

NOTE DU LCSQA

PREMIERS RESULTATS DU COMPORTEMENT D'UN ANALYSEUR D'OXYDES D'AZOTE 200UP D'API A CONVERTISSEUR PHOTOLYTIQUE LORS D'UN EXERCICE D'INTERCOMPARAISON DE MOYENS MOBILES.

Nathalie BOCQUET LCSQA/INERIS

CONTEXTE ET OBJECTIF

La surveillance des oxydes d'azote est obligatoire en Europe. C'est la directive 2008/50/CE qui fixe les valeurs limites à respecter pour NO_2 et NO_x ainsi que les méthodes de référence à mettre en œuvre pour effectuer leur surveillance dans tous les états membres. Ainsi, la norme NF EN 14211 « Méthode normalisée pour la mesure de la concentration en dioxyde d'azote et monoxyde d'azote par chimiluminescence » doit être appliquée.

A ce jour, seuls les appareils de mesure ayant comme principe la chimiluminescence sont autorisés afin de réaliser la mesure réglementaire des oxydes d'azote. Les autres principes de mesure doivent faire l'objet d'une démonstration d'équivalence selon le guide en vigueur¹. La chimiluminescence est basée sur la réaction du NO avec l'ozone. De ce fait, pour mesurer le NO_2 , il doit d'abord être réduit en NO dans un convertisseur faisant partie intégrante de l'analyseur.

Depuis quelques années des nouveaux appareils de mesure ont fait apparition sur le marché, proposant d'autres techniques de mesure pour les oxydes d'azote comme par exemple les convertisseurs photolytiques ou l'absorption optique pour des gammes de travail compatibles avec les concentrations de l'air ambiant.

En 2012, le LCSQA/MD a effectué des tests en laboratoire sur l'appareil AS32M de chez Environnement SA dont le principe de fonctionnement est basé sur le décalage de phase induit par une cavité optique (Cavity Attenuated Phase Shift, CAPS). Les résultats obtenus avaient montré la conformité de l'appareil vis-à-vis des exigences du guide de démonstration d'équivalence. Cet appareil a depuis été homologué par l'US EPA et Certifié par le TÜV (Allemagne) selon la norme NF EN 14211:2012.

¹ Guide to the demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods », EC, 92p, Janvier 2010.

En parallèle de ces travaux métrologiques, depuis 2010 la France fait l'objet de demande d'information de la part de la Commission européenne pour non-respect des valeurs limites en dioxyde d'azote dans l'air ambiant. Vingt quatre zones² sont ainsi concernées par des dépassements des valeurs limites (40µg/m³, applicable depuis le 01/01/2010).

Ainsi, dans ce contexte d'évolution technologique et de contentieux européen, les travaux du LCSQA conduisant à garantir une bonne mesure du NO₂ sont très importants.

L'objectif des travaux de 2013 du LCSQA/INERIS étaient de tester en configuration « intercomparaison des moyens mobiles », un nouvel analyseur d'oxydes d'azote apparu sur le marché : le 200UP d'API. Cet appareil est équipé d'un convertisseur photolytique et non pas d'un convertisseur à chimiluminescence. Les essais ont eu lieu à Besançon en mars 2013 et ont permis de comparer les résultats de l'API aux autres analyseurs basés sur le principe de chimiluminescence utilisés par les AASQA.

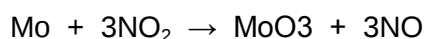
RAPPEL DES PRINCIPES DE FONCTIONNEMENT

Convertisseur à chimiluminescence (méthode respectant la norme NF EN 14211)

La chimiluminescence est basée sur la réaction du monoxyde d'azote (NO) avec l'ozone (O₃). Dans un analyseur par chimiluminescence, l'échantillon d'air à analyser est introduit dans une chambre de réaction où il est mélangé avec un excédent d'ozone pour la détermination du NO uniquement. Au cours de la réaction, un rayonnement (ou chimiluminescence) est émis avec une intensité proportionnelle à la concentration en NO. Cette méthode est basée sur la réaction suivante : $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2^* + \text{O}_2$

Le NO₂ excité (NO₂^{*}) émet un rayonnement dans la région proche infrarouge (600 nm à 3000 nm) : $\text{NO}_2^* \rightarrow \text{NO}_2 + h\nu$.

