

EVALUATION TECHNIQUE DES ANALYSEURS DE MESURE DE LA QUALITE DE L'AIR

Véronique TATRY

INERIS

B.P. 2 - 60550 VERNEUIL EN HALATTE

POURQUOI ?

Les objectifs des évaluations techniques des analyseurs de mesure de la qualité de l'air sont :

- de vérifier les performances métrologiques de ces analyseurs,
- de connaître la capacité des appareils à travailler sur le terrain,
- d'évaluer la capacité du fournisseur à résoudre les problèmes techniques que pose l'exploitation de son appareil.

Cette activité existe à l'INERIS depuis plus de 20 ans (ex CERCHAR et ex IRCHA).

Elle s'appuie sur une procédure décrite dans la norme française NF X 20-300 révisée en 1994.

COMMENT ?

LES MOYENS DE L'INERIS

Ils sont constitués de:

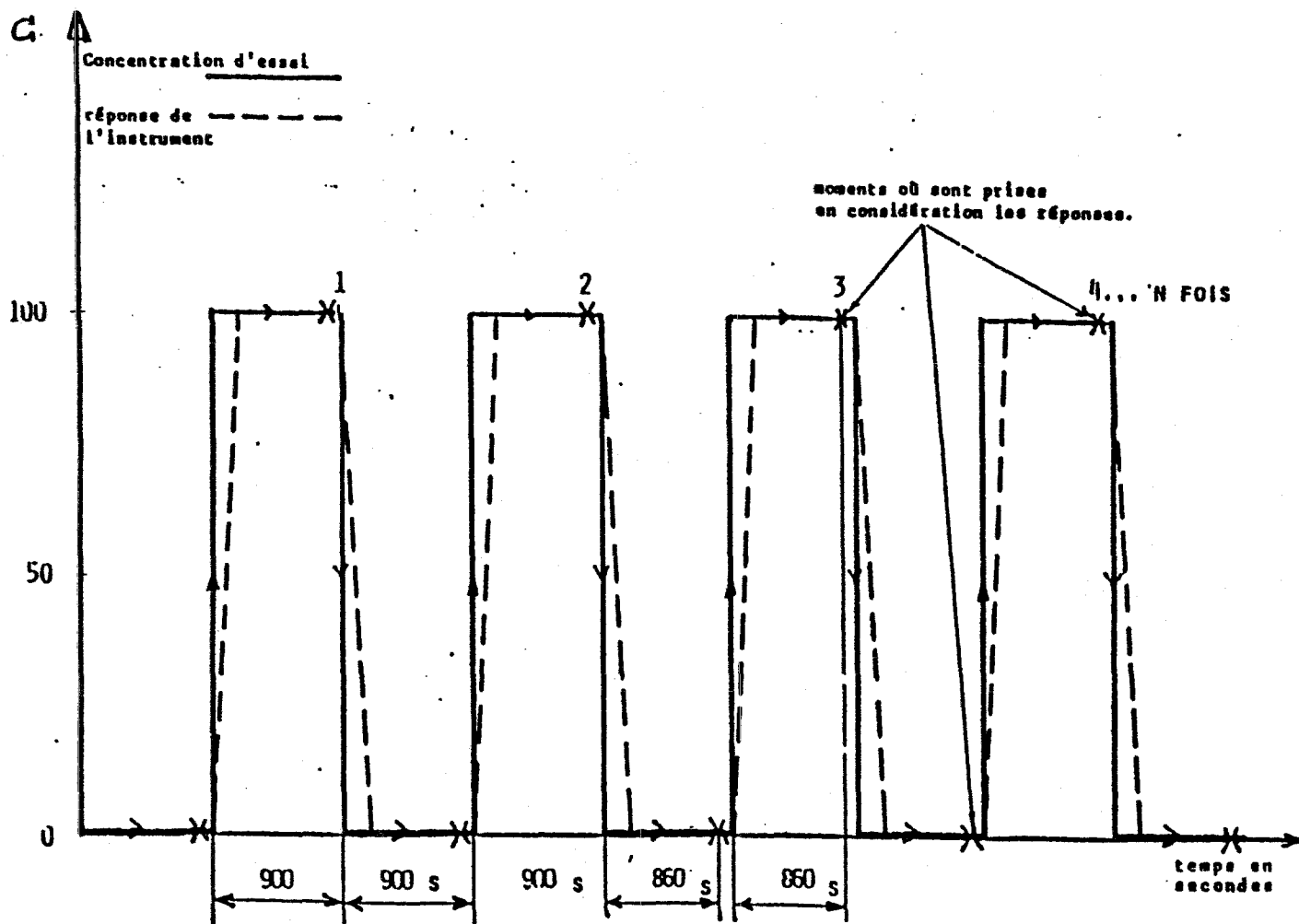
- trois enceintes climatiques : respectivement 3, 15 et 40 m³, permettant de maintenir les appareils à évaluer dans des conditions de température et, pour certaines, d'hygrométrie, contrôlées,
- sources d'émission de mélange de gaz pour étalonnage ou pour essais : il s'agit de systèmes à dilution par buses soniques. Le mélange se fait à partir d'un constituant en bouteille (haute concentration) dilué avec un gaz de zéro (air de laboratoire traité, épuré filtré ou azote). La qualité du mélange ainsi obtenu repose sur la stabilité et la reproductibilité des débits des gaz, grâce aux buses soniques maintenues sous pression constante,
- systèmes d'acquisition des données et calculateurs.

