

ECOLE DES MINES DE DOUAI

DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

ETUDE N°5

Étude de la préparation et de l'analyse des tubes
Radiello O₃ et intercomparaison des méthodes sur site

Audrey PIECHOCKI, Hervé PLAISANCE avec la collaboration technique
de Amaury KASPROWIAK, Benoît HERBIN et Emmanuel TISON

Décembre 2003

SOMMAIRE

Résumé de l'étude	1
1 Introduction	3
1.1 Rappels sur l'ozone	3
1.2 Objectifs de l'étude	4
1.3 Rappels sur l'échantillonnage passif de l'ozone	5
1.3.1 Réaction de piégeage de l'ozone	5
1.3.2 Le Tube de Palmes (Passam)	5
1.3.3 Le Tube Radiello	6
1.3.4 Relation reliant la masse de composé formé et la concentration en ozone	6
2 Etude de la préparation des cartouches ozone pour le tube radiello	7
2.1 Choix de la granulométrie du gel de silice	7
2.2 Choix de la solution d'imprégnation	8
2.3 Séchage du gel de silice imprégné	8
3 Etudes des méthodes analytiques	10
3.1 Méthode colorimétrique	10
3.2 Méthode par HPLC (Chromatographie Liquide Haute Performance)	12
3.3 Comparaison des performances des deux méthodes analytiques	13
3.3.1 Définitions	13
3.3.2 Résultats	14
4 Rendement de la réaction	14
5 Tests en chambre d'exposition	17
5.1 Evaluation du débit d'échantillonnage pour les expositions de 8 heures	17
5.2 Evaluation de l'effet de la température sur les échantillonneurs munis de cartouches préparées à l'EMD	19
5.3 Evaluation de la répétabilité et de la limite de détection	20
6 Campagne de mesure	20
6.1 Présentation de la campagne	20
6.2 Résultats	21
6.2.1 Expositions de 8 heures	22
6.2.2 Expositions de 7 jours	26
7 Incertitude de mesure sur le terrain	28
8 Conclusion	30
Remerciements	31
Références bibliographiques	31
Annexes	33
Annexe 1 : Protocole d'échantillonnage actif de l'ozone propose par l'INRS	35
Annexe 2 : Préparation des cartouches destinées aux tubes Radiello ozone	42

Annexe 3 : Procédure d'analyse des cartouches Radiello ozone en colorimétrie.....	46
Annexe 4 : Procédure d'analyse des cartouches Radiello ozone en HPLC	50

RESUME de l'étude n°5 du rapport d'activités de l'EMD 2003

Etude suivie par : Audrey PIECHOCKI ☛ 03 27 71 26 12 et Hervé PLAISANCE
☛ 03 27 71 26 14

Etude de la préparation et de l'analyse des tubes Radiello O₃ et intercomparaison des méthodes sur site

Cette étude, à l'initiative du Groupe de Travail « Echantillonnage Passif », présente les essais réalisés sur le tube Radiello O₃. Elle avait pour principaux objectifs la recherche d'une solution d'imprégnation du gel de silice contenu dans les cartouches et la réalisation d'essais comparatifs à l'aide de différentes méthodes analytiques. Une campagne d'intercomparaison sur plusieurs sites de mesure impliquant différents types d'échantillonneurs était également programmée.

Les essais en laboratoire ont tout d'abord porté sur la préparation de la cartouche Radiello O₃ à partir de gel de silice imprégné d'une solution de trans 1,2-di-pyridyl-éthylène (DPE). Plusieurs options (différents modes de séchage du gel de silice, différentes formulations de la solution d'imprégnation) ont été testées. Deux méthodes (colorimétrie et Chromatographie Liquide Haute Performance) ont également été utilisées pour l'analyse de la cartouche O₃.

