

NOTE DU LCSQA**THEME 4 : Métrologie du benzène – HAP - Métaux****Surveillance du mercure gazeux****Contrôles métrologiques des analyseurs LCSQA et AASQA – Tests de terrain****F. MARLIERE – N. BOCQUET (LCSQA/INERIS)****SYNTHESE**

Le LCSQA/INERIS a réalisé une série de contrôles métrologiques en laboratoire visant à vérifier le bon fonctionnement des appareils actuellement utilisés dans le dispositif national de surveillance pour la mesure du mercure gazeux. Ces contrôles ont pour finalité de vérifier leur conformité au regard de quelques tests limités, de procéder à des essais d'intercomparaison en laboratoire et en situation de terrain afin de déterminer les incertitudes de mesures et, de là, vérifier le respect de l'exigence de 50 % de la Directive Européenne 2004/107/CE.

Pour ce faire 4 analyseurs Tekran 2537A (AirNormand, Air Rhône Alpes, LCSQA/MD, LCSQA/INERIS), 1 analyseur Tekran 2537 B (LCSQA/INERIS) et un analyseur Lumex RA915AM (LCSQA/INERIS) ont été regroupés ponctuellement par le LCSQA/INERIS. Des tests métrologiques simplifiés ont été définis en s'inspirant de ceux mis en œuvre pour les analyseurs de polluants classiques. Il s'agit de la linéarité, de la répétabilité et de la dérive sur 7 jours. L'ensemble des analyseurs n'a cependant pu être testé sur ces quelques caractéristiques faute de disponibilité suffisante ou en raison de dysfonctionnements.

Concernant la linéarité, en dehors des écarts constatés entre les tubes de piégeage des analyseurs Tekran, on note que chaque analyseur présente une réponse linéaire, quel que soit le principe de mesure. L'étendue des pentes de régression allant de 0,56 à 1,47 traduit la dispersion des réponses des analyseurs. Les écarts de linéarité supérieurs à 4 ng/m³ se retrouvent dans la gamme 0 – 40 ng/m³. Afin de fiabiliser les données de mesures à faibles concentrations, les analyseurs devraient subir des tests de linéarité adaptés à la gamme de concentrations à mesurer sur le terrain.

Les données de mesures en laboratoire ont été traitées statistiquement selon les normes NF ISO 5725-2 et NF ISO 13528, utilisées dans le cas des exercices de comparaison interlaboratoires. Le niveau de l'incertitude de mesure est élevé quel que soit le niveau de concentration et ne satisfait le critère d'incertitude de 50 % de la Directive européenne 2004/107/CE que pour les concentrations supérieures à 100 ng/m³ environ, ce qui ne correspond pas à la norme NF EN 15852 qui mentionne 50% d'incertitude à 1 ng/m³.

L'examen de la répétabilité a été mené à une concentration proche du zéro (5,67 ng/m³) et à une concentration élevée (219 ng/m³). A forte concentration, la répétabilité est particulièrement homogène entre les analyseurs et meilleure (% plus faible) qu'à faible concentration. Les pourcentages relevés sont cependant très corrects et confirment que les analyseurs délivrent des mesures stables bien que présentant des décalages importants entre eux.

Le test de dérive a été effectué sur 4 appareils, (3 Tekran et 1 Lumex), sur une durée de 7 jours à une concentration stable d'environ 50 ng/m³. Les pourcentages de dérive restent bien en deçà de la recommandation de 10 % de la norme NF EN 15852. Ce résultat conforte l'idée que le réglage de la fréquence de calibration à un calibrage automatique par semaine est suffisant pour respecter la norme.

Ces observations seront à confirmer lors de la réalisation des prochains contrôles métrologiques du LCSQA/INERIS. Des vérifications complémentaires (débit de prélèvement, débit de perméation de la source interne,...) viendront compléter ces contrôles. Une périodicité de 2 ans est proposée pour la réalisation de ces contrôles qui pourraient, à cette occasion, permettre de procéder régulièrement à une comparaison inter laboratoire.

L'intercomparaison de terrain a été réalisée avec 5 analyseurs (4 Tekran 2537 dont 1 version B, et 1 Lumex RA915AM). Ces équipements ont été installés dans le moyen de mesure mobile du LCSQA/INERIS qui a été implanté dans l'enceinte d'une société de production de chlore par électrolyse sur cathode de mercure. Cette campagne a été organisée avec le soutien d'Atmo Picardie. La période de mesure s'est étendue de fin octobre à mi novembre 2012. Les données recueillies démontrent la bonne synchronisation et la sensibilité équivalente des appareils ainsi que l'absence d'effet mémoire lié aux pics ponctuels de concentrations élevées. La courbe de tendance permettant d'estimer l'incertitude de mesure conduit à 58 % à 1 ng/m³, ce qui reste au-delà du critère d'exigence de la Directive Européenne et non conforme à la norme NF EN 15852. Pour autant ce critère est respecté au-delà de 3 ng/m³. Au-delà, les incertitudes se situent nettement sous la barre des 50 %. On peut considérer en effet que le niveau d'incertitude moyen est de l'ordre de 30 % au-delà des niveaux de concentration de fond ruraux et urbains, comme identifié lors des tests en laboratoire.

CONTEXTE ET OBJECTIFS

La directive européenne 2004/107/CE du 15 décembre 2004 préconise la mise en place dans les états membres d'une surveillance du mercure dans l'air ambiant.

En complément des exigences réglementaires européennes, la circulaire du ministère de l'environnement en date du 23 mars 2009 à destination des préfetures concernées demande la réalisation de campagnes de mesures au voisinage d'industries de production de chlore.

Par ailleurs, les travaux de normalisation CEN ont abouti en 2010 à la publication de normes décrivant les méthodes à employer pour la mesure du mercure gazeux total (NF EN 15 852) et des dépôts de mercure dans l'air ambiant (NF EN 15 853).

Enfin, les travaux 2011 du LCSQA/INERIS se sont attachés à tester les différents analyseurs automatiques du mercure gazeux disponibles sur le marché et dont les principes de mesure sont reconnus dans la norme, et à en distinguer les points forts/points faibles.

Dans ce contexte, la surveillance du mercure est historiquement effectuée par AirNormand, Air Rhône/Alpes et MD (via sa station EMEP en collaboration avec l'ORAMIP) qui disposent chacun de leur propre analyseur de mercure de marque Tekran. En parallèle, le LCSQA/INERIS dispose de 3 analyseurs de mercure (2 Tekran et 1 Lumex) qui ont été mis à disposition ces dernières années auprès des associations de surveillance (Atmo Picardie, Air PACA, AIRPARIF, Atmo NPDC, Air Lorraine, ASPA..) souhaitant caractériser les niveaux d'exposition des populations principalement en proximité de sites industriels en réponse à la circulaire de 2009.

Constatant la multiplication des campagnes de mesures, la mise en œuvre de divers analyseurs, et l'augmentation prévisible du nombre d'appareils en raison de l'équipement progressif des associations de surveillance, le LCSQA/INERIS propose d'une part, de réaliser une série de contrôles métrologiques en laboratoire visant à vérifier le bon fonctionnement des appareils et les qualifier au regard de tests limités, et de procéder à des essais d'intercomparaison en laboratoire et en situation de terrain afin de déterminer les incertitudes de mesures et de là vérifier le respect de l'exigence de la Directive Européenne. Pour ce faire, les appareils disponibles au niveau du dispositif national ont été regroupés ponctuellement par le LCSQA/INERIS. Il s'agit de 4 analyseurs Tekran 2537A (AirNormand, Air Rhône Alpes, LCSQA/MD, LCSQA/INERIS), 1 analyseur Tekran 2537 B et un analyseur Lumex RA915AM (LCSQA/INERIS).

RAPPEL DU FONCTIONNEMENT DES ANALYSEURS

Tekran 2537A

L'analyseur Tekran 2537A fonctionne selon le principe de la fluorescence atomique. L'échantillon d'air est prélevé au débit de 1.5 l/min pendant 5 minutes. Le mercure est collecté sur un piège constitué d'un fritté d'or pur. Il est ensuite désorbé thermiquement et acheminé par un flux d'argon haute pureté vers la cellule de détection de fluorescence atomique. Deux pièges (identifiés A et B) sont montés en parallèle et sont ainsi alternativement en phase de collecte ou d'analyse, la mesure est donc ininterrompue.

Le calibrage est réalisé de manière automatique via une source à perméation interne. Il consiste en un point zéro et un point d'échelle. Ce dernier est relativement bas (quelques dizaines de ng/m³ au plus) en raison de la linéarité parfaite du principe de détection dans la gamme de mesure de l'appareil.

La résolution temporelle de cette méthode en continu est ajustable, un pas de temps de 5 min étant conseillé par le constructeur. La limite de détection annoncée est > 0.1 ng/m³. La gamme de mesure est comprise entre 0.2 et 2 000 ng/m³.