PROCEDURE D'EVALUATION DES CARACTERISTIQUES DES ANALYSEURS DE GAZ

La norme française NF X 20-300 (mai 1994) décrit la procédure d'évaluation des caractéristiques des analyseurs de gaz sur banc d'essai.

Pendant les différents essais mis en oeuvre, l'expérimentateur observe le fonctionnement et enregistre les indications de l'instrument lorsque celui-ci reçoit des créneaux de gaz pour étalonnage de composition soit connue, soit stable et répétable pendant chaque essai de l'évaluation. Dans un premier temps l'expérimentateur définit les séquences de mesurage (voir figure ci-après).

CYCLE DE BASE



Evaluation des analyseurs

Les conditions d'environnement sont connues et si possible fixées. Pour les essais portant éventuellement sur l'influence des paramètres d'environnement, leur choix et leurs valeurs extrêmes sont fonction des appareils et de leurs conditions d'utilisation ultérieure.

La gamme des conditions ambiantes recommandées pour les essais est la suivante :

température comprise entre	18°C et 25°C ($\pm 1^\circ\text{C}$)
humidité relative comprise entre	45% et 75% ($\pm 10\%$)
pression	pression atmosphérique locale enregistrée
tension du réseau	230V ($\pm 5\%$)
fréquence du réseau	50 Hz ($\pm 1\%$)

Les essais de fonctionnement dans des conditions extrêmes peuvent porter sur l'influence de paramètres tels que : température, humidité, vibrations, chocs, champs électromagnétiques,

L'influence des paramètres liés à l'échantillon peut être étudiée : débit, pression, température, humidité,

L'évaluation technique est composée d'une série d'essais permettant :

- la détermination du temps de réponse, du temps mort, des temps de montée et de descente,
- l'étude de la linéarité et la détermination des limites,
- l'étude de la dérive,
- l'étude des facteurs d'influence,
- l'étude de l'interférence avec d'autres constituants gazeux,
- le phénomène d'hystérésis.

Les essais sont généralement effectués chronologiquement comme présentés ci-dessus. Si une étude sur l'influence de vibrations ou de chocs est prévue, elle est réalisée après les autres études.

Temps de réponse, temps mort, temps de montée, temps de descente

L'expérimentateur adresse à l'analyseur la concentration C_0 nulle ou proche de zéro, sa réponse est x_0 . Puis à l'entrée de l'analyseur il fait varier instantanément la concentration de C_0 à C : la réponse de l'analyseur varie alors de x_0 à x . Il renouvelle l'opération.

Pour une variation croissante de la concentration :

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

Pour une variation décroissante de la concentration :

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

Etude de la linéarité et détermination des limites

L'expérimentateur génère le gaz étudié (ou chaque gaz étudié si l'instrument à évaluer est un multipolluant), à p concentrations différentes C_i ($p \geq 6$) sur la plage de mesure. Parmi les concentrations d'essais figurent les deux concentrations C_a et C_b , servant à l'établissement de la droite de calibration (C_a et C_b sont respectivement la concentration la plus faible et la concentration la plus élevée des gaz générés pour l'étude de la linéarité de la réponse de l'appareil). Pour chaque concentration ainsi définie, l'expérimentateur réalise j mesures consécutives x_{ij} ($j=1$ à 20). Pour chaque concentration C_i , est obtenue une population x_{ij} avec une moyenne \bar{x}_i et un écart-type S_i .