Pour la détermination du NO₂, l'air prélevé est introduit dans un convertisseur au molybdène où le NO₂ est réduit en NO selon la réaction ci-dessous, puis analysé par la méthode décrite dans le paragraphe précédent.



La mesure obtenue ici est proportionnelle à la somme des concentrations en NO₂ et en NO. La concentration en NO₂ est calculée à partir de la différence entre cette concentration et celle obtenue pour le NO uniquement (sans passage de l'échantillon par le convertisseur). Cependant, un risque de conversion d'autres espèces (HNO₃, PAN, etc., ...) subsiste.

² Il s'agit des zones correspondant à Avignon, Marseille – Aix-en-Provence, Toulon, Paris, Le Havre, Clermont-Ferrand, Montpellier, Toulouse, Grenoble, Rennes, Lyon, la zone urbaine de Rhône-Alpes, Saint-Etienne, Orléans, Tours, Lille, Strasbourg, Nice, Rouen, Dijon - Chalon-sur-Saône, Bordeaux, Reims, Brest et Limoges.

Convertisseur photolytique (méthode alternative)

Dans le cas d'un convertisseur photolytique, l'échantillon passe à travers une cellule dans laquelle il est exposé à la lumière à une longueur d'onde spécifique à partir d'un ensemble de diodes électroluminescentes : le NO₂ est irradié ce qui conduit à NO. Le rendement de ce convertisseur est de l'ordre de 50% et il est non linéaire. L'analyseur est équipé d'un algorithme spécifique afin de tenir compte de ce rendement et il faut étalonner le convertisseur (avec une TPG ou avec des bouteilles de NO₂) en 2 points : 20% et 80% de l'échelle. Si le rendement mesuré est inférieur à 40%, une maintenance visant à nettoyer les diodes est alors nécessaire.

Paramètre	Spécifications
Echelle	Min : 0 – 5 ppb pleine échelle Max : 0 – 2000 ppb pleine échelle
Bruit au zéro	< 25 ppt
Limite détectable	50 ppt NO, 100 ppt NO ₂
Débit d'échantillonnage	1.1l/min

Tableau 1 : Spécifications de l'analyseur API T200UP Blue light (extrait du manuel d'utilisation)

RESULTATS ET DISCUSSION

Lors de l'exercice d'intercomparaison de moyens mobiles réalisé à Besançon en mars 2013, l'analyseur 200UP d'API (Figure 1) a été mis en place parallèlement aux analyseurs de NO/NO_x fonctionnant par chimiluminescence.

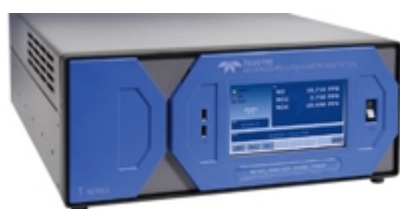


Figure 1 : Analyseur API T200UP Blue light

L'exercice d'intercomparaison a porté sur les gaz suivants : NO, NO₂, CO, SO₂ et O₃. Cet exercice s'est déroulé de la façon suivante pour le NO₂ :

1. dopage de l'air ambiant à 9 concentrations comprises entre 38 et 384 µg/m³ de NO₂ et alimentation des analyseurs via les boîtes de raccordement.
2. dopage de l'air ambiant à 8 concentrations comprises entre 38 et 384 µg/m³ de NO₂ et alimentation des analyseurs via les têtes de prélèvement propre à chaque moyen mobile.

Le réseau de surveillance de la qualité de l'air du canton de Neuchâtel, présent lors de cet exercice, a mis à la disposition de l'INERIS une bouteille de NO₂ raccordée au METAS (Institut fédéral de métrologie suisse) à la concentration de 77.7 ppb de NO₂. La lecture de la concentration de la bouteille effectuée seulement sur l'analyseur API Blue light a donné la réponse suivante : 77.54 ppb.