Lumex RA915AM

L'analyseur Lumex RA915AM est basé sur la détection du mercure gazeux selon le principe de l'absorption atomique à effet Zeeman. Cette technique de mesure optique est directe (pas d'étape de pré-concentration de l'échantillon prélevé), et ne nécessite pas de gaz vecteur.

La mesure du mercure s'effectue dans une cellule à long trajet optique balayée par un débit d'échantillonnage de 7 à 9 l/min. Cette mesure est continue avec une résolution de 2 secondes. Ces données instantanées sont utilisées pour le calcul de la concentration moyenne sur une durée paramétrable. Le paramétrage habituel est de 5 à 10 minutes.

L'analyseur effectue un contrôle systématique de dérive du zéro durant quelques dizaines de secondes après chaque cycle de mesures moyennées.

Un contrôle périodique d'étalonnage peut être programmé en automatique à une fréquence donnée à l'aide d'une cellule interne contenant une quantité connue de mercure venant s'intercaler dans le trajet optique. L'étalonnage s'effectue en 2 points, un point zéro, un point d'échelle fixe de plusieurs centaines de ng/m³. La forme de mercure quantifiée est le mercure gazeux libre (Hg⁰). La gamme de mesure s'étend de 0,5 à 2000 ng/m³.

TESTS METROLOGIQUES

En l'absence de procédure de contrôle précise dans la norme NF EN 15852, des tests métrologiques simplifiés destinés à préciser les caractéristiques métrologiques des appareils ont été définis en s'inspirant de ceux habituellement mis en œuvre pour les analyseurs de polluants classiques. Il s'agit de la linéarité, de la répétabilité et de la dérive sur 7 jours. L'ensemble des analyseurs n'a cependant pu être testé sur ces quelques caractéristiques faute de disponibilité suffisante ou en raison de dysfonctionnements.

A réception, les analyseurs sont laissés se stabiliser en fonctionnement durant plusieurs jours au laboratoire. Les observations de l'état général à réception des appareils sont reprises dans le tableau 1. Les caractéristiques de réglage des analyseurs Tekran ont été relevées et n'ont pas été modifiées. Elles sont regroupées dans le tableau 2. Les réglages du Lumex RA915AM sont consignés dans le tableau 3.

On note des tableaux ci-dessous que les analyseurs sont configurés de manière identique sur les principaux paramètres de prélèvement (durée, débit) et d'analyse (temps et puissance de chauffe, débits de gaz,...). On note juste que les paramètres « Warm » A et B diffèrent légèrement pour 2 analyseurs. Ces paramètres, propres aux analyseurs Tekran et non mentionnés dans la norme NF EN 15852, conditionnent le maintien en température des cartouches en dehors des phases d'analyse et de refroidissement. Ils permettent d'éviter la condensation d'humidité ou autres composés dans les cartouches de piégeage.

L'analyseur Lumex a été configuré de manière à délivrer des mesures moyennées sur le même pas de temps que les analyseurs Tekran, soit 5 minutes.

La fonction de calibrage automatique a été désactivée sur l'ensemble des analyseurs avant chaque test. Compte tenu des disponibilités et des débits des appareils, les analyseurs Tekran des AASQA et des Mines Douai ont été testés simultanément, puis les 2 analyseurs Tekran du LCSQA/INERIS, et enfin le Lumex du LCSQA/INERIS.

Tableau 1 : Observations générales des analyseurs

	Type analyseur	N° série	Ligne de base	Pb rencontrés	Etat appareil ; Pb rencontrés au cours des essais
Air Normand	2537A	0114	0.442	Changement de la carte qui régule la lampe ; Changement des 2 cartouches de piégeage	Décalage lors de l'étalonnage entre les 2 cartouches

	Type analyseur	N° série	Ligne de base	Pb rencontrés	Etat appareil ; Pb rencontrés au cours des essais
Air Rhône Alpes	2537A	0239	0.311		Port échantillon très empoussiéré; pb sur lampe (à recalibrer régulièrement) ligne de base instable (à rapprocher de l'instabilité de la lampe)
Mines Douai	2537A	0150	1.024		
INERIS 1	2537A	0101	0.100		
INERIS 2	2537B	403	0.100		Décalage lors de l'étalonnage entre les 2 cartouches
INERIS 3	RA915AM	045	-		

Tableau 2 : Données de réglage des analyseurs Tekran

	Timing 1						Timing 2					
Analyseur	Sample	Calib	FlushHi	Measdly	ZeroSub	Bl-time	Intg-dly	HtrAdur	HtrBDur	Pk-time	Cool-Dn	Round
Ineris1	300s	300s	60s	1s	NO	10s	10s	28s	28s	35s	80s	5min
Ineris2	300s	300s	60s	1s	NO	10s	10s	28s	28s	35s	80s	5min
Air Normand	300s	300s	60s	1s	NO	10s	10s	28s	28s	35s	80s	5min
Air Rhone Alpes	300s	300s	60s	1s	NO	10s	10s	28s	28s	35s	80s	5min
Mines Douai	300s	300s	60s	1s	NO	10s	10s	28s	28s	35s	80s	5min

	Other					
Analyseur	Car-meas	Car-idle	Carflush	SamplRate	WarmA	WarmB
Ineris1	80 ml/mn	10 ml/mn	100 ml/mn	1.5 l/mn	3%	3%
Ineris2	80 ml/mn	10 ml/mn	100 ml/mn	1.5 l/mn	3%	3%
Air Normand	80 ml/mn	10 ml/mn	100 ml/mn	1.5 l/mn	1%	1%
Air Rhone Alpes	80 ml/mn	10 ml/mn	100 ml/mn	1.5 l/mn	3%	3%
Mines Douai	80 ml/mn	10 ml/mn	100 ml/mn	1.5 l/mn	1%	1%

Tableau 3 : Données de réglage de l'analyseur Lumex

Analyseur	N° série	ZC delay	ZC duration	Calib predelay	Calib postdelay	Calib duration
INERIS 3	045-2012	10 s	20 s	10 s	10 s	10 s
		Aver. time	Meas. duration	Test duration	ZC number	Calib Conc
		2 s	300 s	300 s	288	550 ng/m ³

Linéarité

La génération de concentrations stabilisées en mercure métallique a été réalisée à l'aide d'un générateur Tekran dont le principe est basé sur la perméation d'un tube de haute capacité et d'un jeu de débitmètres qui permet de moduler la quantité de mercure injectée dans la boucle de dilution. Bien que l'appareillage soit contrôlé annuellement par Tekran/Canada, les concentrations générées sont à considérer comme des « références virtuelles ». En effet, l'appareillage utilisé n'est pas un étalon de référence, les valeurs générées ne correspondent donc pas à des valeurs certifiées.

Les figures suivantes illustrent les réponses des analyseurs lors de la génération d'une dizaine de paliers de concentration allant de quelques ng/m^3 à plusieurs centaines de ng/m^3 . Chaque palier de concentration comporte au minimum 10 mesures stabilisées. L'évolution de la ligne de base est également reportée sur ces figures.

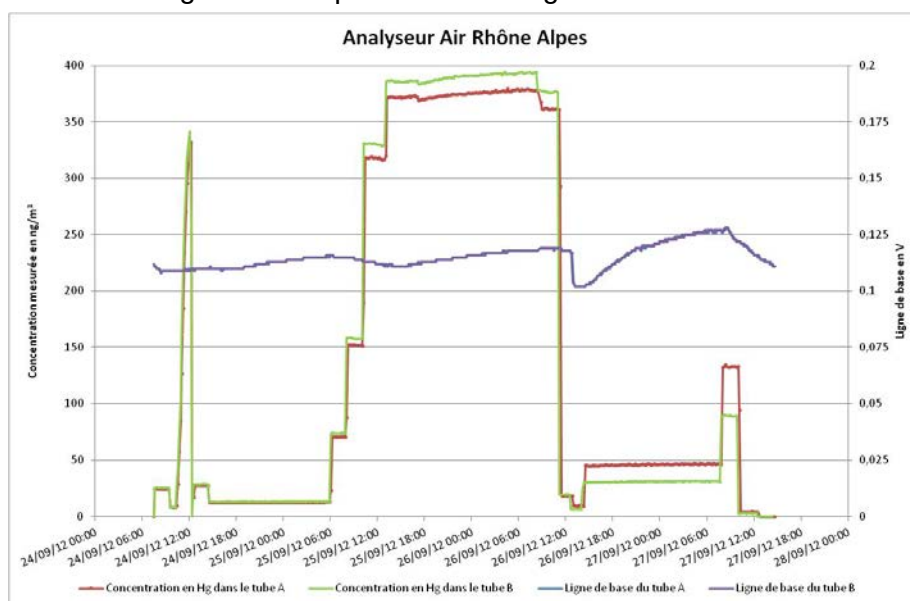


Figure 1 : Réponse de l'analyseur Tekran 2537A d'Air Rhône/Alpes lors du test de linéarité

Les tubes A et B présentent un léger décalage entre eux de l'ordre de 5 % tout à fait acceptable compte tenu du principe de fonctionnement de l'appareil. On note une bonne stabilité de la ligne de base sur les 2/3 du test puis, à l'issue des générations de concentrations élevées, une chute brutale (de 120 mV à 100 mV) suivie d'une remontée progressive. Cet incident dont l'origine n'est pas identifiée a entraîné une chute significative du signal de concentration et une inversion de comportement des tubes A et B. Pour la cohérence du traitement de données, seule la première partie des mesures a été conservée.