Les rendements globaux de réaction, en colorimétrie et en HPLC, ont fait l'objet d'essais. Ces rendements sont de 1 pour les cartouches préparées à l'EMD et analysées en colorimétrie, de 0,67 pour les cartouches fournies par Radiello et analysées en colorimétrie et de 0,78 pour les cartouches préparées à l'EMD et analysées en HPLC.

Des tests ont été réalisés dans une chambre d'exposition permettant de contrôler la température, l'humidité relative, la vitesse du vent et la concentration en ozone. Ces essais, réalisés conformément au projet de norme européenne prEN 13528, ont permis d'une part de déterminer les débits d'échantillonnage des différentes méthodes testées pour des expositions de 8 heures, et d'autre part de quantifier l'effet de la température sur le débit d'échantillonnage des tubes munis de cartouches préparées à l'EMD. Cet effet est significatif (diminution du débit d'échantillonnage de 0,99% par degré Celsius) mais reste faible au vu des résultats obtenus pour d'autres échantillonneurs passifs.

La dernière partie de l'étude concerne une campagne d'intercomparaison visant à tester différentes méthodes passives sur le terrain. Des expositions de 8 heures, pour les échantillonneurs Radiello et les échantillonneurs préparés à l'EMD, et des expositions d'une semaine regroupant des échantillonneurs Radiello, des échantillonneurs préparés à l'EMD et des tubes Passam ont été réalisées.

Les résultats des expositions de 8 heures montrent un très bon accord ($R^2 = 0,90$) entre les valeurs des échantillonneurs munis de cartouches fournies par Radiello et les concentrations en ozone relevées par les analyseurs automatiques. Les résultats des tubes préparés à l'EMD sont satisfaisants mais doivent systématiquement faire l'objet d'une correction de température. La justesse et la précision de la méthode sont ainsi nettement améliorées. Les incertitudes élargies associées aux mesures réalisées par les échantillonneurs munis de cartouches Radiello et par les tubes munis de cartouches préparées à l'EMD se situent respectivement à 23% et 28% pour une concentration en ozone de 120 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. L'analyse HPLC donne des résultats plus dispersés que la colorimétrie, ce qui suggère une mauvaise reproductibilité de la méthode d'analyse en HPLC. La limite de détection de cette méthode analytique est cependant huit fois plus faible que celle de la colorimétrie.

En ce qui concerne les expositions d'une semaine, les tubes dotés de cartouches fournies par Radiello donnent des résultats très satisfaisants. Les tubes munis de cartouches préparées à l'EMD et les tubes préparés et analysés par Passam fournissent de moins bons résultats probablement à cause d'une altération de la solution d'imprégnation lors de longues expositions à des températures élevées.

Cette étude devrait fournir aux AASQA les éléments nécessaires à la réalisation de campagnes de mesures de l'ozone à l'aide d'échantillonneurs passifs sur des durées d'exposition de 8 heures. Elle présente également plusieurs orientations de recherche futures afin d'améliorer les techniques de mesure et la qualité des résultats.

1 Introduction

1.1 Rappels sur l'ozone

L'ozone troposphérique est un polluant photochimique secondaire. Contrairement à l'ozone stratosphérique (couche d'ozone) qui nous protège de rayons UV nocifs, l'ozone formé dans la troposphère est un polluant provoquant des irritations oculaires et respiratoires (Rapport de l'Académie des Sciences, 1993). C'est également un gaz à effet de serre puissant (Seinfeld et Pandis, 1986) et il inflige d'importants dégâts aux végétaux (baisse du rendement de production, diminution du seuil de résistance aux parasites et au stress hydrique) (Rapport de l'Académie des Sciences, 1993, Fuhrer et al., 1999).

