



INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES

**Campagne ESCOMPTE QA/QC
(Ozone et composés azotés)
AVIGNON
(juillet 2001)**

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

Y. GODET

Unité Qualité de l'Air - Direction des Risques Chroniques

Convention 41-2000

AVRIL 2002

Campagne ESCOMPTE QA/QC (Ozone et composés azotés) AVIGNON (juillet 2001)

YVES GODET – DANIELE GUILLARD

Ce document comporte 22 pages (hors couverture et annexes).

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Yves GODET	Rémi PERRET	Martine Ramel Michel Nominé
Qualité	Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIERES

1. RÉSUMÉ	3
2. INTRODUCTION	4
2.1 But de la campagne ESCOMPTE – Rappel.....	4
2.2 Objectif de l'assurance et du contrôle qualité à Avignon.....	4
3. DEROULEMENT DU QA/QC CHIMIE OZONE ET COMPOSES AZOTES NO ET NO₂	5
3.1 Ozone- "transferts d'ozone " et analyseurs.....	5
3.2 Composés azotés	7
3.3 Quelques photographies illustrant le travail des équipes durant le QA/QC à Avignon.....	9
4. RESULTATS DES REGLAGES ET CALIBRAGES	13
4.1 Liste des cylindres de mélange de gaz pour étalonnage et de « travail » étalonnés utilisés pour les mesures d'oxydes d'azote.....	13
4.2 Résultats de calibrage des analyseurs d'ozone (ajustage des capteurs de température et de pression dans les chambres de mesure et calage avec le (s) photomètre(s) de transfert).....	14
4.3 Analyseurs d'oxydes d'azote	16
4.4 Intercomparaison entre camions-laboratoires et avions effectuée par METEO France.....	17
5. CONCLUSION	21
6. RÉFÉRENCES	21
7. LISTE DES ANNEXES	22

PARTICIPANTS ET REMERCIEMENTS

Nous remercions :

Christian ABONNEL, Météo France,
Alain GANDER, Météo France,
Corinne JAMBERT, LISA,
Pascal PERROS, LISA,
Gérard LAVERDET, CNRS-LCSR,
Sébastien MATHIOT, AIRFOBEP,
Dominique ROBIN, AIRMARAIX,
et Nadine LOCOGE, Ecole des Mines de DOUAI
pour leur participation active à ce QA/QC.

1. RESUME

La campagne ESCOMPTE a réuni pour l'analyse des constituants gazeux tels que O₃, NO_x, COV et radicaux libres de nombreux appareils venant d'horizons très différents pour déterminer dans des lieux répartis sur la zone de travail les concentrations qui seront introduites dans une base de données unique. De plus les mesures ont été effectuées soit sur des sites au sol, soit par des appareils embarqués dans des avions.

Il était donc indispensable de s'assurer de la bonne qualité des mesures au moment de la campagne.

Au cours d'une période allant du 4 au 8 juin 2001 trois buts ont été poursuivis :

- 1) vérifier le bon fonctionnement des appareils utilisés et calculer les facteurs de correction liés aux variations de température et de pression pour les appareils embarqués,
- 2) effectuer une calibration en se servant de sources uniques vérifiées auparavant par le Laboratoire National d'Essai,
- 3) réaliser une mini campagne d'intercomparaison.

La majorité des appareils utilisés durant la campagne ont été testés. Le fait de choisir la base d'Avignon a permis notamment de réunir les appareils embarqués dans les camions, les avions et également ceux en poste fixe. De plus, en fin de période pendant quelques heures, tous les appareils présents ont effectué une mesure de l'Ozone.

L'essentiel du travail de cette intercomparaison a été réalisé par l'équipe de l'INERIS. Tous les documents concernant la traçabilité de la campagne d'intercomparaison font l'objet de ce présent rapport détaillé notamment pour l'ozone et les oxydes d'azote.

- 4) une présentation a été effectuée lors du 4^{ème} Workshop à Marseille les 18-20 mars 2002. Voir résumé **Annexe D**.

