Spicer, and G. F. Ward "An assessment of the luminol chemiluminescence technique for measurement of NO₂ in ambient air", *Atmospheric Environment: Part A*, vol. 24, pp. 2397-2403, 1990.
- [A7] Thornton J. A., P. J. Wooldridge, and R. C. Cohen "Atmospheric NO₂: In situ laser-induced fluorescence detection at parts per trillion mixing ratios", *Analytical Chemistry*, vol. 72, pp. 528-539, **2000**.
- [A8] Garnica R. M., M. F. Appel, L. Eagan, J. R. McKeachie, and T. Benter "A REMPI method for the ultrasensitive detection of NO and NO₂ using atmospheric pressure laser ionization mass spectrometry", *Analytical Chemistry*, vol. 72, pp. 5639-5646, **2000**.
- [A9] Platt U., and M. Sigrist "Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS). In air monitoring by spectroscopic techniques", Ed. John Wiley & Sons, Inc.: New York, pp. 27-84, **1994**.
- [A10] Schiff H. I., D. R. Karecki, G. W. Harris, D. R. Hastie, and G. I. Mackay "A tunable diode laser system for aircraft measurements of trace gases", *Journal of Geophysical Research-Atmosphere*, vol. 95, pp. 10147-10153, **2000**.
- [A11] Mazurenka M. I., B. L. Fawcett, J. M. F. Elks, D. E. Shallcross, and A. J. Orr-Ewing, "410-nm diode laser cavity ring-down spectroscopy for trace detection of NO₂", *Chemical Physics Letters*, vol. 367, pp. 1-9, **2003**.
- [A12] Wada R., and A. J. Orr-Ewing "Continuous wave cavity ring-down spectroscopy measurement of NO₂ mixing ratios in ambient air", *The Analyst*, vol. 130, pp. 1595-1600, **2005**.
- [A13] Mazurenka M., R. Wada, A. J. L. Shillings, T. J. A. Butler, J. M. Beames, and A. J. Orr-Ewing "Fast Fourier transform analysis in cavity ring-down spectroscopy: Application to an optical detector for atmospheric NO₂", *Applied Physics B*, vol. 81, pp. 135-141, **2005**.
- [A14] Keabian P. L., S. C. Herndon, and A. Freedman "Detection of nitrogen dioxide by Cavity Attenuated Phase Shift Spectroscopy", *Analytical Chemistry*, vol. 77, pp. 724-728, **2005**.
- [A15] Ventrillard-Courtillot I., E. Sciamma O'Brien, S. Kassi, G. Méjean, and D. Romanini "Incoherent broad-band cavity-enhanced absorption spectroscopy for simultaneous trace measurements of NO₂ and NO₃ with a LED source", *Applied Physics B: Lasers and Optics*, vol. 101, pp. 661-669, **2010**.

[A16] Triki M. "Cavités optiques de haute finesse pour la mesure de composés à l'état de trace en phase gazeuse", PhD Thesis, Université Joseph Fourier – Grenoble I, 154 p., **2008**.

[A17] Courtilot I., J. Morville, V. Motto-Ros, and D. Romanini "Subppb NO₂ detection by optical feedback cavity-enhanced absorption spectroscopy with a blue diode laser", *Applied Physics B*, vol. 85, pp. 407-412, **2006**.