La répétabilité de l'appareil à chaque C_i sera déterminée en calculant l'écart-type s_i sur les réponses x_{ij} .

Détermination de la droite de calibrage

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

Les coefficients A et B sont :

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

Limite de décision, limite de détection, limite de quantification

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

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

La *limite de quantification* C_Q , à un niveau de confiance $(1-\beta)$, est la concentration vraie qui a une probabilité au moins égale à $(1-\beta)$ d'être supérieure à la limite de détection.

Le risque de première espèce et le risque de deuxième espèce, respectivement α et β , sont par convention égaux à 0,05.

Etude de la linéarité

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

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

soit \hat{x}_i la réponse estimée de l'appareil pour une concentration C_i déduite de la droite de calibrage.

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

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

l'écart moyen :

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

L'appareil évalué sera dit linéaire si l'hypothèse $\bar{e}_i = 0$ est vérifiée pour tout i.

Etude de la dérive

L'expérimentateur dispose d'un mélange de gaz de concentration constante et reproductible généré autant de fois que nécessaire dans le temps. La droite de régression du résultat du mesurage de l'appareil en fonction du temps, est donnée par l'équation suivante :

$$x = C + D \cdot \tau$$

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

$$D = \frac{n \sum \tau x - (\sum \tau)(\sum x)}{n \sum \tau^2 - (\sum \tau)^2} \qquad C = \frac{\sum x - D \sum \tau}{n}$$

La dérive est estimée par :

$$D \pm t_{1-\alpha/2} \cdot S_D \quad \text{où} \quad S_D^2 = \frac{\sum (x_i - \hat{x}_i)^2}{(n-2) \cdot \sum (\tau_i - \bar{\tau})^2}$$

Etude des facteurs d'influence physique

Chaque grandeur d'influence physique peut faire l'objet d'essais afin d'apprécier son influence sur les indications de l'instrument.

Les autres grandeurs étant maintenues constantes à leur valeur de référence, l'expérimentateur fait varier la grandeur d'influence considérée dans un domaine choisi en fonction de l'utilisation ultérieure de l'instrument. Il juge de l'aspect significatif des variations des résultats observés par rapport aux résultats obtenus dans les conditions de référence, en comparant les moyennes suivant la norme NF X 06-058 à un niveau de confiance de 95 %.

Etude des interférences avec d'autres composés gazeux

Est appelée substance interférente, toute substance, différente du composé à doser et présente dans l'échantillon, provoquant des variations de réponse de l'instrument.

L'interférence est exprimée par le rapport des sensibilités de la substance interférente et du composé dosé ; ce rapport peut être positif ou négatif.

Le coefficient d'interférence I est calculé à partir de l'expression :

$$I = \frac{x_i - x_0}{C_i}$$

où

- x_0 est l'indication exprimée en concentration de l'analyseur soumis à un échantillon de concentration C_0 du composé dosé,
- x_i est l'indication exprimée en concentration de l'analyseur soumis à un échantillon contenant le composé à doser à la concentration C_0 et la substance interférente à la concentration C_i .

Phénomène d'hystérésis

Il se traduit par une variation significative (momentanée ou non) des indications de l'appareil lorsque ce dernier a été soumis à des concentrations très élevées (par exemple : 5 fois la concentration maximale).

Il caractérise, aux niveaux de concentrations considérées, l'écart de lecture dans un temps donné d'une part, d'autre part le délai d'attente d'une nouvelle indication instrumentale exploitable.

APPLICATIONS

Analyseurs de polluants dans l'air ambiant

Appareils monopolluants

Les modèles de matériel équipant les réseaux de surveillance de la qualité de l'air ont été évalués en appliquant la procédure décrite précédemment sur des analyseurs de :

- SO₂ par fluorescence UV,

- NO_x par chimiluminescence,
- O₃ par photométrie UV,
- CO par absorption IR.

