

Note technique

Travaux financés par le ministère chargé de l'environnement

CONTRÔLES MÉTROLOGIQUES DES ANALYSEURS DE MERCURE GAZEUX TEKRAN

N. Bocquet (LCSQA / INERIS)

SYNTHÈSE

Le LCSQA/INERIS propose depuis 2012, deux types d'actions :

- de réaliser une série de contrôles métrologiques des analyseurs de mercure en laboratoire afin de vérifier leur bon fonctionnement et les qualifier au regard d'une série de tests définis,
- de procéder à des essais d'intercomparaison en laboratoire et en situation de terrain afin de déterminer et vérifier le respect de l'exigence de la Directive Européenne en matière d'incertitude de mesures.

Les tests de linéarité (gamme 0-300 ng/m³), de dérive sur 7 jours (concentration stabilisée voisine de 50 ng/m³), de sensibilité à la variation de température (10°C ; -22°C ; -35°C) et de sensibilité à l'humidité (de 10% à 65%) ont été réalisés en laboratoire en septembre 2016 sur les analyseurs Tekran de Atmo Auvergne- Rhône-Alpes, Air Normand ainsi que sur 2 analyseurs du LCSQA/INERIS. Ils ont permis de constater que :

- les analyseurs Tekran sont linéaires
- le phénomène de dérive semble dépendre de la série de fabrication de l'analyseur (entre 2,6% et 3,4% pour la version A, 1%> pour la version B et de l'ordre de 6% pour la version X sur 7 jours). Dans ces conditions, le LCSQA recommande d'effectuer des étalonnages automatiques à fréquence bihebdomadaire
- la sensibilité à la température ambiante des appareils Tekran est plus élevée que celle mesurée en 2014 soit : + 1,1 à 1,6 ng/°C pour les versions A et B et 0,6 ng/m³ pour la version X pour les températures inférieures à la température ambiante, et -1,1 à -1,6 ng/°C pour les versions A et B et 0,9 ng/m³ pour la version X pour les températures supérieures
- les appareils sont insensibles à la variation d'humidité de l'échantillon dans le domaine d'hygrométrie étudié.

1. CONTEXTE

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).

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 de la qualité de l'air (AASQA), le LCSQA/INERIS propose depuis 2012, la réalisation d'une série de contrôles métrologiques en laboratoire visant à vérifier le bon fonctionnement des appareils et à les qualifier au regard d'une série de tests limités (la linéarité, la dérive sur 7 jours ainsi que l'influence de la température et de l'humidité). Des tests plus spécifiques peuvent être effectués à la demande des AASQA. Pour ce faire, les appareils disponibles au niveau du dispositif national sont regroupés par le LCSQA/INERIS, par constructeur, avec une périodicité de 2 ans.

2. INTRODUCTION

Les tests réalisés au LCSQA/INERIS en 2016 ont portés sur les analyseurs Tekran. Les AASQA participant à ces essais sont Air Rhône Alpes et Air Normand. Ces AASQA ont un analyseur Tekran 2537 A. Le LCSQA/INERIS a mis en parallèle 2 analyseurs Tekran, le premier étant un 2537B et le second un 2537X. Il était prévu de réaliser les tests sur l'analyseur des Mines de Douai mais l'appareil nécessitant une maintenance importante, il a été décidé de ne pas l'inclure dans l'étude.

Les tests effectués ont consisté à étudier :

- la dérive sur 7 jours des analyseurs
- la linéarité des analyseurs sur la gamme 0 – 300 ng/m³ après étalonnage automatique, puis après étalonnage manuel et enfin la linéarité sur la gamme 0 – 50 ng/m³ après étalonnage automatique
- la sensibilité des analyseurs à la température (10°C ; 21°C ; 35°C)
- la sensibilité des analyseurs à l'humidité (augmentation progressive de l'humidité de l'échantillon de 10% à 65%)

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. L'appareil est étalonné annuellement chez Tekran au Canada. Lors de chaque raccordement, la vitesse de perméation du tube contenant le mercure est vérifiée ainsi que les débitmètres massiques. A titre d'information, sa vitesse de diffusion était de 3.057 pg/sec en 1999, 2.810 pg/sec en 2012, 2.844 pg/sec en 2013, 2.887 pg/sec en 2014 soit une variation maximale de 8 %.

Ce générateur n'est jamais déplacé, et fonctionne en permanence toute l'année, ce qui n'est pas le cas des analyseurs qui subissent des déplacements, vibrations ... autant de motifs de dérive de la source à perméation interne.

Le principe de fonctionnement de l'analyseur Tekran a été présenté dans la note du LCSQA référencée DRC-12-126722-14191A. On rappellera simplement ici que cet appareil est équipé de 2 pièges (identifiés A et B) montés en parallèle qui sont alternativement en phase de collecte ou d'analyse, la mesure est donc ininterrompue. L'analyseur est étalonné en 2 points, un zéro et un point de concentration programmable..

3. ESSAI DE DÉRIVE

Le test de dérive a été effectué sur une durée de 7 jours à une concentration stable d'environ 50 ng/m³. Durant cette période, les étalonnages automatiques ont été désactivés.

La figure 1 est la représentation graphique de la dérive des analyseurs sur 7 jours et le tableau 1 regroupe les dérives des analyseurs exprimées en %.