Les réponses des analyseurs lors des 2 dopages sont représentées sur la figure 2 et la figure 3.

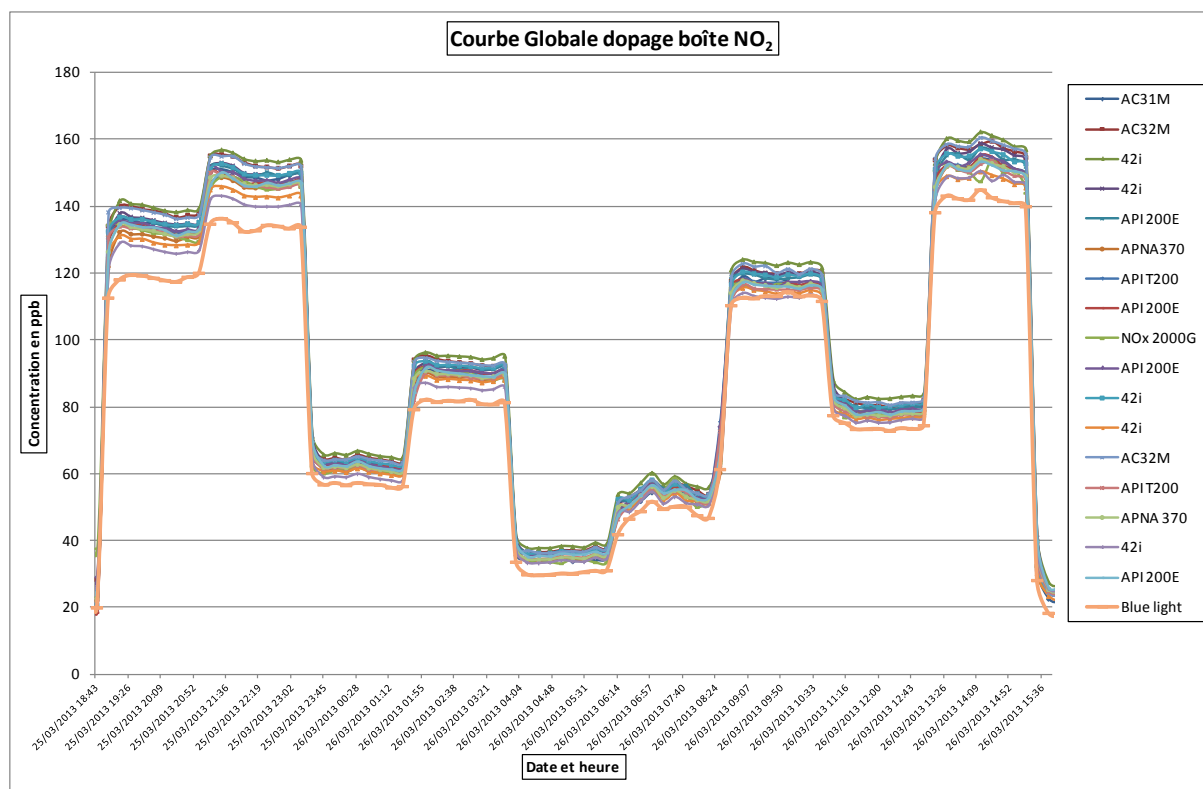


Figure 2 : Réponse des analyseurs lors du dopage via les boîtes de raccordement

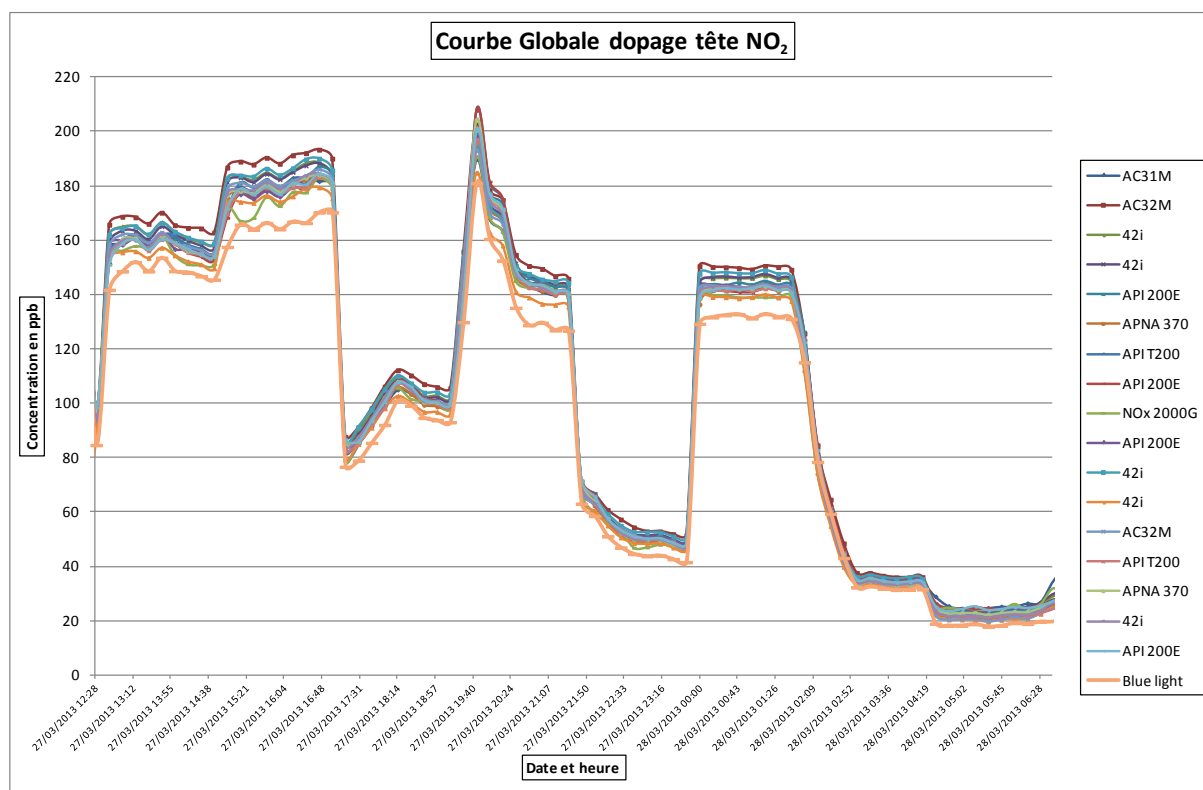


Figure 3: Réponse des analyseurs lors du dopage via les têtes de prélèvement

La réponse de l'analyseur API Blue light est systématiquement inférieure à celle des analyseurs à chimiluminescence. Les écarts relatifs des réponses des analyseurs par rapport à la réponse de l'analyseur API Blue light sont regroupés dans les tableaux 2 et 3.

	Réponse de Api T200UP blue light en $\mu\text{g}/\text{m}^3$	35,3	60,9	92,7	173,3	252,0	283,7	319,3