Depuis la création en 1991, par le ministère de l'Environnement, du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) composé du Laboratoire National d'Essais, de l'Ecole des Mines de Douai et de l'INERIS, une quinzaine de modèles de matériel ont été évalués sur les bancs de l'INERIS :

SO ₂	AF21M (Environnement SA) SF2000 (Seres)
NO _x	AC31M (Environnement SA) NO _x 2000 (Seres) TOPAZE 2020 (Cosma) Modèle 42 (Thermoenvironmental)
O ₃	41M (Environnement SA) OZ2000 (Seres) Modèle 49 (Thermoenvironmental) Modèle 350E (Horiba)
CO	11M (Environnement SA) CO2000 (Seres) BERYL 100 (Cosma) UNOR 610 (Mahiak)

De nombreux autres modèles antérieurs à 1991 ont été évalués sous la responsabilité du Bureau National de la Métrologie.

Dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air ces appareils fournissent des moyennes quart-horaires qui alimentent la banque de données sur la qualité de l'air.

Quelques résultats

Analyseurs de NO_x fonctionnant sur le principe de la chimiluminescence mais différant par leur géométrie intérieure :

- **temps de réponse :** en NO est inférieur à 1 minute
en NO₂ varie de 1 à 2 minutes selon les modèles
- **linéarité :** test t respecté à 95 %
- **limites pour le NO** la limite de détection varie de 0,3 à 8 ppb
la limite de quantification varie de 0,6 à 16 ppb

3 appareils sur 4 ont des limites inférieures à 1 ppb.

- **hystérésis avec NO**

L'opérateur a fait varier la concentration de 0,1 à 10 fois l'échelle de mesure.

L'écart relatif entre la valeur mesurée au bout de 900 secondes, après arrêt de la sollicitation, et la valeur mesurée lorsque la réponse est stabilisée varie de 0,15 à 0,98 %

- **dérive du signal sur 7 jours** 1er essai à 164 ppb de NO variation de -0,7 à 0,3 %/j
2ème essai à 566 ppb de NO variation de -0,36 à 0,16 %/j
- **dérive du zéro sur 7 jours** 1er essai variation de -9,24 à 0,32 ppb
2ème essai variation de -3,4 à 1,62 ppb

- **influence de la température** avec NO (à 263 ppb)
de -3 à -23 %/30°C
- **rendement du four de conversion**
début d'évaluation : 93 à 99,5%
fin d'évaluation : 94,5 à 98,9%
- **influence de l'humidité** de l'échantillon en % relatif (à 284 ppb de NO)
-5% à 50% d'humidité relative
- **influence des espèces chimiques**
Sur certains modèles l'influence de NH₃ et de CO est apparue significative.

Analyseurs de O₃ fonctionnant sur le principe de la photométrie UV :

- **temps de réponse :** varie de 40 à 80 s
- **linéarité :** test t respecté à 95%
- **limites :** la limite de détection varie de 0 à 0,5 ppb
la limite de quantification varie de 0 à 1 ppb
- **dérive du signal sur 7 jours** à 354 ppb varie de -0,07 à 0,18 %/j
- **dérive du zéro sur 7 jours** variation de -0,81 à 2,97 ppb
- **influence de la température** à 216 ppb
de 1 à 9 %/30°C
- **influence de la pression atmosphérique** (variation de 998 à 1026 hPa sur 72 h)
de -0,04 à 0,17 ppb/hPa
- **influence des espèces chimiques**
L'influence du mercure est significative (5,1 à 11,5 ppb d'ozone équivalent pour 100 ng/m³ de mercure).

Sur l'ensemble des évaluations qui ont été réalisées dans les laboratoires de l'INERIS, l'étude des paramètres, qu'ils soient physiques ou chimiques, fait apparaître des différences significatives entre les modèles.

Un temps de réponse trop long ou une limite de détection trop élevée mettent parfois en évidence l'inadaptation d'un matériel à l'usage prévu.

Appareils multipolluants

Deux modèles de DOAS (Spectrométrie d'Absorption Optique Différentielle) ont fait l'objet d'une évaluation à l'INERIS : l'OPDIS (Société suédoise) et le SANOA CD (Environnement SA) sur les gaz :SO₂, NO₂, CHO₂, O₃, C₇H₈, C₆H₆.