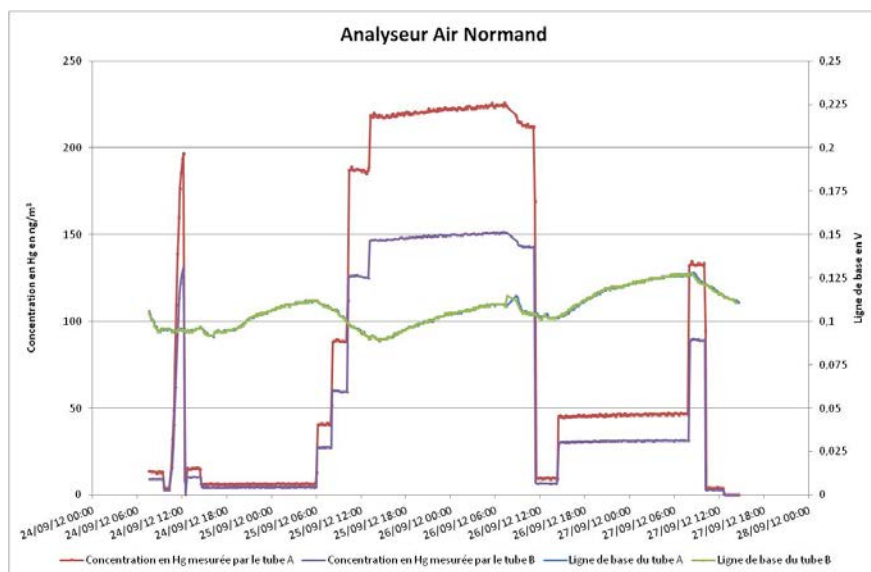


Figure 2 : Réponse de l'analyseur Tekran 2537A d'AirNormand lors du test de linéarité

Les tubes A et B présentent un décalage très important de l'ordre de 50 %. Ce dysfonctionnement était connu d'AirNormand sans que son origine soit clairement identifiée (problème de chauffage ou de collecte des tubes, d'électrovannes, ...). La ligne de base évolue de manière cyclique sans avoir de répercussion significative sur le signal de mesures.

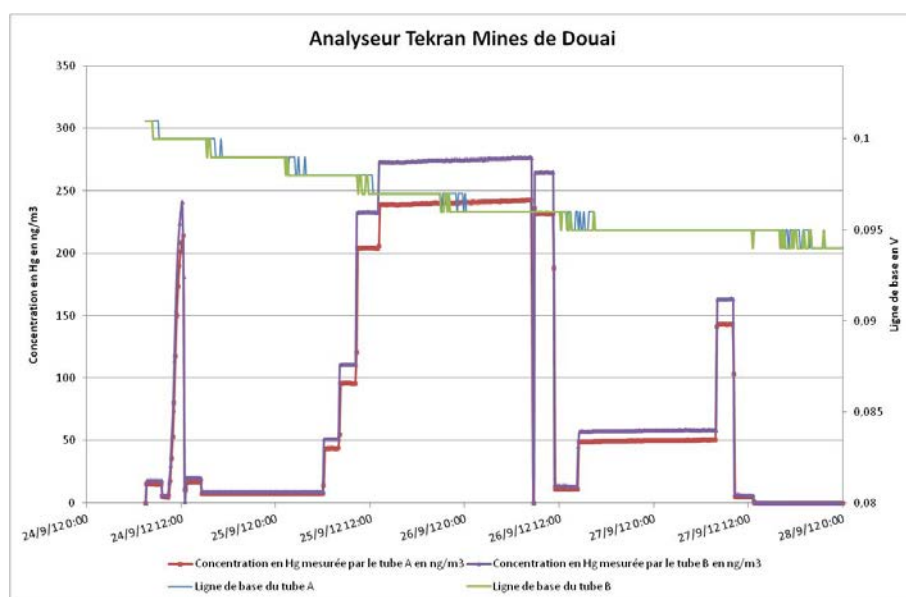


Figure 3 : Réponse de l'analyseur Tekran 2537A des Mines Douai lors du test de linéarité

Les tubes A et B présentent un décalage acceptable de l'ordre de 10 %. La ligne de base chute très légèrement et continuellement, sans influencer le signal de mesures.

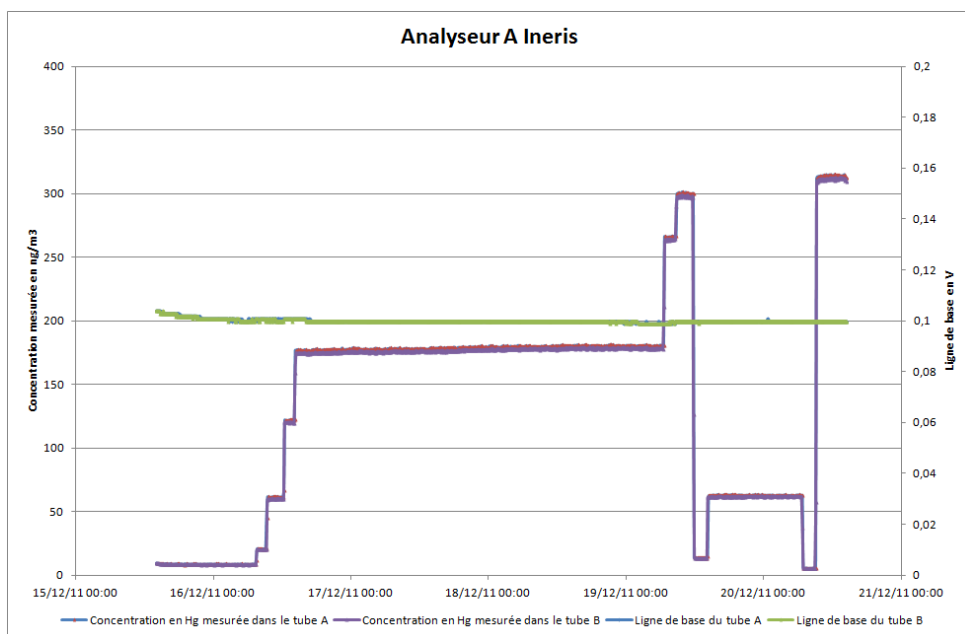


Figure 4 : Réponse de l'analyseur Tekran 2537A du LCSQA/INERIS lors du test de linéarité
 Les signaux des tubes A et B se recouvrent parfaitement. La ligne de base reste stabilisée tout au long de l'essai.

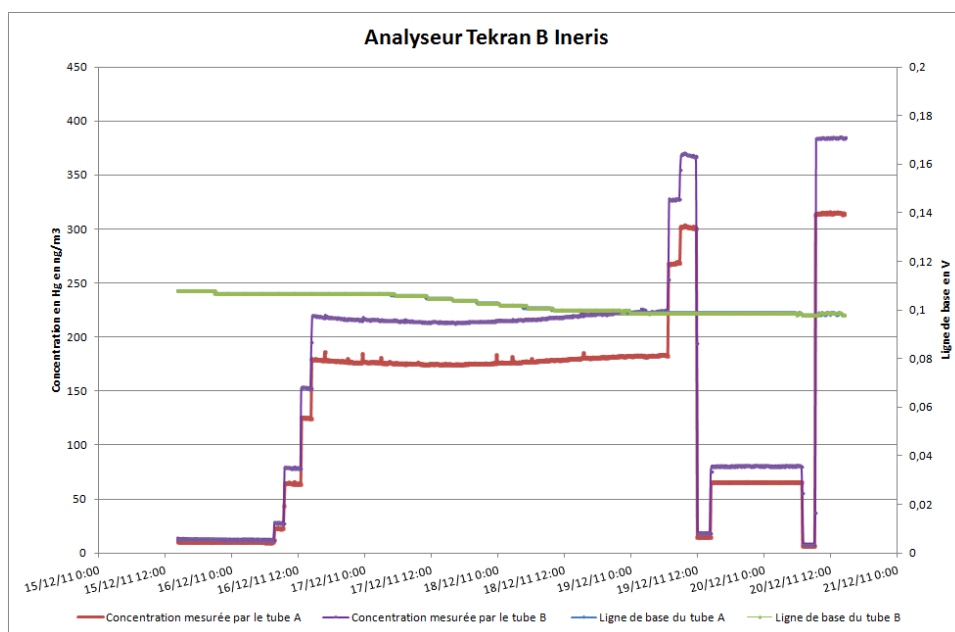


Figure 5 : Réponse de l'analyseur Tekran 2537B du LCSQA/INERIS lors du test de linéarité
 Les tubes A et B présentent un décalage entre eux de l'ordre de 20 % tout à fait acceptable compte tenu du principe de fonctionnement de l'appareil. La ligne de base présente une légère décroissance sans incidence sur le signal de mesures.