Tableau 1 : Dérive des analyseurs en %

Dérive en %	Tube A	Tube B
Atmo Auvergne-Rhône-Alpes	3,6	2,4
MCE15125	0,8	0,5
Air Normand	1.50	1.32
MCE15126	6,2	6,1

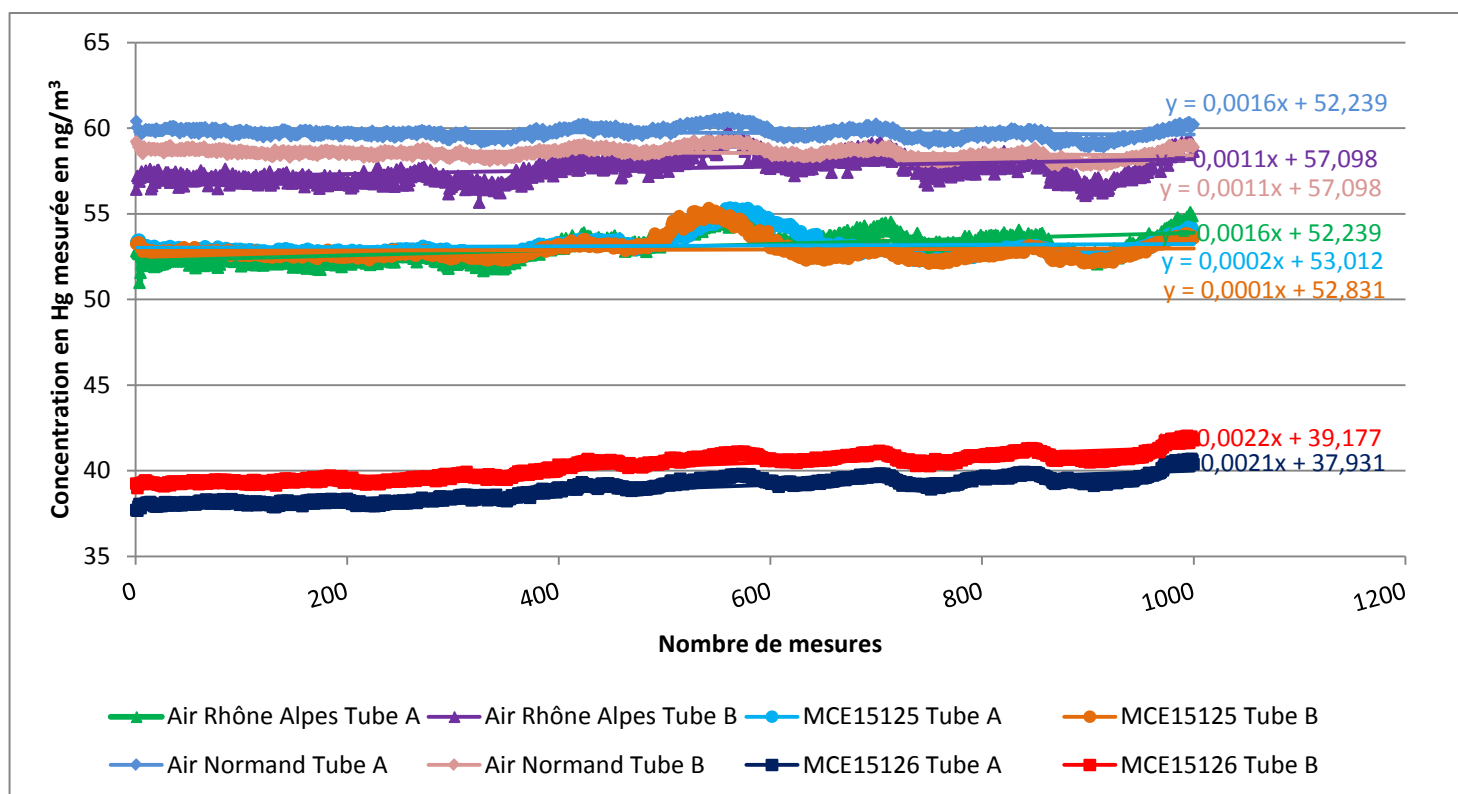


Figure 1 : Représentation de la dérive des analyseurs

On observe une dérive différente pour chaque analyseur (Tableau 1).

Les profils de fluctuation de la concentration varient selon 2 schémas :

- Les analyseurs Air Normand (version A) et MCE15126 (version X) présentent le même profil bien que leur niveau de dérive soit différent. Ils apparaissent comme peu sensibles aux paramètres ambiants (température, pression, stabilité du générateur de mercure).
- Les analyseurs Air Rhône Alpes (version A) et MCE15125 (version B), tout en ayant un niveau de dérive très différent, suivent le même profil quant aux fluctuations probablement dues aux paramètres ambiants.

Au regard de ces résultats, l'influence des paramètres ambiants sur la mesure du mercure ne semble pas dépendant de la version des analyseurs. Les dérives observées sur les analyseurs restent inférieure à la limite admissible par la norme NF EN 15852 qui est de 10%.

Il est donc recommandé de réaliser une calibration au minimum hebdomadaire des analyseurs mais deux calibrations hebdomadaires serait un plus.

4. ESSAIS DE LINÉARITÉ

4.1 Linéarité sur la gamme 0 - 300 ng/m³ après étalonnage en mode automatique

La linéarité a été réalisée en 7 points échelonnés dans la gamme 0 - 300 ng/m³. Compte tenu de leur faible débit (1,5 l/min), les appareils Tekran ont été testés simultanément.