2. INTRODUCTION

2.1 BUT DE LA CAMPAGNE ESCOMPTE – RAPPEL

ESCOMPTE est un programme inscrit dans un effort général de recherche visant à disposer d'outils permettant de mieux caractériser les phénomènes de pollution. Parmi ces moyens figurent les modèles de chimie – transport de la pollution atmosphérique, dont le but est de **décrire finement les relations entre les émissions polluantes, les conditions météorologiques, et les niveaux de pollution résultants en zone urbaine ou rurale.**

L'objectif principal du programme Escompte est la **constitution d'une base de données** très détaillée en vue de contribuer au développement et à la validation sur des données réelles de modèles tels que CHIMERE, MOCAGE avec MESO-NH.

Cette base de données va renseigner les trois modules nécessaires au bon fonctionnement des modèles de chimie transport à savoir :

- un cadastre d'émissions aussi proche que possible de la réalité,
- une description météorologique détaillée des épisodes étudiés,
- une description chimique des espèces intervenant dans les processus auxquels on s'intéresse sur la zone géographique retenue.

Escompte a choisi de porter son effort sur **la pollution photochimique.**

Cette pollution en ozone est liée aux **émissions d'oxydes d'azote et de composés organiques** par l'activité humaine. Elle se traduit par des niveaux élevés d'ozone en certains endroits.

Elle apparaît principalement en période estivale et dans les régions ensoleillées.

Ces raisons ont motivé le choix **la région de Marseille – Fos - Berre l'Etang** comme site de la campagne de terrain. Cette région présente en effet **une probabilité élevée d'observation d'épisodes de pollution photochimique.**

La précampagne lors de l'été 2000 a permis de définir le domaine d'intérêt et de préciser le dispositif expérimental à déployer afin de cerner les émissions près des zones "source", les panaches transportés par les circulations météorologiques régionales et les échanges entre la couche limite et l'atmosphère libre.

2.2 OBJECTIF DE L'ASSURANCE ET DU CONTROLE QUALITE A AVIGNON

Avant la campagne de mesures, durant la période du 5 au 10 juin, l'épreuve d'assurance et de contrôle qualité avait pour objectif :

- de vérifier le bon fonctionnement de tous les analyseurs de NO_x et d'O₃ qui nous ont été présentés et notamment les réglages des capteurs de température et de pression permettant le calcul de la compensation,
- de leur attribuer le bon coefficient de calibrage par rapport à la référence nationale délivrée par le LNE,
- d'effectuer une intercomparaison de tous les appareils disponibles sur le site de la base aérienne d'Avignon.

Ces analyseurs de gaz seront utilisés pour la détermination des concentrations en ozone et oxydes d'azote durant toute la campagne ESCOMPTE.

Le site de la base aérienne d'Avignon (voir plan en **annexe E**) situé à 43° 54.6 latitude Nord et 4° 53.9 longitude Est, a été choisi pour son infrastructure pouvant accueillir toutes les équipes travaillant en même temps dans les différents domaines tels que :

- les COV,
- le monoxyde de carbone,
- l'ozone,
- les composés azotés,
- les communications,
- la logistique des plans de vol, etc...

3. DEROULEMENT DU QA/QC CHIMIE OZONE ET COMPOSES AZOTES NO ET NO₂

Le but de cette opération a été de vérifier le bon fonctionnement des analyseurs et de "raccorder" ou "calibrer" par rapport à une référence nationale unique, (à l'aide "d'étalons de transferts") tous les analyseurs d'ozone et d'oxydes d'azote qui nous ont été présentés et qui seront utilisés durant cette campagne ESCOMPTE.

3.1 OZONE- "TRANSFERTS D'OZONE " ET ANALYSEURS

3.1.1 Principe

- **Principe de l'analyse de l'O₃ : basé sur l'absorption U.V.**

La loi de Beer Lambert à 254 nm est appliquée avec le coefficient d'absorption = 308 atm.-1 cm-1.

Les conditions de température et de pression dans la chambre d'absorption sont mesurées à l'aide de capteurs.

Une pompe à vide permet de faire varier la pression dans la chambre. Les capteurs de température et de pression sont raccordés à l'aide d'autres capteurs mobiles vérifiés à la chaîne d'étalonnage COFRAC/ BNM pression et température N° 2-1251 disponible à l'INERIS.