Le mécanisme de formation de ce polluant est complexe et implique plusieurs espèces chimiques : sous l'effet de radiations solaires de longueur d'onde inférieure à 424 nm, le dioxyde d'azote, produit au cours des processus de combustion, se dissocie en monoxyde d'azote et en un atome libre d'oxygène. Cet atome libre d'oxygène se recombine avec une molécule d'oxygène pour former de l'ozone. Dans l'idéal, le monoxyde d'azote formé réagit avec cette molécule d'ozone pour donner du dioxyde d'azote ; il s'établit donc un état stationnaire entre NO_2 , NO et O_3 (cycle de Chapman) (cf. Figure 1) (Finlayson-Pitts et Pitts, 1986 ; Seinfeld et Pandis, 1998).

Mais des radicaux hydroperoxydes (HO_2^\bullet) et méthylperoxydes ($\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$) issus des Composés Organiques Volatils (COV) peuvent consommer NO et rompre le cycle, conduisant à une accumulation d'ozone dans la troposphère (Rapport de l'académie des Sciences, 1993).

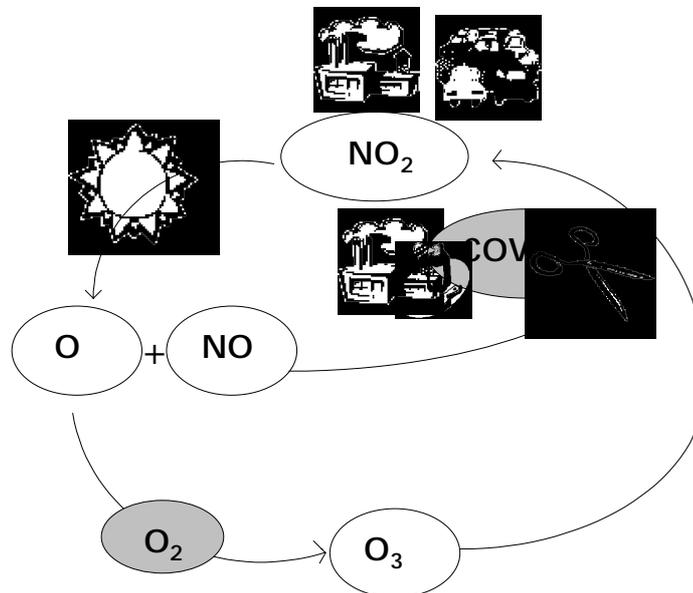


Figure 1 : Production d'ozone au cours d'un épisode photochimique : la présence de radicaux issus des COV dans l'atmosphère conduit à une rupture du processus de régénération du dioxyde d'azote et à une accumulation d'ozone dans la troposphère.

L'ozone est donc essentiellement produit au printemps et en été, au cours de situations anticycloniques où un ensoleillement important combiné à un vent faible provoquent la dissociation du dioxyde d'azote et la stagnation des polluants formés. L'été 2003 a d'ailleurs connu des conditions caniculaires particulièrement propices aux épisodes de pollution photochimique de longue durée. Cette situation a conduit à un nombre record de jours de dépassement du niveau d'information ($180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ sur 1 heure) en France métropolitaine (Communiqué de presse de l'ADEME du 29/10/03).

Dans le cadre de la surveillance des polluants réglementés, l'ozone est mesuré de manière continue par des analyseurs automatiques dans les stations fixes des AASQA mais il fait également l'objet de campagnes de mesures ponctuelles par échantillonnage passif. Cette méthode de prélèvement des polluants est simple d'utilisation et peu coûteuse. Néanmoins, les durées d'échantillonnage nécessaires à l'obtention d'une réponse fiable sont relativement longues (une semaine environ). Or, du fait de sa dépendance vis à vis des radiations solaires, l'ozone présente une évolution journalière typique en « cloche » sur une durée d'environ 8 heures avec un maximum vers le milieu de l'après-midi. De plus, la nouvelle valeur cible de ce polluant pour la protection de la santé humaine ($120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) a été fixée sur 8 heures (Journal Officiel des Communautés Européennes : Directive du 12/02/02). Les prélèvements réalisés par échantillonneurs passifs ne correspondent donc pas à la durée caractéristique des pics d'ozone. La mesure obtenue est une mesure moyenne intégrée sur une semaine et ne rend pas compte de la dynamique des concentrations en ozone. Cependant, les prélèvements sur 7 jours conservent leur utilité, en particulier dans le cadre de l'évaluation de l'AOT 40 calculé à partir de valeurs relevées de mai à juillet (valeur cible pour la protection de la végétation : $18000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$) (Journal Officiel des Communautés Européennes, 12/02/02).