Les appareils ont été étalonnés avec leur propre source interne à environ 20 ng/m³.

La Figure 2 représente les régressions linéaires des tests de linéarité réalisés sur les analyseurs. Les équations des régressions linéaires se trouvent dans le Tableau 2.

Les deux tubes de chaque analyseur sont cohérents entre eux (1% d'écart entre chaque tube) sauf pour l'analyseur d'Atmo Auvergne-Rhône-Alpes pour lequel on note un écart de 7% entre les tubes. Deux jours après l'installation de l'analyseur d'Atmo Auvergne-Rhône-Alpes, des pics multiples sont apparus. Après recherche de la cause, en accord avec Atmo Auvergne-Rhône-Alpes, un nettoyage de la cuve de mesure avec du méthanol a été réalisé par le LCSQA/INERIS. Suite à ce nettoyage, les pics multiples ont disparu mais l'écart constaté entre les 2 tubes est resté.

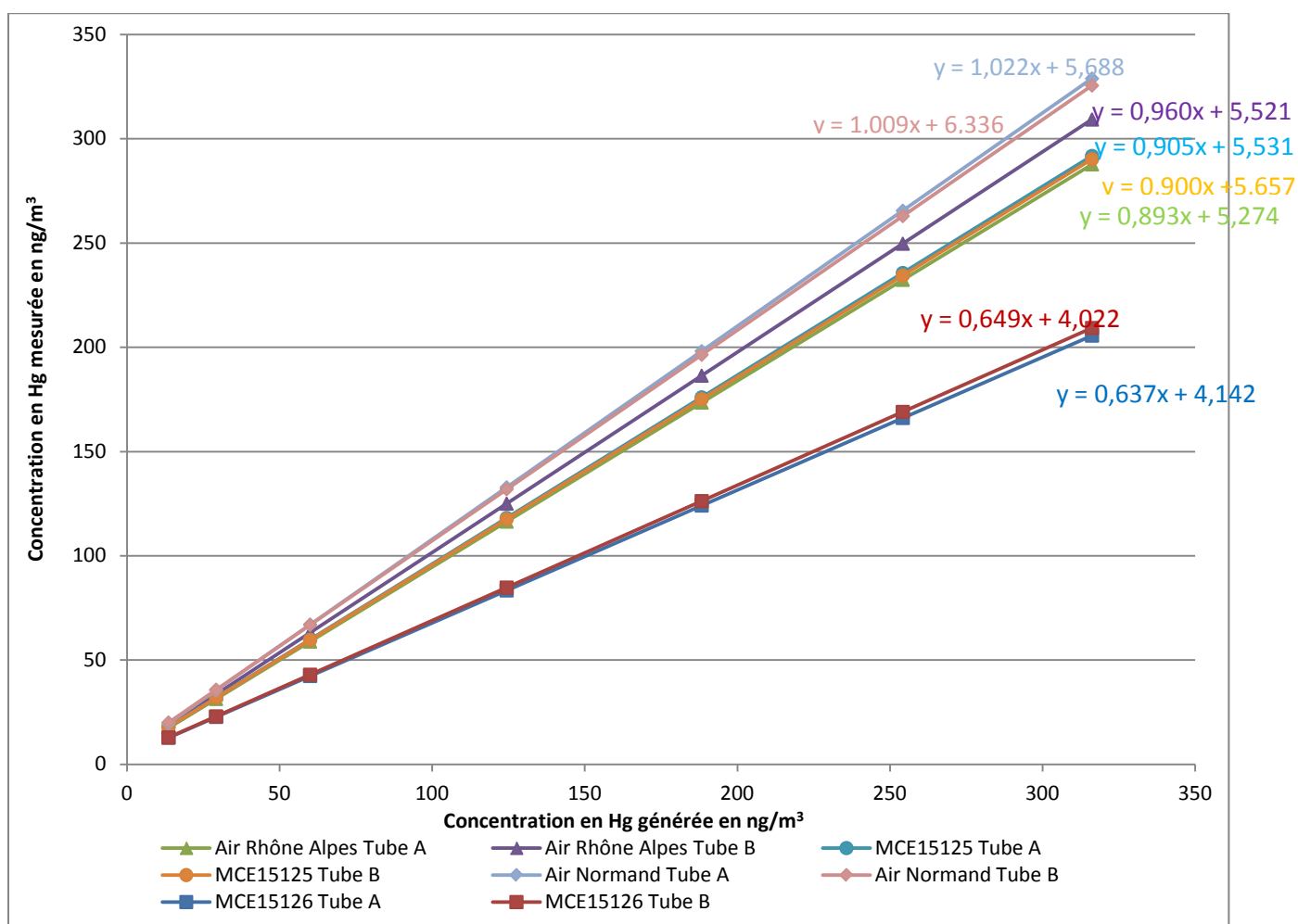


Figure 2: Représentation graphique du test de linéarité après étalonnage en mode automatique

Tableau 2 : Equation des régressions linéaires des linéarités effectuées sur les analyseurs

Analyseur	Tube	Equation de la droite de régression
Atmo Auvergne-Rhône-Alpes	A	$Y = 0.893x + 5.274$
	B	$Y = 0.960x + 5.521$
MCE15125	A	$Y = 0.905x + 5.531$
	B	$Y = 0.900x + 5.657$
Air Normand	A	$Y = 1.022x + 5.688$
	B	$Y = 1.009x + 6.336$
MCE15126	A	$Y = 0.637x + 4.142$
	B	$Y = 0.649x + 4.022$

Selon le tube considéré, on note un écart de 25 à 35% entre l'analyseur MCE15126 (Tekran X) et les autres analyseurs. Ce qui est révélateur d'un problème sur cet analyseur car les résultats obtenus en 2016 ne sont pas cohérents avec ceux de 2014.