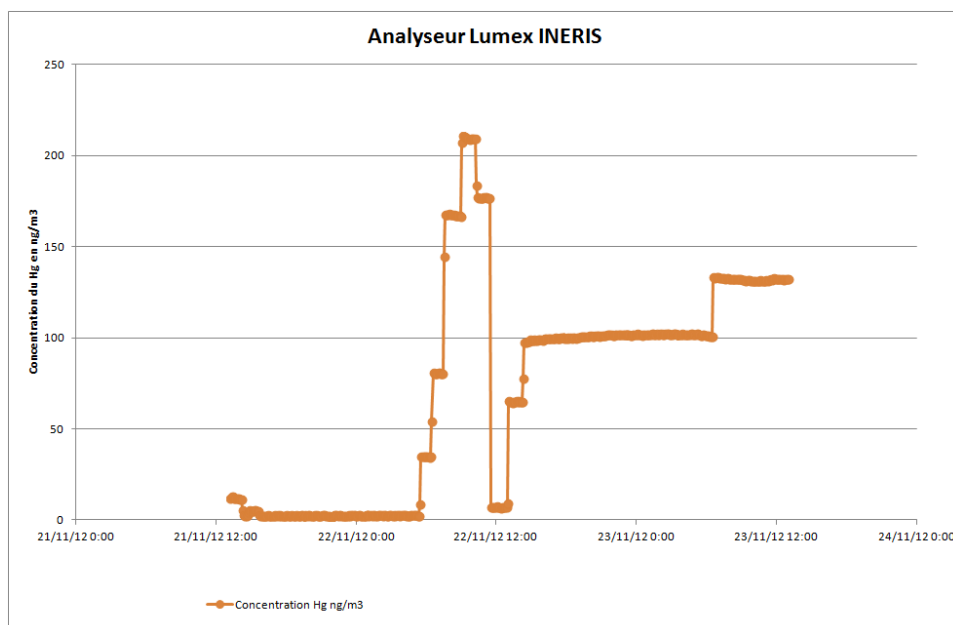


Figure 6 : Réponse de l'analyseur Lumex RA915AM du LCSQA/INERIS lors du test de linéarité.

Cet analyseur effectue ses mesures en continu en s'appuyant sur un principe de mesure optique différent du Tekran. Comme tout analyseur classique, il ne délivre qu'un seul signal de mesure et la valeur du zéro n'est pas accessible en temps réel.

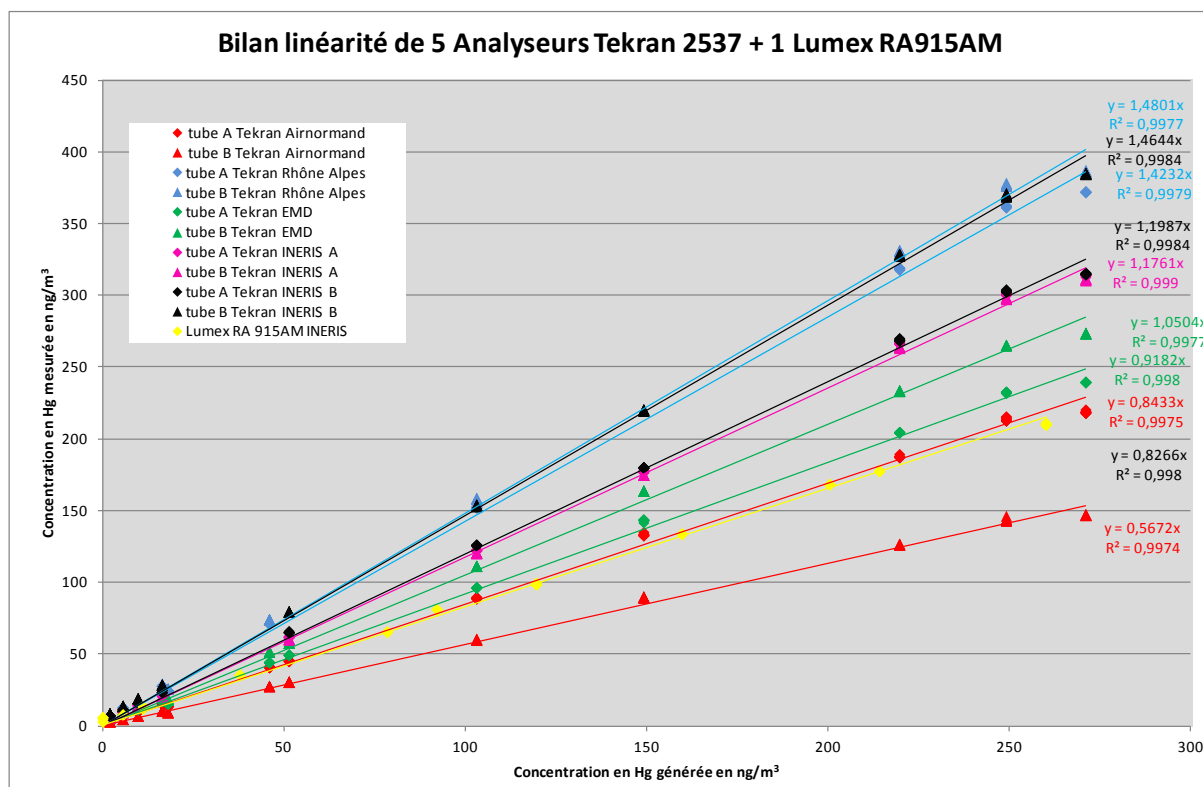


Figure 7 : Droites de corrélation des différents analyseurs de mercure

La figure 7 regroupe les droites de corrélation des différents analyseurs issues du test de linéarité. Elle permet de visualiser les écarts constatés entre les tubes de piégeage des analyseurs Tekran. Sur ce point particulier, on rappellera que la norme NF EN 15852 prend acte du phénomène et s'en remet aux préconisations du constructeur tant que l'incertitude de mesure de 50 % est respectée. Dans ces conditions, on rappellera qu'un écart de 10-15 % entre les deux cartouches de piégeage est admis par Tekran. Au-delà, il convient de rechercher l'origine de cet écart et de prendre des mesures correctives telles que le nettoyage des cartouches, la vérification des dispositifs de désorption thermique,...jusqu'à procéder à leur remplacement.

On note que chaque analyseur présente une réponse linéaire, quel que soit le principe de mesure. Par contre on constate une forte dispersion des analyseurs entre eux, y compris ceux dont les réponses des tubes de piégeage sont cohérentes. Un dysfonctionnement du générateur de mercure est à écarter car le faisceau de la dispersion des mesures est borné par les analyseurs des AASQA et centré sur l'analyseur des Mines Douai, or ces 3 appareils ont fait l'objet d'un test de linéarité en simultané.

Le Tableau 4 regroupe les résultats des calculs de régression linéaire qui ont été effectués tels qu'ils sont pratiqués dans le cas des analyseurs de polluants classiques. Les résidus les plus élevés de chaque ligne de mesure apparaissent en rouge dans le tableau, ainsi que les extrêmes des pentes de régression.

On note l'étendue des pentes de régression allant de 0,56 à 1,47 qui traduit la forte dispersion des réponses des analyseurs, et celle des ordonnées à l'origine de 1,52 à 4,78. Les résidus traduisant les défauts de linéarité les plus élevés sont observés en début de gamme de mesure (0 à 20 ng/m³). Au-delà de ce seuil, les résidus ont tendance à être conformes à ceux retenus lors des tests de linéarité des analyseurs de polluants classiques (4 ng/m³).

A noter que parmi les concentrations générées, une seule (18,08 ng/m³) a été effectuée à une température de fonctionnement du générateur de mercure différente de l'ensemble des autres. Considérant que la concentration la plus proche (16,47 ng/m³) conduit à des résidus satisfaisants, il convient de ne pas tenir compte des résidus des analyseurs des AASQA et des Mines Douai à la concentration de 18,08 ng/m³. La majorité des résidus maximum se reporte sur la concentration à 2,07 ng/m³, et les écarts de linéarité supérieurs à 4 ng/m³ se retrouvent dans la gamme 0–40 ng/m³.

Afin de fiabiliser les données de mesures à faibles concentrations, les analyseurs devraient subir des tests de linéarité adaptés à la gamme de concentrations à mesurer sur le terrain. Concrètement, il conviendrait de tester la linéarité pour une gamme de concentrations réduites (sites ruraux et urbains) de l'ordre de 0 – 40 ng/m³, et une gamme plus large pour les sites de proximité industriels (0-300 ng/m³).