Ecart en % de la réponse des analyseur par rapport à la réponse de l'API 200UP blue light	AC31M	36,2	5,6	11,0	5,8	8,4	6,7	8,5
	AC32M	30,8	14,9	19,0	13,4	13,9	12,2	14,1
	42I	28,9	11,2	14,4	10,4	10,8	9,8	11,0
	42I	31,7	11,7	14,7	9,4	11,0	8,6	10,6
	API200E	21,8	6,7	14,5	7,7	9,1	7,1	9,3
	APNA370	15,3	2,9	10,2	6,8	7,1	6,0	7,9
	APIT200	29,6	10,8	13,6	7,7	7,6	6,7	7,3
	API200E	31,7	10,4	14,3	8,1	7,2	5,6	7,2
	NOX 2000G	32,0	5,6	8,7	6,4	6,1	4,7	5,1
	API 200E	27,5	10,0	14,5	7,8	8,6	6,8	7,5
	42I	23,2	12,7	16,3	11,5	12,3	9,7	11,7
	42I	10,3	2,4	7,6	3,9	5,6	3,7	5,6
	AC32M	11,6	7,6	12,8	8,4	8,6	7,5	9,3
	API T200	18,4	5,6	13,3	6,9	7,5	5,9	7,5
	APNA 370	24,1	5,3	12,6	8,4	7,8	6,3	8,1
	42I	19,0	6,0	12,0	8,3	8,2	6,3	8,4
	API 200E	32,1	8,9	14,0	8,2	7,6	5,9	8,0