1.2 Objectifs de l'étude

Ces travaux ont pour principal objectif d'étudier la faisabilité de la mesure de l'ozone sur une durée d'exposition de huit heures. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur différentes études existantes.

Certaines AASQA ont réalisé des campagnes de mesure de l'ozone par échantillonnage passif sur des durées de huit heures à l'aide d'échantillonneurs Radiello (Monteiro et Gaiffe, 2000). Ces capteurs sont parmi les plus sensibles du marché. Cependant, les cartouches absorbantes sont fournies par la Fondazione Salvatore Maugeri, ce qui ne permet pas aux AASQA de contrôler toutes les étapes de la mesure.

De plus, la méthode classique utilisée pour l'analyse des cartouches ozone est la colorimétrie, méthode non séparative, qui peut être sujette à des interférences de mesure. L'INRS propose, pour une méthode d'échantillonnage actif de l'ozone, une analyse par HPLC (Chromatographie Liquide Haute Performance). Cette méthode pourrait accroître la sensibilité de l'analyse.

Les objectifs de notre étude sont donc :

- ✓ de mettre au point une méthode de préparation des cartouches ozone en s'inspirant de la solution d'imprégnation utilisée par l'INRS,

- ✓ de mettre au point une méthode analytique permettant éventuellement d'améliorer la limite de détection,
- ✓ de tester les différentes méthodes sur le terrain.

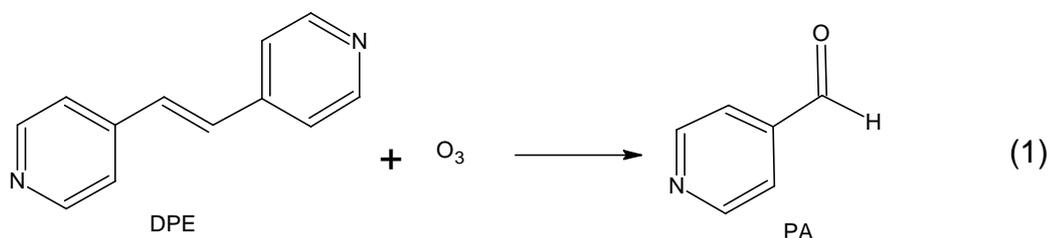
Des expériences en chambre d'exposition sont également envisagées afin d'évaluer le débit d'échantillonnage des méthodes passives étudiées pour des expositions de 8 heures et de connaître l'effet de la température sur les échantillonneurs. En effet, l'influence de ce facteur s'est révélée significative pour plusieurs tubes passifs destinés à la mesure de l'ozone (Garcia-Fouqué, 1998, Detimmerman, Gerboles et al., 2000, Plaisance, Piechocki et al., 2001).

A la demande du Groupe de Travail « Echantillonnage Passif », quelques expositions d'une semaine ont également été programmées sur le terrain en parallèle avec des analyseurs automatiques.

1.3 Rappels sur l'échantillonnage passif de l'ozone

1.3.1 Réaction de piégeage de l'ozone

L'échantillonnage passif est basé sur la diffusion naturelle des molécules d'un milieu concentré (l'extérieur de l'échantillonneur) vers un milieu de concentration plus faible (l'absorbant ou adsorbant où la concentration en polluant tend à être nulle). Dans le cas de l'échantillonnage de l'ozone, il s'agit d'un support imprégné d'un absorbant, le DPE (trans 1,2-di-pyridyl-éthylène) qui réagit avec l'ozone pour former de la PA (4-pyridinecarboxaldéhyde) (cf. réaction 1), laquelle donne un composé détectable par spectrophotométrie sous l'effet d'un révélateur.