Tableau 4 : Données de linéarité des analyseurs

Concentrations générées Ci Hg ng/m ³	Tekran 2537A Airnormand		Tekran 2537A Rhone/Alpes		Tekran 2537A EMD		Tekran 2537A INERIS		Tekran 2537B INERIS		LUMEX INERIS
	Tube A Résidu	Tube B Résidu	Tube A Résidu	Tube B Résidu	Tube A Résidu	Tube B Résidu	Tube A Résidu	Tube B Résidu	Tube A Résidu	Tube B Résidu	Résidu
0,13											387,12
2,07	10,16	8,34			37,78	21,91	48,85	58,02	104,67	128,63	
5,67	7,53	4,51	0,5	0,73	0,78	7,04	7,59	16,33	36,07	45,34	21,23
9,82	5,28	3,36			2,06	0,54	0,8	3,47	14,44	18,02	
11,21											6,63
16,47	2,98	2,69	0,41	0,01	2,85	2,49	4,82	4,02	7,23	9,14	
18,08	21,01	13,6	30,04	31,24	20,95	25,26					
37,91											1,95
46,03	0,74	0,22	3,87	4,44	0,45	0,11					
51,44	0,37	0,22			0,22	1,16	2,24	3,32	2,06	2,48	
78,55											2,46
92,23											2,98
103,16	0,81	0,62	2,79	2,86	0,2	0,86	1,54	1,92	0,3	0,48	
119,64											1,28
149,23	4,46	2,96			3,65	3,93	0,62	0,9	1,06	1,09	
159,79											0,58
200,51											1,38
214,22											0,49
219,75	1,07	0,8	2,61	2,59	1,26	1,37	2,4	2,45	1,28	1,46	
249,17	1,62	1,06	3,1	3,56	1,62	1,77	1,96	2,03	0,66	0,71	
260,13											1,27
271,09	3,46	2,34	4,72	5,11	3,22	3,63	2,75	2,65	4,65	5,67	
Pente	0,83	0,56	1,4	1,46	0,9	1,03	1,18	1,17	1,2	1,47	0,8
Ordonnée	2,06	1,52	4,47	4,78	2,48	3,99	2,27	1,82	2,16	2,69	3,94
Résidu max.	21	13,6	30	31,2	37,8	25,2	48,8	58	104,7	128,6	387,1

La dispersion des réponses des analyseurs nous a conduit à effectuer un calcul d'incertitude de mesures expérimental. Les données de mesures ont été traitées statistiquement selon les normes ISO 5725-2 et ISO 13528, utilisées dans le cas des comparaisons interlaboratoires. La figure 8 illustre le résultat de ce traitement. On peut constater le niveau élevé de l'incertitude de mesure quel que soit le niveau de concentration. Ce résultat ne satisfait le critère d'incertitude de 50 % de la Directive européenne 2004/107/CE que pour les concentrations supérieures à 100 ng/m³ environ, et ne correspond pas à la norme NF EN 15852 qui mentionne 50% d'incertitude à 1 ng/m³. Pour mémoire, l'écart toléré entre analyseurs par les constructeurs d'appareils est de 15%, qu'ils soient de principes de fonctionnement différents ou non. Il conviendra à l'avenir de confirmer la dispersion de ces analyseurs lors de leur prochain passage pour la réalisation du contrôle métrologique au LCSQA/INERIS, et de procéder à des contrôles complémentaires (débit de prélèvement, débit de perméation de la source interne,...) afin d'en identifier l'origine. Une périodicité de 2 ans est proposée pour la réalisation de ces contrôles par le LCSQA/INERIS, qui pourraient à cette occasion permettre de procéder à une comparaison interlaboratoire si les appareils étaient regroupés sur une même période de l'année. Par ailleurs, le constructeur Tekran sera informé de ces résultats afin de recueillir son opinion sur les causes probables.

Intercomparaison Mercure de décembre 2012 après tests de Cochran & Grubbs

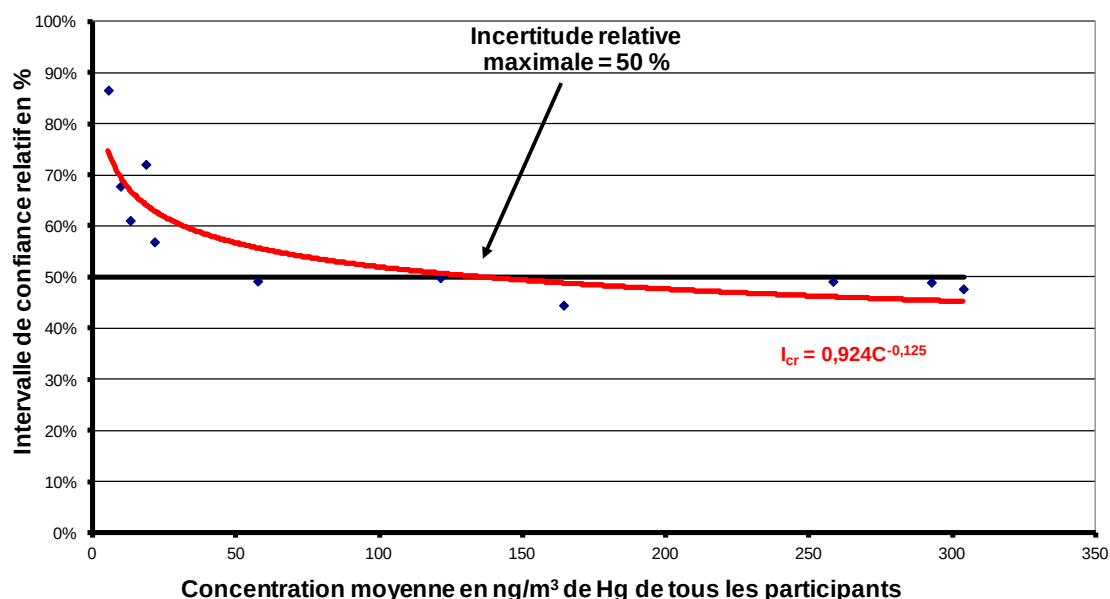


Figure 8 : Evolution de l'incertitude de mesures en laboratoire avec la concentration

Répétabilité

L'examen de la répétabilité a été mené à une concentration proche de zéro (5,67 ng/m³) et à une concentration élevée (219 ng/m³). Les données exprimées en % de la concentration moyenne sont regroupées dans le tableau 5.

On note une bonne cohérence des résultats. A forte concentration, la répétabilité est particulièrement homogène entre les analyseurs et meilleure (% plus faible) qu'à faible concentration. Les pourcentages relevés sont cependant très corrects et confirment que les analyseurs délivrent des mesures stables bien que présentant des décalages importants entre eux (voir chapitre précédent).

Tableau 5 : Répétabilité des analyseurs (en %)

Concentrations générées en ng/m ³ de Hg	Tekran 2537A Airnormand		Tekran 2537A Rhone/Alpes		Tekran 2537A MD		Tekran 2537A INERIS		Tekran 2537B INERIS		LUMEX INERIS
	Tube A	Tube B	Tube A	Tube B	Tube A	Tube B	Tube A	Tube B	Tube A	Tube B	-
5,67	3,1	2,3	1,1	1,2	0,9	0,6	2,5	2,6	1,9	2,0	2,8
219	0,5	0,4	0,3	0,3	0,4	0,4	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2

Dérive

Le test de dérive a été effectué sur 4 appareils, (l'analyseur d'Airnormand et un analyseur du LCSQA/INERIS étant mobilisés par ailleurs), sur une durée de 7 jours à une concentration stable d'environ 50 ng/m³. Durant cette période, les calibrations automatiques ont été désactivées. A noter que la désactivation n'est pas totale sur le Lumex car le logiciel de contrôle de l'appareil est conçu pour activer une calibration automatique dès la détection du moindre problème de fonctionnement. Plusieurs calibrations ont été constatées durant la phase de test de dérive.

Les analyseurs Tekran ont effectué ce test simultanément, contrairement au Lumex. Les résultats sont présentés sur les figures 9 et 10.