- **Calibrage des analyseurs d'O₃**

Ils ont tous été calibrés à l'aide d'un "étalon de transfert" modèle 49PS TEI à **90ppb et 180ppb ± 1.6%** (incertitude élargie) lui-même raccordé à la référence du LNE (Photomètre direct NIST).

- **Calibrage du "transfert" de Météo France SONIMIX 3001**

Météo France avait apporté son "transfert" qui est un matériel commercialisé par LNI. Nous l'avons calibré par comparaison à l'aide d'un autre transfert tous deux alimentant alternativement le même analyseur d'ozone.

Le coefficient du transfert SONIMIX 3001 est le suivant: **valeurs O₃ générées par le Sonimix = valeurs vraies* 0.974.**

Cela veut dire que le Sonimix 3001 fournit des concentrations d'ozone légèrement sous-estimées: - **2.6** % par rapport à son affichage.

- **Intercomparaison des 2 photomètres INERIS et AIRMARAIX :**

Ces 2 photomètres ont été comparés en préalable à la campagne, en mars 2001. Compte tenu de l'incertitude due à la valeur vraie (1.6 %) indiquée par le LNE et de la répétabilité des deux appareils (1.2 %), nous pouvons dire que les calibrages effectués par l'INERIS sont à $\pm 3\%$. C'est cette valeur que nous prendrons dans le calcul d'incertitude globale des analyseurs selon la norme ISO 14956 (somme quadratique de toutes les incertitudes élémentaires).

- **Calibrages**

Dix sept analyseurs d'ozone ont été calibrés. Pour chaque analyseur d'ozone, nous avons raccordé les capteurs de température, de pression avec nos baromètres et thermomètres de référence et ensuite nous avons recalé l'analyseur aux 3 concentrations prévues : 0 ; 90 ; 180 ppb générées dynamiquement à partir des transferts dont les vraies valeurs ont été déterminées au préalable par le Laboratoire National d'Essai LNE (voir certificats d'étalonnage en **annexe C**).

Pour chaque appareil calibré et selon sa gamme d'utilisation, nous avons donné sur une feuille Excel l'équation de régression de la sortie en millivolts de l'appareil en fonction des 3 concentrations d'essai d'ozone générées. Les utilisateurs de ces analyseurs ont utilisé cette équation dans le système d'acquisition des données aussi bien pour l'intercomparaison des instruments que pour la campagne des mesures ensuite.

Voir en **annexe A** les 16 fichiers Excel concernant les calibrages des analyseurs d'ozone.

3.1.2 Matériel mis en œuvre

Pour vérifier le bon fonctionnement des capteurs d'analyseurs d'ozone nous avons eu besoin du matériel suivant:

- une pompe à vide à palettes Beaudouin ref 1099A pour effectuer différents paliers de vide dans la chambre de mesure,
- un ensemble de lecture du vide : boîtier de lecture FLK 83-3 modèle de base réf. 284-21-87 et capteur de vide PV350 ref. 181-63-39 avec câble électrique de branchement chez Radio Spare,
- un ensemble de mesure de la pression atmosphérique HUBA CONTROL type 680 99309 plage 0.8 à 1.1 bar absolu, associé à un boîtier électrique confectionné par l'INERIS,
- un ensemble de mesure de la température : sonde Pt 100 réf: 339 54 68 et du boîtier Testo 520 réf: 248 31 54 chez Radio Spare.

Ces capteurs ont été raccordés à la chaîne d'étalonnage BNM-COFRAC pression température de l'INERIS.

3.1.3 Raccordement des photomètres de transfert utilisés.

Nous avons raccordé à Avignon dès le 04 juin les analyseurs d'ozone aux niveaux **0 ; 90 et 180 ppb** avec le transfert prêté aimablement par le Réseau AIRMARAIX, celui de l'INERIS étant à Aix les Milles durant la même période et utilisé pour le calibrage des ballons captifs et du matériel embarqué sur l'ULM.