Globalement, on constate des valeurs de pentes variant de 0,893 à 1,009 soit une variation de près de 13 % d'un appareil à l'autre si l'on fait abstraction des résultats obtenus avec l'analyseur MCE15126. Ce résultat est inférieur aux 15 % d'écart toléré par les constructeurs entre les analyseurs et bien meilleur que celui observé en 2014 où l'écart était de 17,5%.

4.2 Linéarité sur la gamme 0 - 300 ng/m³ après étalonnage en mode manuel

Pour la première fois, les analyseurs ont été étalonnés à partir de la source externe du LCSQA/INERIS en respectant les précautions décrites dans le document DRC-15-152367-12491A et en injectant 15µl de mercure ce qui représente une concentration de 29,9 ng/m³ pour les analyseurs d'Atmo Auvergne-Rhône-Alpes, Air Normand et MCE15125 et une concentration de 20 ng/m³ pour l'analyseur MCE15126 (Tekran X). Cette disparité est due au volume d'air différent utilisé dans la calibration des analyseurs : 4.6l pour le Tekran version X et 7.53l pour les autres versions.

La Figure 3 représente les régressions linéaires des tests de linéarité réalisés sur les analyseurs après un calibrage avec la source externe et les équations des régressions linéaires se trouvent dans le Tableau 3.

L'analyseur d'Atmo Auvergne-Rhône-Alpes présente toujours un écart entre ses 2 tubes (10%). Les autres analyseurs affichent des résultats cohérents entre eux et du même ordre de grandeur que lors du test de linéarité réalisé après calibration automatique sauf en ce qui concerne l'analyseur MCE15126. On peut noter que l'écart observé entre le MCE15126 et les autres analyseurs varie de 2,8% à 15,8% en fonction des analyseurs, 15,8% correspondant à l'écart observé avec le tube A de l'analyseur d'Atmo Auvergne-Rhône-Alpes. Ce qui est légèrement supérieur aux 15% d'écart toléré par les constructeurs entre les analyseurs. Cette dispersion est principalement due à l'écart observé entre les 2 tubes de l'analyseur d'Atmo Auvergne-Rhône-Alpes. L'étalonnage manuel externe démontre ainsi toute son utilité par rapport à l'étalonnage automatique. Indépendant des appareils, il a permis de resserrer les écarts entre les différents analyseurs.