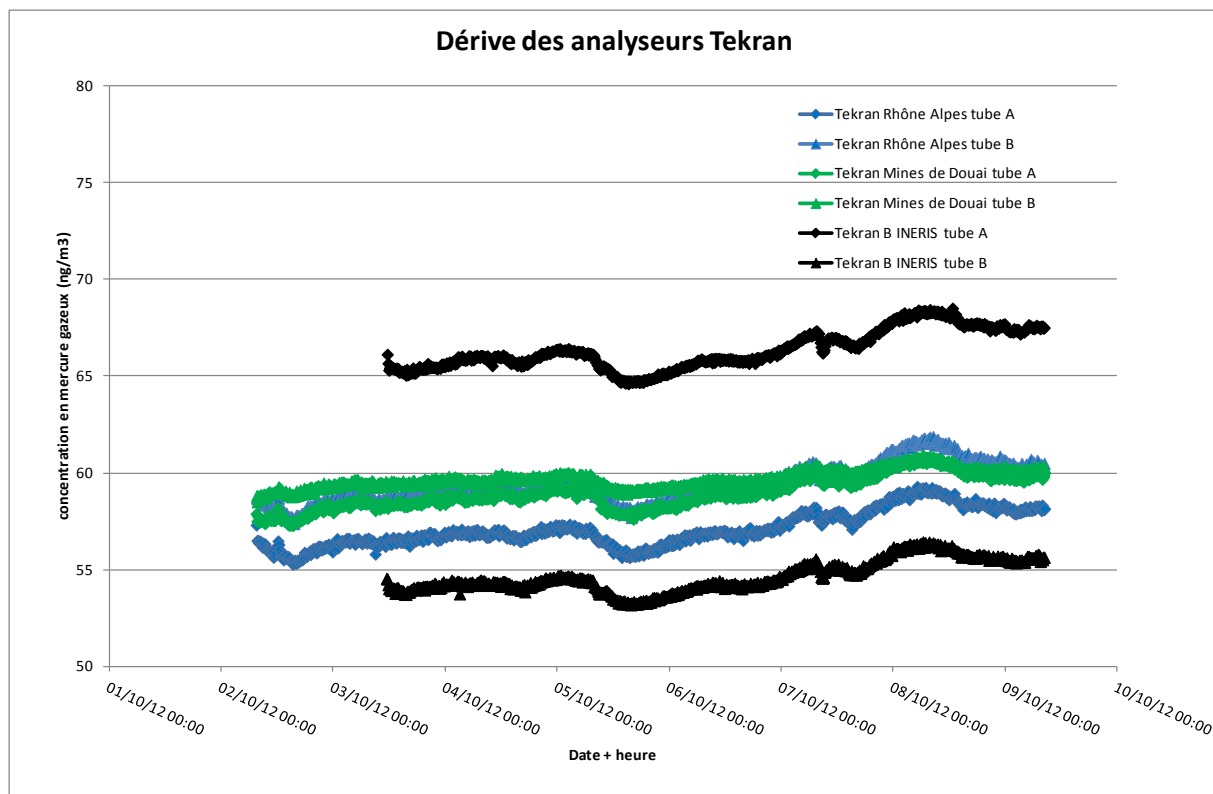


Figure 9 : Evolution de la concentration lors du test de dérivation des analyseurs Tekran

L'examen de la figure 9 confirme les décalages observés lors du test de linéarité entre les appareils et, pour un même appareil, le décalage des tubes de piégeage.

Les fluctuations de la concentration suivent strictement le même profil pour les trois analyseurs Tekran ce qui peut se traduire par, soit une sensibilité identique aux paramètres ambiants (température, pression, stabilité du générateur de mercure), soit une évolution identique de l'appareillage dans le temps (ces appareils étant technologiquement équivalents), voire les deux cumulées. Objectivement, il paraît plus plausible que les évolutions observées soient le reflet de la stabilité du générateur de mercure. Cette hypothèse sera à confirmer lors des prochains contrôles métrologiques.

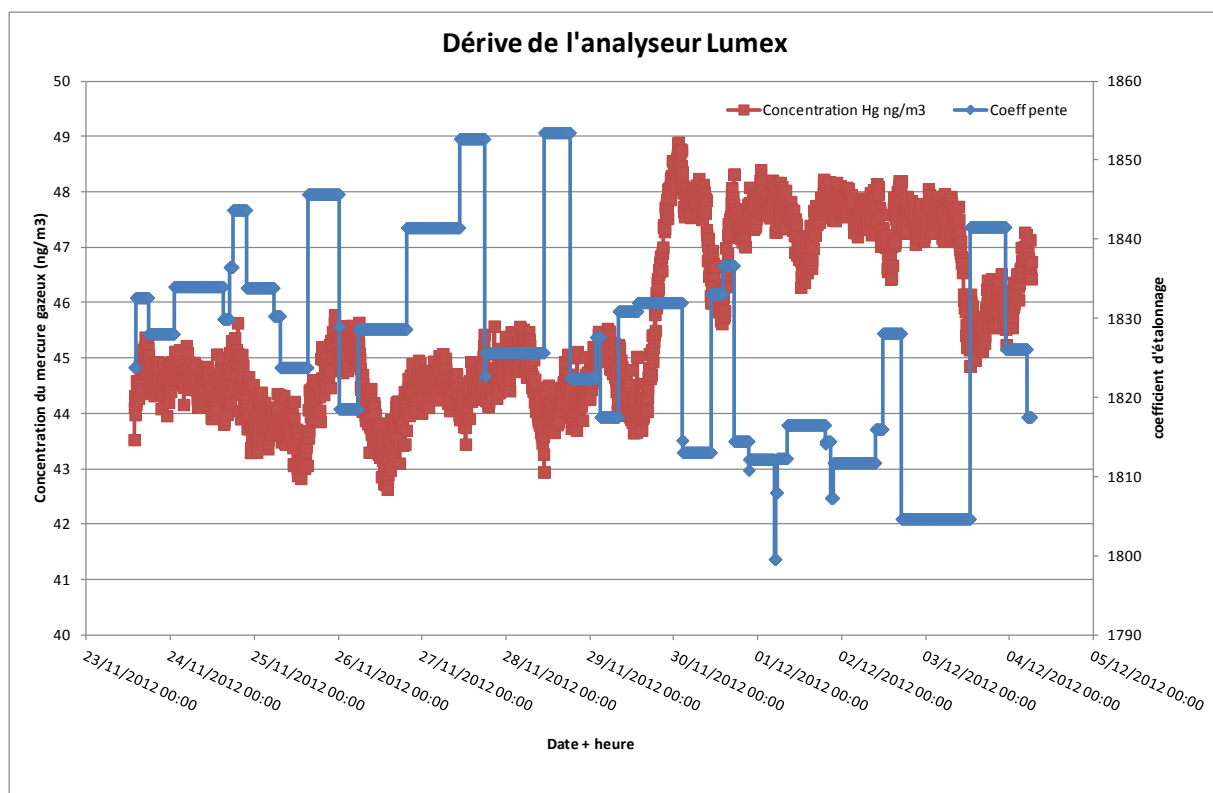


Figure 10 : Evolution de la concentration lors du test de dérivation de l'analyseur Lumex

Le suivi de l'évolution de l'analyseur Lumex présente un profil plus chaotique, avec de nombreux « sauts de puce ». Sur l'ensemble du suivi, on note globalement un profil de concentration quotidiennement ascendant de 12h à 0h, puis décroissant de 0h à 12h. Ces observations ne semblent pas corrélées avec les calibrations automatiques effectuées en raison de nombreux micro-événements, et si l'on compare avec le profil d'évolution des analyseurs Tekran, il est difficile d'attribuer ces variations quotidiennes au comportement du générateur de mercure. Il conviendra de vérifier si la technologie de l'appareil peut en être l'origine, notamment lors des prochains contrôles effectués si possible en comparaison avec d'autres analyseurs Lumex RA915AM équipant certaines AASQA.

Le tableau 6 synthétise les résultats du test de dérivation. On constate des pourcentages de dérivation qui restent bien en deçà de la recommandation de 10 % de la norme NF EN 15852. Ce résultat conforte l'idée que le réglage de la fréquence de calibration à un calibrage automatique par semaine est suffisant pour respecter la norme.

Tableau 6 : Dérivation sur 7 jours des analyseurs (en %)

Concentration générée en ng/m ³ de Hg	Tekran 2537A Rhone/Alpes		Tekran 2537A MD		Tekran 2537B INERIS		LUMEX INERIS
	Tube A	Tube B	Tube A	Tube B	Tube A	Tube B	-
51,4	1,5	3,0	3,6	2,5	1,5	2,3	5,0

TEST SUR SITE

L'analyseur d'AirNormand étant indisponible pour ce test sur site, la campagne de mesure a été réalisée avec 5 analyseurs (4 Tekran 2537 dont 1 version B, et 1 Lumex RA915AM). Ces équipements ont été installés dans le moyen de mesure mobile du LCSQA/INERIS qui a été implanté dans l'enceinte d'une société de production de chlore par électrolyse sur cathode de mercure (figure 11). Les mesures ont également intégré les données météorologiques locales.

Cette campagne a été organisée avec le soutien d'Atmo Picardie. La période de mesure s'est étendue de fin octobre à mi novembre 2012. Compte-tenu de la proximité du point de mesures avec la source d'émission, la sensibilité des analyseurs Tekran a été ajustée afin qu'ils puissent mesurer des concentrations maximales de l'ordre de $1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Le calibrage automatique des analyseurs a été effectué tous les 5 jours. On aura noté la nécessité de mettre en place une ligne d'échantillonnage ainsi qu'un collecteur d'air (entonnoir) par analyseur (figure 12). En effet, les analyseurs n'étant pas synchronisés au niveau du fonctionnement de leur pompe, les premières mesures ont été entachées d'influences mutuelles.