Les analyseurs gérés par le Réseau AIRMARAIX et utilisés pour la campagne ESCOMPTE ont été raccordés par AIRMARAIX préalablement à la campagne.

3.2 COMPOSES AZOTES

3.2.1 Principe de la mesure

La mise en œuvre a été la suivante:

- utilisation des analyseurs NO, NO₂, NO_x modèle 42C et modèles AC31M par **chimiluminescence**.
- calibrage par utilisation de mélanges de gaz pour étalonnage en NO et NO_x raccordés à la référence nationale française du LNE,
- utilisation d'un diluteur à orifices soniques LNI 3002 permettant de mettre en œuvre la T.P.G. Ceci permet de déterminer le rendement de conversion du NO₂ en NO. L'ensemble NO et composés azotés réduits est appelé NO_x :
- génération de concentrations connues de NO₂ : lors de la mise en œuvre de la T.P.G.: la différence en NO = à la différence en NO₂. (mesure différentielle du NO₂).

Remarque N°1 : les convertisseurs au molybdène ne sont pas spécifiques au NO₂ mais convertissent également d'autres composés azotés tels que l'acide nitrique. Pour les mesures spécifiques du NO₂ d'autres instruments tels que NO_x Toy, Luminol, ont été mis en œuvre.

Remarque N°2 : les cylindres de NO₂ commandés pour la campagne et que nous devions raccorder au LNE, n'étaient pas livrés à la date prévue. Nous avons donc décidé, en dernier recours, d'utiliser la méthode mentionnée ci-dessus.

3.2.2 Matériel utilisé pour le QA/QC composés azotés et préparatifs

Pour le raccordement des analyseurs d'oxydes d'azote, nous avons utilisé le matériel et la procédure suivante :

- 1 analyseur Thermo Environnemental NO/NO_x/NO₂ Modèle 42C, gamme 0- 1 000 ppb.
- 1 analyseur Environnement SA NO/NO_x/NO₂ Modèle AC31M, gamme 0- 1 000 ppb.

Ces 2 analyseurs ont été raccordés avec les bouteilles :

- de NO titrées par le LNE à 788 ppb et 812 ppb NO_x à ±1% près dont nous disposons à l'INERIS
- et aussi aux 3 cylindres raccordés au LNE à 250 ppb en NO et 251 ppb en NO_x à ± 1% près.

La T.P.G. (Titration en Phase Gazeuse) a été mise en œuvre à partir d'une bouteille de NO à haute concentration à 86.7 ppm en NO et 88.9 ppm en NO_x pour respecter la cinétique de réaction de la TPG, ce qui nous a permis :

- de déterminer le rendement du four de conversion des analyseurs en examinant la variation de la voie NO_x: $R = 100 - \{(\Delta \text{NO}_x) / (\Delta \text{NO})\}$. C'est une procédure relative différentielle très précise qui élimine les erreurs absolues,
- de calibrer la voie NO₂ par le gaz de concentration connue en NO₂ notamment pour les analyseurs Thermo Environmental disposant de coefficients de sensibilité indépendants sur les voies NO, NO_x, NO₂ (cf. tableau des gaz en 4.1.)

Tous les résultats sont présentés sous forme de tableaux en **Annexe B**.

3.2.3 Procédure d'utilisation des cylindres de gaz

Afin d'éviter la contamination des cylindres de mélanges de gaz pour étalonnage par l'oxygène et l'humidité, nous avons utilisé la procédure suivante :

- les cylindres sont équipés de détendeur en INOX équipés de raccord C munis de 3 vannes et 3 voies de manière à permettre la mise sous vide des volumes morts du détendeur à la mise en service (élimination de l'humidité et de l'oxygène),
- la mise en œuvre du protocole fourni par l'Université de Créteil permettant de détendre les gaz de NO à basse concentration dans les meilleures conditions de qualité,
- la génération de NO ou de NO₂ en léger excès contrôlé par rotamètre à pression atmosphérique.

3.3 QUELQUES PHOTOGRAPHIES ILLUSTRANT LE TRAVAIL DES EQUIPES DURANT LE QA/QC A AVIGNON