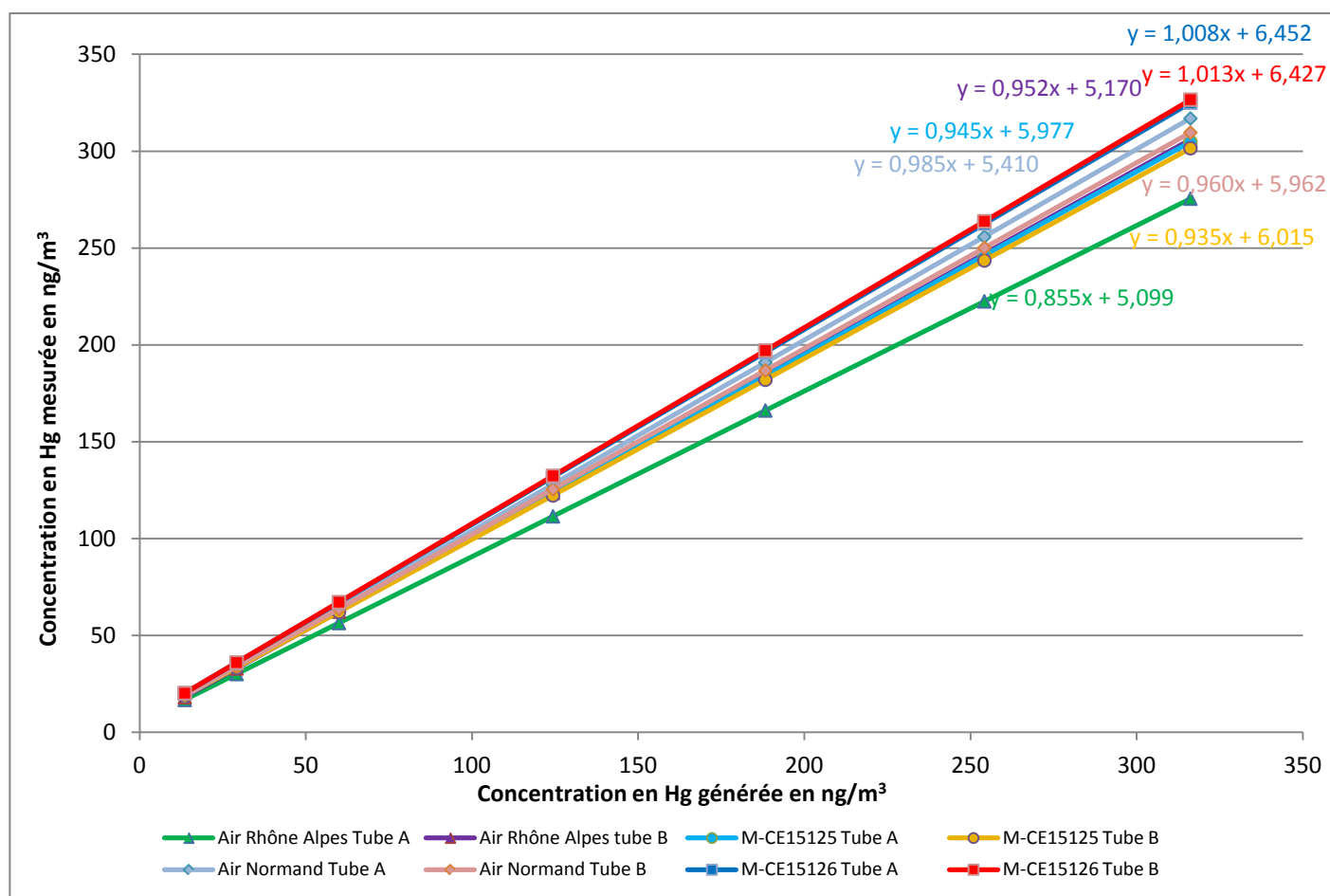


Figure 3: Représentation graphique du test de linéarité après étalonnage en mode manuel

Tableau 3: Equation des régressions linéaires des linéarités effectuées sur les analyseurs

Analyseur	Tube	Equation de la droite de régression
Atmo Auvergne-Rhône-Alpes	A	$Y = 0.855x + 5.099$
	B	$Y = 0.952x + 5.170$
MCE15125	A	$Y = 0.945x + 5.977$
	B	$Y = 0.935x + 6.015$
Air Normand	A	$Y = 0.985x + 5.410$
	B	$Y = 0.960x + 5.962$
MCE15126	A	$Y = 1.008x + 6.452$
	B	$Y = 1.013x + 6.427$

4.3 Linéarité sur la gamme 0 - 50 ng/m³

Les appareils ont été étalonnés avec leur propre source interne à environ 20 ng/m³, après le test de linéarité sur la gamme 0 – 300 ng/m³ (après étalonnage en mode manuel).

La linéarité a été réalisée en 7 points échelonnés dans la gamme 0 - 50 ng/m³. Compte tenu de leur faible débit (1,5 l/min), les appareils Tekran ont été testés simultanément.

La Figure 4 et le Tableau 4 renvoient aux résultats de la linéarité à basse concentration.

On note une dispersion élevée de 38% entre les analyseurs, notamment entre l'analyseur d'Air Normand et le M-CE15126 (version X). L'influence de la calibration manuelle est clairement démontrée. La source interne de l'analyseur MCE15126 doit être recalée.

On observe une surestimation des concentrations pour l'analyseur d'Air Normand alors que pour les analyseurs M-CE15125 et Atmo Auvergne-Rhône-Alpes, les valeurs des pentes sont du même ordre de grandeur que pour les autres linéarités et la dispersion entre ces 3 analyseurs n'est que de 6,65%.