Figure 11 : Vue partielle des analyseurs installés dans le camion laboratoire



Figure 12 : Vue des lignes d'échantillonnage et des collecteurs d'air des analyseurs.

Le profil d'évolution des concentrations est présenté sur la figure 13.

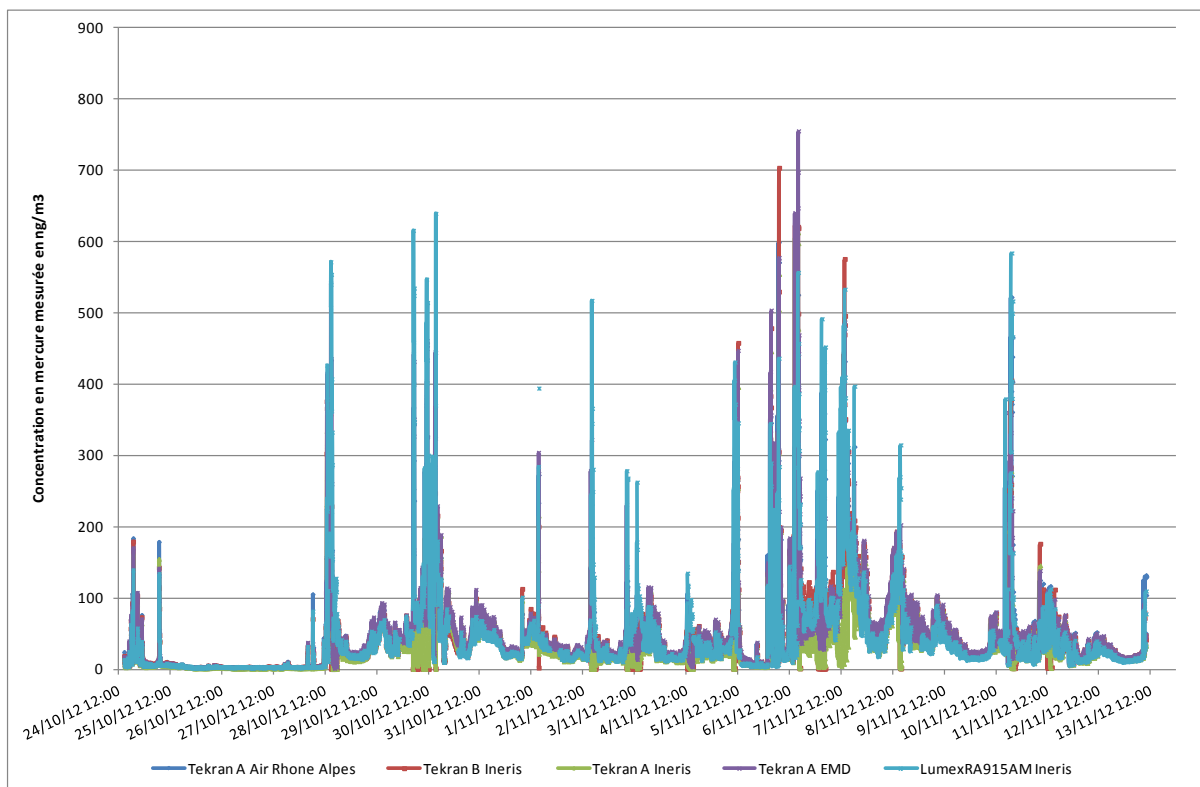


Figure 13 : Evolution des concentrations mesurées simultanément par les 5 analyseurs

On observe que les signaux de mesures des appareils se superposent parfaitement tant sur les pointes de concentration que lors de niveaux plus faibles. Ceci démontre la bonne synchronisation et la sensibilité équivalente des appareils. De plus on vérifie qu'aucun instrument n'est sujet à un effet mémoire lié aux pics ponctuels de concentrations élevées.

On constate parfois le décrochage de certains appareils par rapport aux autres (voir courbe verte de la figure 13). Il correspond à une absence de signal lié à l'atténuation de sensibilité imposée aux appareils pour s'adapter aux conditions de la campagne de mesure. On en retire que les appareils présentent une sensibilité différente en fonction de l'état de différents éléments d'influence tels que l'encrassement des cartouches d'or, l'oxydation des résistances chauffantes, la durée de fonctionnement de la lampe.

Une partie des données de mesures a été utilisée pour estimer l'incertitude de mesures en situation de terrain. Pour ce faire, nous avons retenu les données obtenues lorsque les paramètres météorologiques étaient stables (régime de vent établi)(voir figure 14). En effet, il a été constaté que malgré le regroupement des lignes d'échantillonnage, les mesures étaient affectées par les changements brutaux du régime de vent, ceci principalement en raison de la proximité immédiate de la source d'émission (quelques centaines de mètres). La figure 15 illustre ce constat.

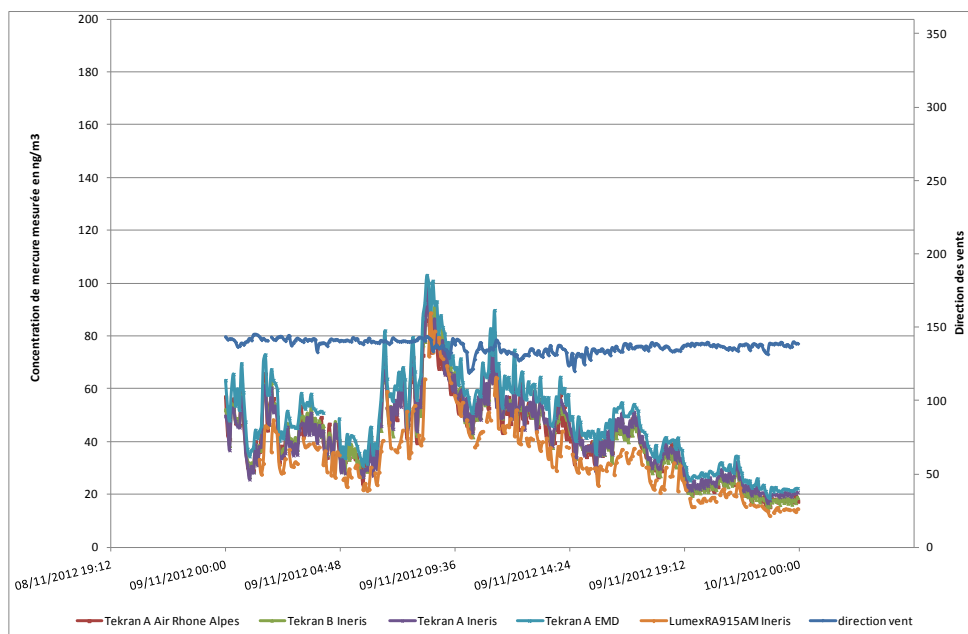


Figure 14 : Exemple de données utilisées pour l'estimation de l'incertitude de mesures

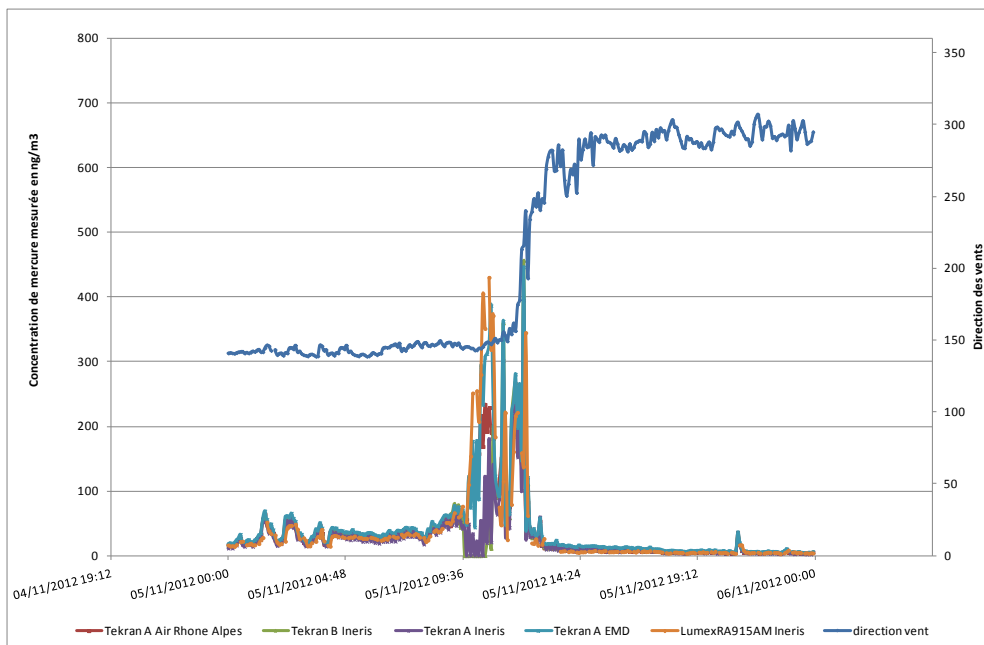


Figure 15 : Influence du changement du régime de vent sur la cohérence des mesures

Les données utilisées dans le calcul d'incertitude ont été sélectionnées afin de reconstituer une vingtaine de paliers de concentration comprenant au moins 7 mesures chacun, et balayant une plage de concentration allant du bruit de fond ambiant à plus d'une centaine de ng/m³.