Tableau 2 : Ecart relatif entre la réponse de chaque analyseur et la réponse de l'API blue light lors du dopage dans les boîtes

	Réponse de Api T200UP blue light en $\mu\text{g}/\text{m}^3$	283,7	319,3	173,3	92,7	252,0	60,9	35,3
Ecart en % de la réponse des analyseur par rapport à la réponse de l'API 200UP blue light	AC31M	6,7	8,5	5,8	11,0	8,4	5,6	36,2
	AC32M	12,2	14,1	13,4	19,0	13,9	14,9	30,8
	42I	9,8	11,0	10,4	14,4	10,8	11,2	28,9
	42I	8,6	10,6	9,4	14,7	11,0	11,7	31,7
	API200E	7,1	9,3	7,7	14,5	9,1	6,7	21,8
	APNA370	6,0	7,9	6,8	10,2	7,1	2,9	15,3
	APIT200	6,7	7,3	7,7	13,6	7,6	10,8	29,6
	API200E	5,6	7,2	8,1	14,3	7,2	10,4	31,7
	NOX 2000G	4,7	5,1	6,4	8,7	6,1	5,6	32,0
	API 200E	6,8	7,5	7,8	14,5	8,6	10,0	27,5
	42I	9,7	11,7	11,5	16,3	12,3	12,7	23,2
	42I	3,7	5,6	3,9	7,6	5,6	2,4	10,3
	AC32M	7,5	9,3	8,4	12,8	8,6	7,6	11,6
	API T200	5,9	7,5	6,9	13,3	7,5	5,6	18,4
	APNA 370	6,3	8,1	8,4	12,6	7,8	5,3	24,1
	42I	6,3	8,4	8,3	12,0	8,2	6,0	19,0
	API 200E	5,9	8,0	8,2	14,0	7,6	8,9	32,1

Tableau 3 : Ecart relatif entre la réponse de chaque analyseur et la réponse de l'API blue light lors du dopage dans les têtes

Les résultats sont variables selon les concentrations de dopage et selon le mode d'acheminement du gaz (dopage boîte ou dopage tête).

Systématiquement, l'analyseur API Blue light a une réponse inférieure à celle de tous les analyseurs fonctionnant avec un convertisseur à chimiluminescence avec des écarts en moyenne de 10 à 30%.

Malgré cela, il est impossible d'établir une relation entre les écarts et la concentration générée :

- dans le cas du dopage dans les boîtes, les écarts les plus élevés (de 12% à 26%) sont observés à une concentration de l'ordre de $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de NO_2
- dans le cas du dopage dans les têtes, les écarts les plus élevés (de 10% à 36%) sont observés à une concentration de l'ordre de $34,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de NO_2

CONCLUSION

Il est intéressant de constater que l'analyseur API 200UP blue light donne une réponse systématiquement inférieure à celle des autres analyseurs équipés de convertisseur à chimiluminescence de 10 % à 30 %.

Afin de confirmer ces premiers résultats, des mesures seront effectuées en situation réelle dans une station en mettant en parallèle des analyseurs équipés de convertisseurs à chimiluminescence et l'API Blue light équipé d'un convertisseur photolytique.

Cette opération se déroulera courant du second semestre 2014 en collaboration avec Atmo Picardie sur la station de Creil qui est de type fond urbain.