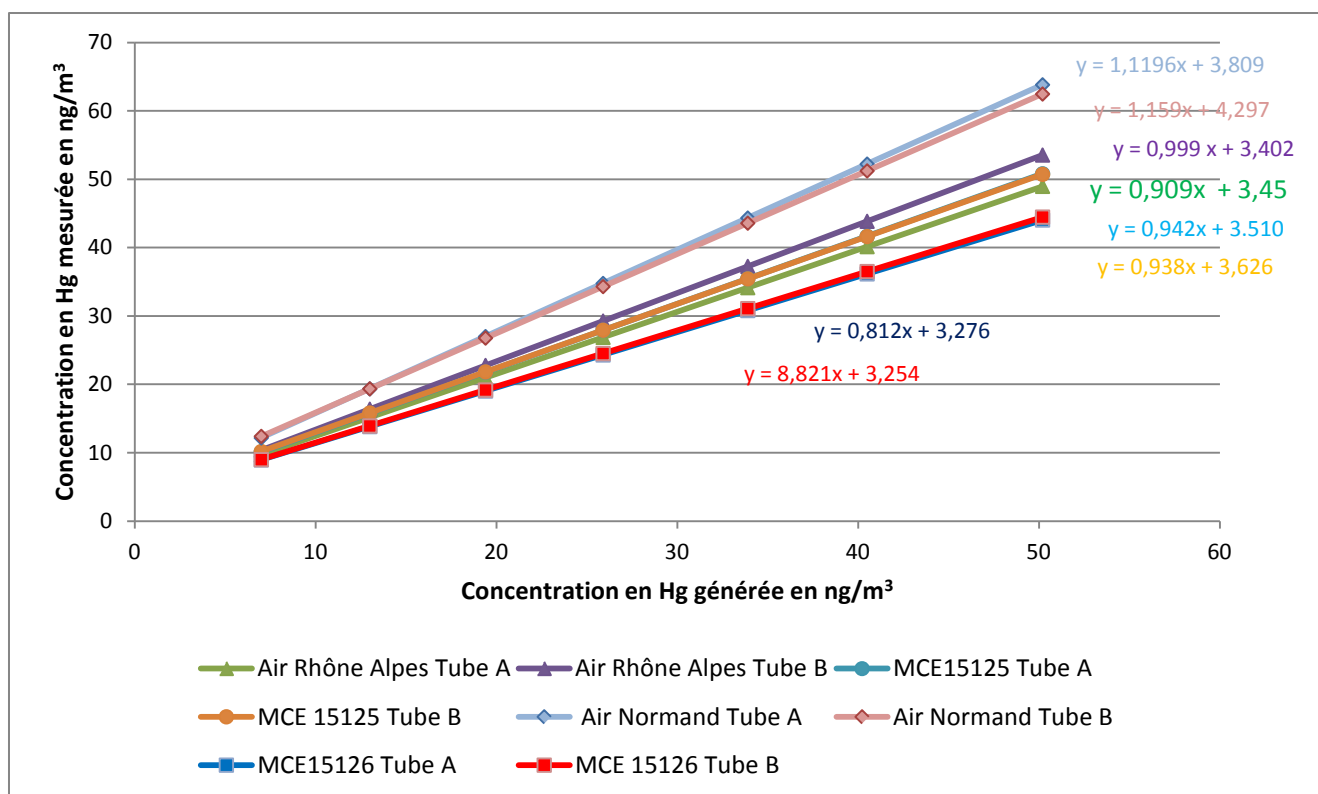


Figure 4 : Représentation graphique du test de linéarité basse concentration

Tableau 4 : Equation des régressions linéaires des linéarités basse concentration

Analyseur	Tube	Equation de la droite de régression
Atmo Auvergne-Rhône-Alpes	A	$Y = 0.909x + 3.45$
	B	$Y = 0.999x + 3.402$
MCE15125	A	$Y = 0.942x + 3.510$
	B	$Y = 0.938x + 3.626$
Air Normand	A	$Y = 1.196 + 3.809$
	B	$Y = 1.159x + 4.297$
MCE15126	A	$Y = 0.812x + 3.276$
	B	$Y = 0.821x + 3.254$

4.4 Ajustement de la valeur de la source interne des analyseurs

Etant donnée les résultats des tests de linéarité effectués dans la gamme 0-300ng/m³ après étalonnage en mode automatique puis en mode manuel, il est nécessaire de procéder à des ajustements de la valeur du taux de perméation de chaque source à partir des pentes des équations des régressions linéaires.

Les étalonnages internes sont directement dépendants du débit (pg/s) de la source interne à perméation de chaque appareil. Lorsqu'un appareil sous-estime la concentration, il faut corriger le débit de perméation à la hausse d'un facteur équivalent à la sous-estimation. Dans le cas où les tubes A et B d'un appareil ne sont pas équivalents (écart), la moyenne des pentes de régression a été utilisée. En cas de surestimation, le raisonnement inverse est appliqué.

La valeur du taux de perméation de la source interne de chaque appareil peut être modifiée de la façon suivante :

- pour les appareils de génération A et B, il faut suivre le chemin suivant :
 - Main Menu
 - Setup
 - H/W
 - Misc
 - Perm Rate

- pour les analyseurs de génération X, le chemin à suivre est le suivant :
 - System menu
 - Setup
 - Firmware
 - Advanced Setting
 - Advanced setting
 - Perm Rate

La taux de perméation en pg/s peut alors être modifié selon les valeurs données dans le Tableau 5 .

Exemple de calcul : cas de l'analyseur MCE15126

Etalonnage automatique : pente 0,637/0,649 valeur moyenne : 0,643

Etalonnage manuel : pente 1,008/1,0136 valeur moyenne : 1,0105

$$Coef. = \frac{|0,643 - 1,0105|}{1,0105} \times 100 = 36,37\%$$

Tableau 5 : Variation à appliquer au taux de perméation des analyseurs

Analyseur	Coefficient à appliquer au taux de perméation
Atmo Auvergne-Rhône-Alpes	-2,48%
MCE15125	+4,15%
Air Normand	-4,23%
MCE15126	+36,37%

Il appartient aux propriétaires des ces appareils d'effectuer ce réglage correctif.

5. SENSIBILITÉ À LA TEMPÉRATURE

Le test de sensibilité à la variation de température ambiante a consisté à générer une concentration stabilisée de mercure gazeux de l'ordre de 50 ng/m³ alors que les analyseurs sont placés dans une enceinte climatique dont la température varie de la température ambiante à 10 °C puis 35°C. Les changements de température s'effectuent en 1h et chaque palier de température dure 1h30. Chaque test analyseur a été testé indépendamment des autres.

La Figure 5 présente l'évolution du signal de mesure des analyseurs. On constate une variation du signal avec un retour au signal initial lorsque la température revient à son niveau ambiant. On note une tendance positive du signal lorsque la température diminue, et négative lorsqu'elle augmente. Les variations (Tableau 6) sont de + 0,4 ng/°C à 1,7 ng/°C pour les températures inférieures à la température ambiante, et – 1,7 ng/°C à -1 ng/°C pour les températures supérieures. L'analyseur d'Atmo Auvergne-Rhône-Alpes apparaît comme étant le plus sensible à la variation de température. Les oscillations observées correspondent à l'écart de réponse des tubes A et B.