1.3.2 Le Tube de Palmes (Passam)

Le tube de Palmes est composé d'un tube fermé à une extrémité et ouvert à l'autre, dans lequel le gradient de concentration s'établit. L'extrémité fermée contient le média absorbant constitué d'un filtre de cellulose imprégné d'une solution de DPE. La concentration en ozone est calculée comme suit :

$$C_{\text{O}_3} = \frac{Q}{D_{\text{éch}} \times t} \quad (2) \quad \text{avec } D_{\text{éch}} = \frac{D_{1,2} \times S}{L} \quad (3)$$

où C_{O_3} est la concentration en ozone ($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$),

Q représente la quantité d'ozone captée par le support absorbant (μg),

$D_{\text{éch}}$ est le débit d'échantillonnage ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$),

$D_{1,2}$ représente le coefficient de diffusion de l'ozone dans l'air ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),

S est la surface d'absorption (cm^2),

et L est la longueur de diffusion (cm).

$D_{\text{éch}}$, le débit d'échantillonnage est un facteur dépendant des caractéristiques de l'échantillonneur et du polluant étudié.

1.3.3 Le Tube Radiello

Pour le tube Radiello, le parcours de diffusion s'effectue non plus parallèlement à l'axe du tube mais perpendiculairement. Grâce à sa grande surface d'échantillonnage et sa faible longueur de diffusion, le tube Radiello possède un des plus grands débits d'échantillonnage du marché, ce qui en fait un instrument de choix pour les mesures de faibles concentrations et/ou de faibles durées.

Pour l'échantillonnage de l'ozone, les corps diffusifs sont de couleur bleue et les cartouches sont en polyéthylène microporeux. Elles sont fermées par un bouchon en PTFE d'un côté et par une grille en inox de l'autre. Ces cartouches sont remplies de gel de silice imprégné d'une solution contenant du DPE. La Figure 2 représente une vue en coupe d'un échantillonneur Radiello. La cartouche ozone possède un bouchon et il est primordial de placer ce bouchon du côté de l'ouverture lors de l'introduction de la cartouche dans le corps diffusif, sous peine d'une diminution importante de la quantité d'ozone captée.

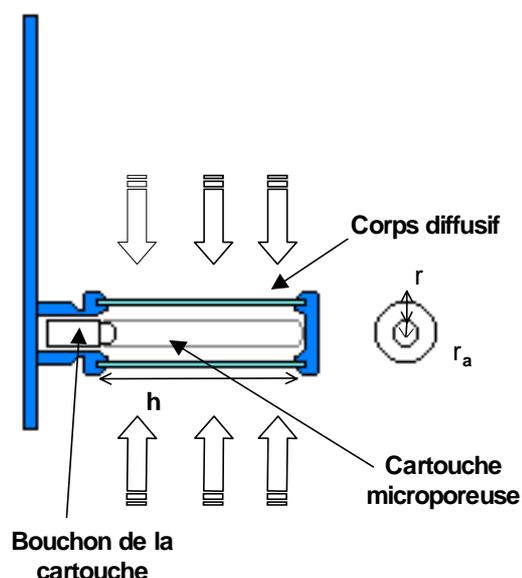


Figure 2 : Vue en coupe d'un échantillonneur Radiello ozone.

1.3.4 Relation reliant la masse de composé formé et la concentration en ozone

La relation entre la masse d'ozone piégée et la concentration en ozone peut être exprimée de la manière suivante :

$$C_{O_3} = \frac{m - m_b}{D_{\text{éch}} \times t} \quad (4)$$

avec C_{O_3} la concentration en ozone ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$),
 m la masse d'ozone piégée sur la cartouche (μg),
 m_b la masse d'ozone piégée sur les cartouches non exposées (μg),
 $D_{\text{éch}}$ le débit d'échantillonnage ($\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$),
 et t la durée de l'exposition (min).