L'appareil constitué d'une source lumineuse et d'une unité de réception du signal lumineux et d'acquisition, analyse l'absorption de la lumière par les composés chimiques de l'atmosphère sur un chemin optique de plusieurs centaines de mètres, et détermine leur concentration respective par l'analyse mathématique du spectre d'absorption.

L'OPDIS et le SANOA CD fonctionnent sur le même principe mais diffèrent sur la conception du matériel.

Afin d'appliquer au mieux la procédure définie dans la norme NF X 20-300, deux cellules ont été interposées entre l'émetteur et le récepteur du système :

- une cellule à circulation de longueur 2 mètres et de diamètre 80 mm, en verre, fermée aux extrémités par 2 fenêtres en quartz, où sont envoyés des gaz pour étalonnage,
- une cellule sous pression (5 bars) d'oxygène pur pour simuler un parcours normal dans l'atmosphère pour un des deux modèles.

La longueur de travail réduite par rapport à un trajet optique normal de l'appareil a été compensée par une augmentation d'un facteur 100 des concentrations en polluants (constance du produit : chemin optique par concentration).

Quelques résultats

Les **limites de détection** apparaissent du même ordre de grandeur voire meilleures que celles obtenues avec des appareils monopolluants ; par contre elles sont de l'ordre de grandeur des concentrations mesurées dans l'air ambiant pour les composés organiques.

Les **coefficients de réponse** varient d'un appareil à l'autre pour les mêmes composés ; dans un cas les résultats sont un peu sous-estimés, dans l'autre ils sont un peu sur-estimés.

L'**étude de l'influence de la température** réalisée uniquement avec du SO₂ a montré qu'il y avait un effet significatif de ce paramètre sur un modèle d'appareil, pour variation de 20°C.

L'**étude des interférents** réalisée de manière croisée montre une interférence significative de l'ozone sur la mesure des composés organiques toluène et benzène.

Des résultats satisfaisants ont été obtenus pour la linéarité, la dérive de zéro et la dérive de sensibilité, l'influence d'une lumière parasite. L'utilisation des appareils est aisée et les logiciels conviviaux.

Les tests réalisés ne permettent pas de mettre en évidence l'effet du brouillard, connu comme facteur limitant l'emploi de ces matériels.

Analyseurs de polluants à l'émission

Analyseurs multigaz portables

Ces analyseurs appelés traditionnellement « analyseurs de combustion » ont pour vocation première le réglage des équipements de chauffe.

Les analyseurs d'O₂, NO, SO₂ et CO utilisent le principe des cellules électrochimiques. Les gammes de mesure sont les suivantes :

- O₂ 0-20,9 %
- NO 0-1000 ppm en équivalent NO₂
- SO₂ 0-4000 ppm
- CO 0-4000 ppm

L'INERIS a évalué 5 analyseurs de ce type à la demande du groupe de travail Pollution de l'air de l'EXERA.

La procédure d'évaluation définie par la norme NF X 20-300 a été appliquée ; il peut être noté que des essais de vibrations ont été réalisés. Par ailleurs des essais sur site ont été effectués afin de connaître le fonctionnement du matériel en service réel (usine d'incinération d'ordures ménagères et installation de combustion de charbon).

Les essais de laboratoire ont montré que le niveau d'incertitude liée aux erreurs de répétabilité et défauts de linéarité était variable suivant l'appareil et variait dans les plages suivantes :

- O₂ 0,4 à 7,7 % de la pleine échelle
- NO 1,2 à 5,2 % de la pleine échelle
- CO 0,8 à 2,7 % de la pleine échelle
- SO₂ 1,4 à 11,5 % de la pleine échelle

Les essais sur site ont mis en évidence des défauts de justesse provenant essentiellement des effets croisés des interférents, confirmant ainsi les résultats des essais réalisés au laboratoire.

A l'issue de cette évaluation, il a été suggéré d'utiliser ces appareils uniquement comme outils permettant le réglage approximatif de la composition des effluents gazeux, ce qui est le cas principalement pour le réglage des paramètres de combustion d'une installation.

Les résultats de ces évaluations se révèlent très positifs, tant pour les utilisateurs qui disposent d'informations objectives sur la qualité des appareils que pour les constructeurs qui en tirent des enseignements pour améliorer leurs matériels.