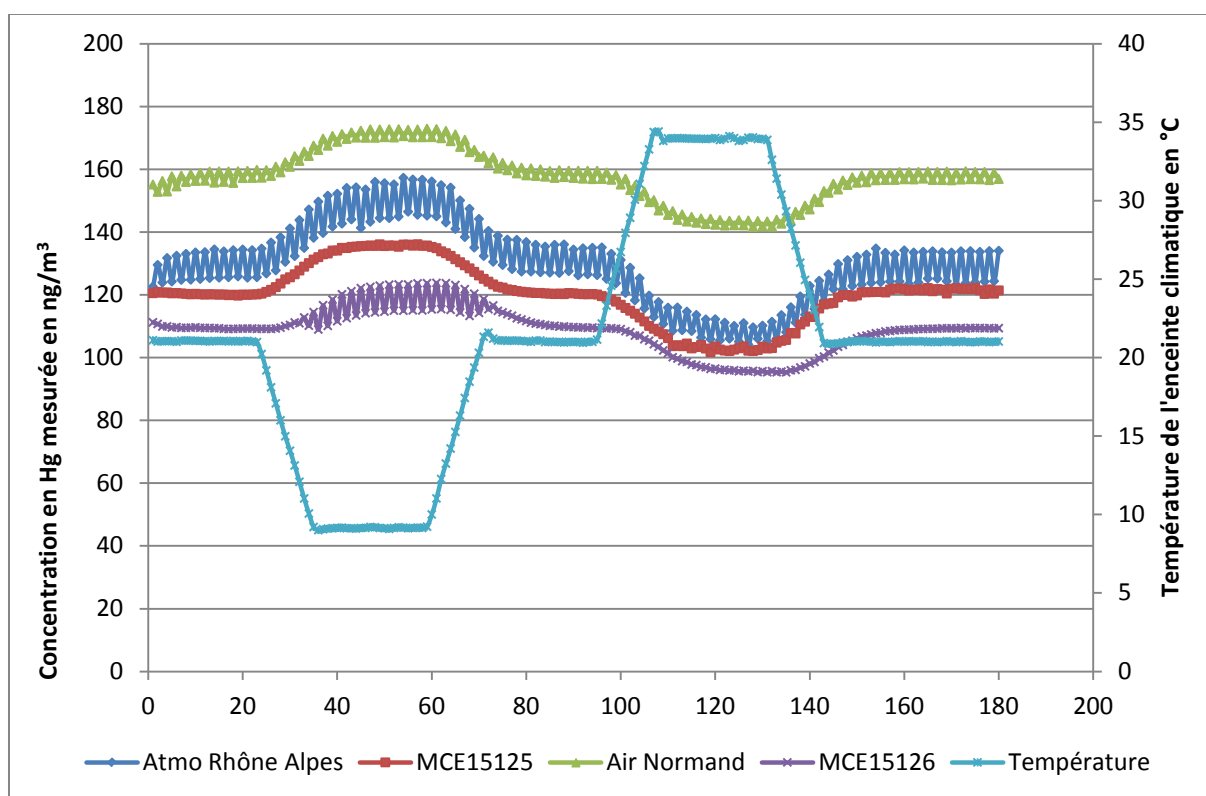


Figure 5 : Evolution des réponses des analyseurs en fonction de la température

Tableau 6 : Variation de la réponse des analyseurs en ng/°C en fonction de la température

	Atmo Auvergne- Rhône-Alpes	MCE15125	Air Normand	MCE15126
Sensibilité à la température de 21°C à 9°C	1,7	0,7	0,6	0,4
Sensibilité à la température de 21°C à 34°C	-1,7	-1,4	-1,2	-1

L'écart observé entre les tubes de l'analyseur Air Rhône Alpes est toujours présent.

Il faut noter que la variation de température de 21°C à 9°C entraîne un écart de réponse entre les tubes A (122,3 ng/m³) et B (113,8 ng/m³) de l'analyseur MCE15126 (version X) et un retour à la normale pour les mesures réalisées aux autres températures.

6. SENSIBILITÉ À L'HUMIDITÉ

Le test de sensibilité à la variation de l'humidité de l'échantillon a consisté à générer une concentration stabilisée de mercure gazeux de l'ordre de 50 ng/m³ et de faire varier l'humidité de celui-ci grâce à un générateur spécifique le Hovocal 421SP. L'humidification de l'air est réalisée avec un générateur d'humidité Hovocal digital 411, équipé d'un système d'alimentation en eau à très bas débit Hovocal 421SP. Celui-ci est équipé de seringues qui alimentent l'évaporateur à tour de rôle. L'air humide est introduit dans un réacteur dans lequel est aussi introduit le mercure gazeux. Le gaz contenant le mercure issu de la source est alors dilué par de l'air humide. Les analyseurs reliés au réacteur sont alors alimentés en air chargé en mercure et dont l'humidité varie.

La Figure 6, représentation graphique de la réponse des analyseurs, ainsi que le Tableau 7, moyennes des concentrations mesurées par les analyseurs à chaque palier d'humidité nous indique qu'il n'y a aucun effet de l'humidité sur les réponses des analyseurs.