Dans le cas de l'échantillonnage passif de l'ozone, le composé mesuré est la PA. Un facteur R représentant le rendement global de réaction apparaît donc dans la formule qui devient

$$C_{O_3} = \frac{48}{107} \times \frac{1}{R} \times \frac{m_{PA} - m_{PA,b}}{D_{\text{éch}} \times t} \times 10^6 \quad (5)$$

avec C_{O_3} la concentration en ozone ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),
 48 la masse molaire de l'ozone ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$),
 107 la masse molaire de la PA ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$),
 R le rendement de la réaction,
 m_{PA} la masse de PA sur la cartouche (μg),
 $m_{PA,b}$ la masse de PA sur les cartouches non exposées (μg),
 $D_{\text{éch}}$ le débit d'échantillonnage ($\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$),
 et t la durée de l'exposition (min).

2 Etude de la préparation des cartouches ozone pour le tube radiello

Dans cette partie de l'étude, nous nous sommes basés sur les travaux de Garcia-Fouqué (1998) relatifs aux tubes à symétrie axiale et sur un protocole de mesure de l'ozone par échantillonnage actif proposé par l'INRS (cf. annexe 1).

Le cylindre microporeux des cartouches Radiello est rempli de gel de silice imprégné d'une solution dont nous ne connaissons pas la composition exacte.

Les deux principaux facteurs pouvant influencer le piégeage de l'ozone par le média absorbant sont donc :

- ✓ La granulométrie du gel de silice utilisé (en induisant une surface spécifique et une résistance à la diffusion plus ou moins grande),
- ✓ La solution contenant le composé absorbant utilisée pour imprégner le gel de silice.

2.1 Choix de la granulométrie du gel de silice

Le gel de silice est commercialisé en plusieurs tailles de grains. A première vue, la granulométrie du gel de silice utilisé pour remplir les cartouches est proche de celle du gel de silice 100 MERCK. Des tests par granulométrie laser (LS 230 counter) ont confirmé cette hypothèse.

C'est donc le gel de silice 100 qui sera retenu pour la suite des expérimentations.

2.2 Choix de la solution d'imprégnation

Différentes solutions d'imprégnation existent pour des filtres en cellulose :

- ✓ La solution de Garcia-Fouqué (1998) : 6 g de DPE, 10 mL d'eau déminéralisée, 15 mL d'éthylène glycol et 75 mL d'acide acétique glacial,
- ✓ La solution proposée par l'INRS pour l'échantillonnage actif : 2 g de DPE ; 2,5 mL d'acide acétique glacial et 30 mL de glycérol complétés à 100 mL d'eau déminéralisée.

Des échantillonneurs préparés avec la solution de l'INRS ont été exposés durant 8 heures à $70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ d'ozone en parallèle avec des tubes Radiello afin de comparer leur réponse en colorimétrie. La réponse des échantillonneurs préparés suivant la méthode de l'INRS est inférieure de 15% à celle des échantillonneurs munis de cartouches Radiello.

Nous avons donc décidé d'augmenter la quantité de DPE dans la solution jusqu'à 6 grammes pour se placer dans des conditions proches de celles de la solution de Garcia-Fouqué (1998).

L'acide acétique est nécessaire à la dissolution du DPE mais favorise également la réaction de piégeage de l'ozone. Néanmoins, son évaporation lors d'expositions à des températures élevées peut conduire à une sous-estimation de la réponse du tube, en particulier si cet acide est utilisé en grande proportion. Cet inconvénient doit être pris en compte dans le choix de la solution d'imprégnation car les épisodes de pollution photochimique sont associés à des températures élevées.