Le résultat du traitement statistique des données est présenté sur la figure 16. On note que les concentrations proches du bruit de fond ambiant conduisent à des incertitudes assez dispersées variant de 36 à 56 %. Au-delà, les incertitudes demeurent toujours assez dispersées selon le niveau de concentration mais restent cependant nettement sous la barre des 50 %. En comparaison des résultats obtenus lors de la phase laboratoire de l'étude, ces résultats apparaissent nettement plus satisfaisants.

Au global, la courbe de tendance permet d'estimer une incertitude de mesure de 58 % à 1 ng/m³, ce qui reste au-delà du critère d'exigence de la Directive Européenne et non conforme à la norme NF EN 15852. Pour autant, selon l'équation de la courbe de tendance, ce critère est respecté au-delà de 3 ng/m³.

On gardera en mémoire que ce résultat a été obtenu avec une atténuation de la sensibilité des analyseurs afin de permettre la mesure de concentration élevées en situation de proximité immédiate de la source d'émission. Il est donc vraisemblable que l'incertitude des mesures faites au niveau de fond ambiant en soit affectée et soit estimée par excès. Dans la mesure où les campagnes de mesures du mercure gazeux sont essentiellement faites dans l'objectif de caractériser des sources ou l'exposition des populations au voisinage d'une source, il est important de relever que, dans cette configuration, les mesures respectent l'objectif d'incertitude. On peut considérer en effet que le niveau d'incertitude moyen est de 30 % au-delà des niveaux de concentration de fond ruraux et urbains. On retiendra enfin qu'il convient d'adapter systématiquement la sensibilité de l'analyseur au niveau de concentration attendu afin de limiter l'incertitude de mesures.

Intercomparaison terrain de octobre 2012 - Polluant Hg après tests de Cochran & Grubbs

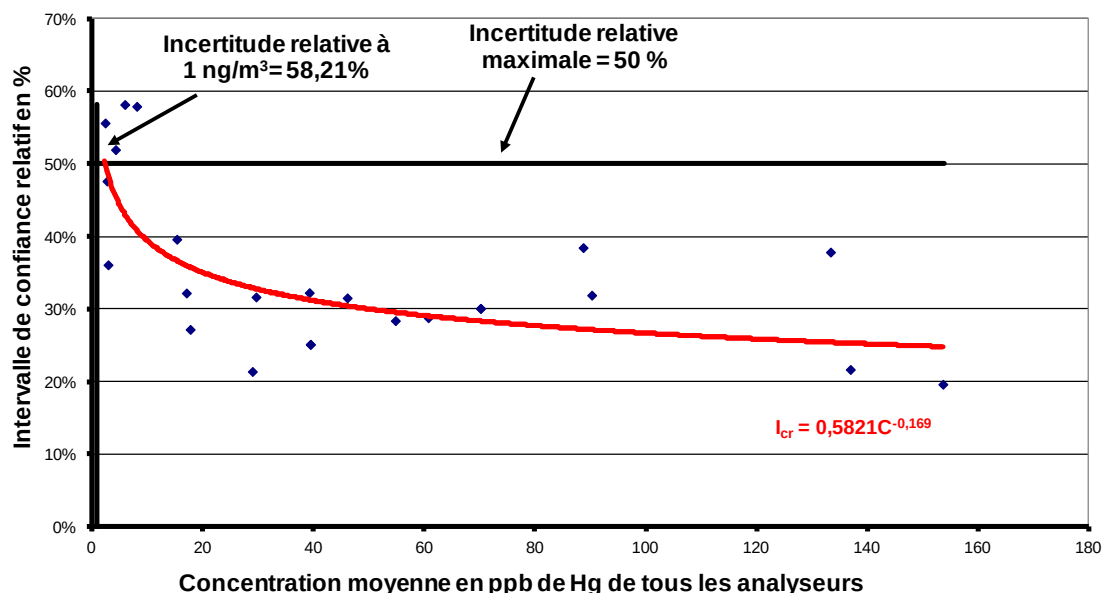


Figure 16 : Evolution de l'incertitude de mesures de terrain avec la concentration

CONCLUSION

Devant la multiplication des campagnes de mesures du mercure gazeux et la mise en œuvre de divers analyseurs par les AASQA, le LCSQA/INERIS a proposé de réaliser une série de contrôles métrologiques en laboratoire visant à vérifier le bon fonctionnement des appareils et les qualifier au regard de tests limités, et de procéder à des essais d'intercomparaison en laboratoire et en situation de terrain afin de déterminer les incertitudes de mesures et de là vérifier le respect de l'exigence de la Directive Européenne 2004/107/CE. Pour ce faire, les appareils disponibles au niveau du dispositif national ont été regroupés ponctuellement par le LCSQA/INERIS. Il s'agissait de 4 analyseurs Tekran 2537A (AirNormand, Air Rhône/Alpes, LCSQA/MD, LCSQA/INERIS), 1 analyseur Tekran 2537 B et un analyseur Lumex RA915AM (LCSQA/INERIS).

Les tests en laboratoire ont porté sur la linéarité, la répétabilité et la dérive sur 7 jours. Les résultats obtenus ont montré :

- la réponse linéaire des appareils, avec toutefois une distorsion de la linéarité mise en évidence par les résidus de linéarité au delà de 40 ng/m^3 . Afin de pallier à cela, il conviendra à l'avenir de tester la linéarité dans une gamme de concentrations réduites (sites ruraux et urbains) de l'ordre de $0 - 40 \text{ ng/m}^3$, et une gamme plus large pour les sites de proximité industriels ($0-300 \text{ ng/m}^3$).
- une répétabilité comprise entre 0,2% et 0,5% à 219 ng/m^3 et allant jusqu'à 3 % à $5,6 \text{ ng/m}^3$, traduisant la bonne stabilité des mesures.
- une dérive sur 7 jours très satisfaisante variant entre 1,5% et 5%, en comparaison de la tolérance maximale de 10 % de la norme NF EN 15852.

Ils ont également montré une forte dispersion des analyseurs entre eux conduisant à une incertitude de mesures expérimentale élevée quel que soit le niveau de concentration. Le critère d'incertitude de 50 % de la Directive européenne 2004/107/CE n'est respecté qu'au-delà de 100 ng/m^3 environ, et ne correspond pas à la norme NF EN 15852 qui mentionne 50% d'incertitude à 1 ng/m^3 .

L'écart toléré entre analyseurs par les constructeurs d'appareils étant de l'ordre de 15%, qu'ils soient de principes de fonctionnement différents ou non. Il conviendra à l'avenir de confirmer la dispersion de ces analyseurs lors de leur prochain passage pour la réalisation du contrôle métrologique au LCSQA/INERIS, et de procéder à des contrôles complémentaires (débit de prélèvement, débit de perméation de la source interne,...) afin d'en identifier l'origine. Une périodicité de 2 ans est proposée pour la réalisation de ces contrôles par le LCSQA/INERIS, qui pourraient à cette occasion permettre de procéder régulièrement à une comparaison interlaboratoire à condition de regrouper les différents appareils sur une même période de l'année.

Une campagne de mesure sur un site de proximité industrielle a été organisée et réalisée avec le soutien d'Atmo Picardie de fin octobre à mi novembre 2012. Cinq analyseurs (4 Tekran 2537 dont 1 version B, et 1 Lumex RA915AM) ont été installés dans le moyen de mesure mobile du LCSQA/INERIS implanté dans l'enceinte d'une société de production de chlore par électrolyse sur cathode de mercure.

Les signaux de mesures des appareils se superposent parfaitement tant sur les pointes de concentration que lors de niveaux plus faibles (fond rural) démontrant une bonne synchronisation et une sensibilité équivalente des appareils. Les données de mesures correspondant à un régime de vent établi ont été utilisées pour estimer l'incertitude de mesures en situation de terrain. La courbe de tendance permet d'estimer une incertitude de mesure de 58 % à 1 ng/m^3 , ce qui reste au-delà du critère d'exigence de la Directive Européenne et non conforme à la norme NF EN 15852. Pour autant ce critère est respecté au-delà de 3 ng/m^3 .

Dans la mesure où les campagnes de mesures du mercure gazeux sont essentiellement faites dans l'objectif de caractériser des sources ou l'exposition des populations au voisinage d'une source, il est important de relever que, dans cette configuration, les mesures respectent l'objectif d'incertitude. On peut considérer en effet que le niveau d'incertitude moyen est de 30 % au-delà des niveaux de concentration de fond ruraux et urbains.

On retiendra enfin qu'il convient d'adapter systématiquement la sensibilité de l'analyseur au niveau de concentration attendu afin de limiter l'incertitude de mesures.