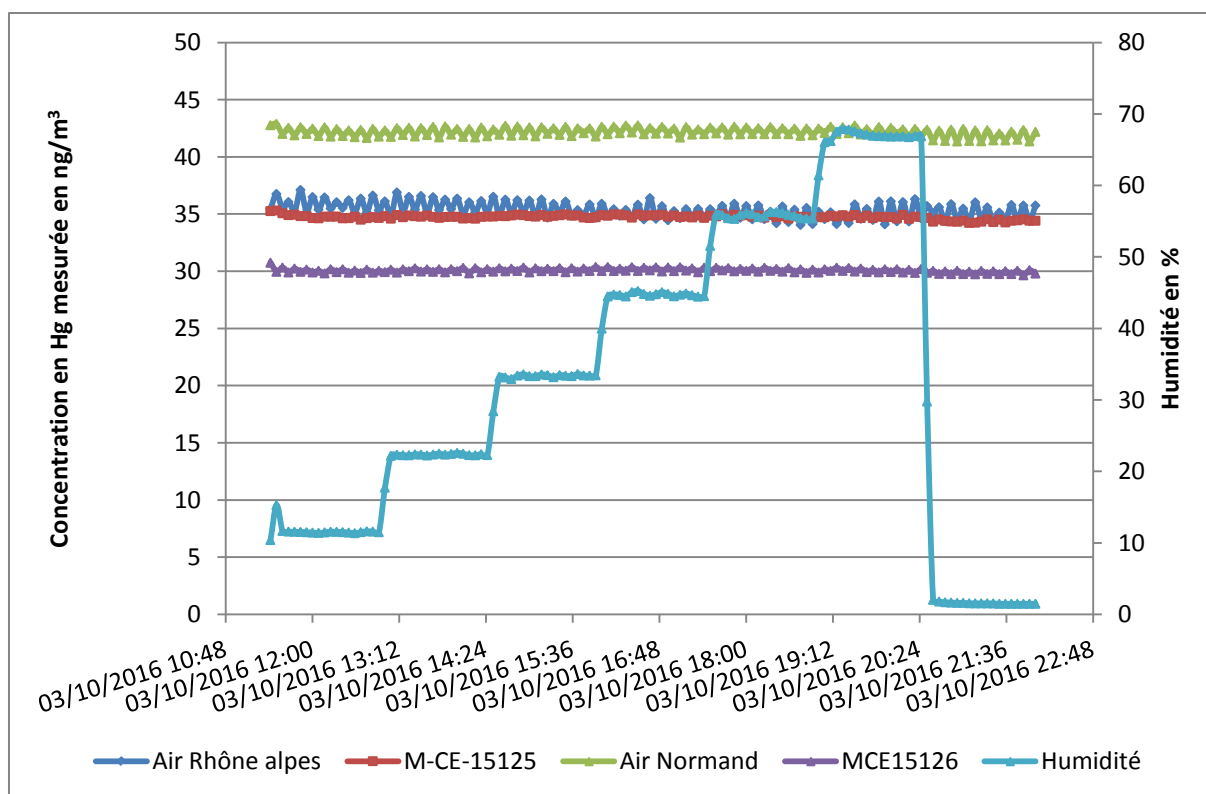


Figure 6 : Représentation de la réponse des analyseurs pendant le test de l'influence de l'humidité

Tableau 7 : Moyennes des réponses des analyseurs pour chaque taux d'humidité appliqué

Humidité en %	Atmo Auvergne-Rhône-Alpes ng/m3	M-CE-15125 ng/m3	Air Normand ng/m3	MCE15126 ng/m3
12,0	35,9	34,8	42,2	30,1
22,4	35,9	34,8	42,2	30,1
33,4	35,5	34,8	42,2	30,1
44,8	35,2	34,9	42,3	30,2
55,8	35,0	34,8	42,2	30,1
67,0	35,1	34,8	42,2	30,1
1,6	35,1	34,4	41,9	29,9

7. CONCLUSION

Les essais réalisés en 2016 sur les analyseurs Tekran ont permis de confronter plusieurs versions du même analyseur : version A, B et X.

Les essais réalisés sur la linéarité ont montré que les analyseurs sont linéaires quelque soit le mode d'étalonnage (manuel ou automatique) mais l'analyseur MCE15126 (version X) apparaît plus juste lorsqu'il est étalonné en mode manuel. Compte-tenu des écarts observés entre les analyseurs, des ajustements du débit de perméation des sources internes sont recommandés : -2,5% pour Atmo Auvergne-Rhône-Alpes, +4% pour MCE15125, -4% pour Air Normand et 36% pour MCE15126. Ceci explique les écarts constatés entre ce dernier analyseur et les autres lors du test de linéarité après calibration en mode automatique.

La confrontation de la calibration interne de chaque appareil avec celle réalisée avec la source externe permet de mettre en évidence des dérives des sources internes. Il est donc recommandé de poursuivre les contrôles métrologiques tels qu'ils sont pratiqués actuellement, c'est-à-dire de façon bisannuelle, afin de corriger les dérives des sources internes et ainsi minimiser les écarts entre appareils.

La dérive observée sur les analyseurs est plus élevée que celle observée en 2014 : de l'ordre de 3% pour les versions A, <1% pour la version B et 6% pour la version X mais reste largement inférieure aux 10% autorisés dans la norme NF EN 15852.

L'influence de la température est plus importante que celle observée en 2014 et variable selon les versions des analyseurs :

- 0,6 à 1,7 ng/°C pour les versions A et B et 0,4 ng/°C pour la version X pour une variation de température de 21°C à 9°C
- -1,2 à -1,7 ng/°C pour les versions A et B et -1 ng/°C pour la version X pour une variation de température de 21°C à 34°C

L'humidité n'a aucune influence sur les analyseurs testés quelque soit leur version sur une plage variant de 10% à 65% d'humidité.