Des tests ont donc été réalisés pour remplacer l'acide acétique par de l'acide toluène sulfonique moins volatil. Cependant, les quelques essais menés sur le terrain ont montré que sa présence nuisait à la répétabilité de la mesure de manière importante (CV = 25%).

Nous avons donc décidé de conserver l'acide acétique dans notre solution mais en proportion beaucoup plus faible que dans la solution de Garcia-Fouqué, le volume d'acide acétique utilisé : 16 mL représente juste la quantité nécessaire pour dissoudre le DPE.

Le glycérol contenu dans la solution proposée par l'INRS sert essentiellement à faciliter l'imprégnation des filtres (agent mouillant). Il a donc été décidé d'utiliser du glycérol dans des proportions semblables à celles de l'éthylène glycol dans la solution de Garcia-Fouqué (15%V/V).

Notre solution d'imprégnation contient donc 6 g de DPE, 16 mL d'acide acétique glacial et 15 mL de glycérol complétés à 100 mL d'eau déminéralisée.

Ces 100 mL de solution d'imprégnation sont versés immédiatement après dissolution des cristaux de DPE sur 50 g de gel de silice (la solution d'imprégnation est alors en excès). Après une heure d'imprégnation dans un récipient hermétiquement fermé et placé à l'abri de la lumière, le gel de silice est séché par filtration.

2.3 Séchage du gel de silice imprégné

Le gel de silice imprégné doit être séché avant son introduction dans la cartouche. En effet, l'agglomération des grains de silice lors de l'ajout d'une solution

aqueuse (formation d'une « pâte ») rend par la suite leur introduction dans la cartouche impossible.

Le séchage peut être réalisé de différentes manières :

- ✓ A l'étuve, à une température de 45°C,
- ✓ Dans un dessiccateur protégé de la lumière,
- ✓ Par filtration sur Buchner.

Une contamination due à la présence d'ozone dans l'air du laboratoire ou à une dégradation du DPE par la chaleur peut se produire selon la méthode de séchage retenue. Garcia-Fouqué (1998) a remarqué une dégradation du DPE entre une température de 22 et 39°C. Cette dégradation aboutissait à une augmentation importante des blancs.

Différents tests ont donc été réalisés dans le but de déterminer la méthode de séchage permettant d'obtenir les meilleurs blancs. Le gel de silice a été imprégné par la solution proposée par l'INRS et séché suivant les différentes méthodes citées. Les résultats obtenus par analyse colorimétrique sont indiqués dans le Tableau 1.

La méthode de séchage à l'étuve provoque une augmentation importante des valeurs du blanc et est donc à proscrire. Les blancs obtenus par séchage en dessiccateur sont plus faibles mais le temps de séchage est très long (3 jours de séchage pour 15 grammes, soit la quantité de gel de silice imprégné nécessaire pour remplir une quarantaine de cartouches). La contamination due à la présence d'ozone dans l'air ambiant n'est donc pas négligeable comme le suggèrent les résultats.

Tableau 1 : Masse moyenne des blancs obtenus par les différentes méthodes de séchage.

	Masse moyenne des blancs (μg)		
	Etuve	Dessiccateur	Filtration avec scrubber
Essai 1	19,4	6,0	2,4
Essai 2	25,8	4,0	2,4
Essai 3	18,5	8,0	2,1
Essai 4	15,0	5,0	2,6
Essai 5	20,0	6,1	2,5

La filtration sur Buchner nécessite beaucoup moins de temps : 25 grammes de gel de silice (correspondant au remplissage d'une soixantaine de cartouches) peuvent être séchés en moins de quatre heures. Un scrubber d'ozone analogue à ceux utilisés dans le cadre du réseau MERA est placé en amont du système de filtration. Ce tube en cuivre est rempli d'une solution de KI qui piège l'ozone présent dans l'air ambiant. La Figure 3 représente le dispositif de filtration. La procédure de préparation des cartouches est résumée en annexe 2.

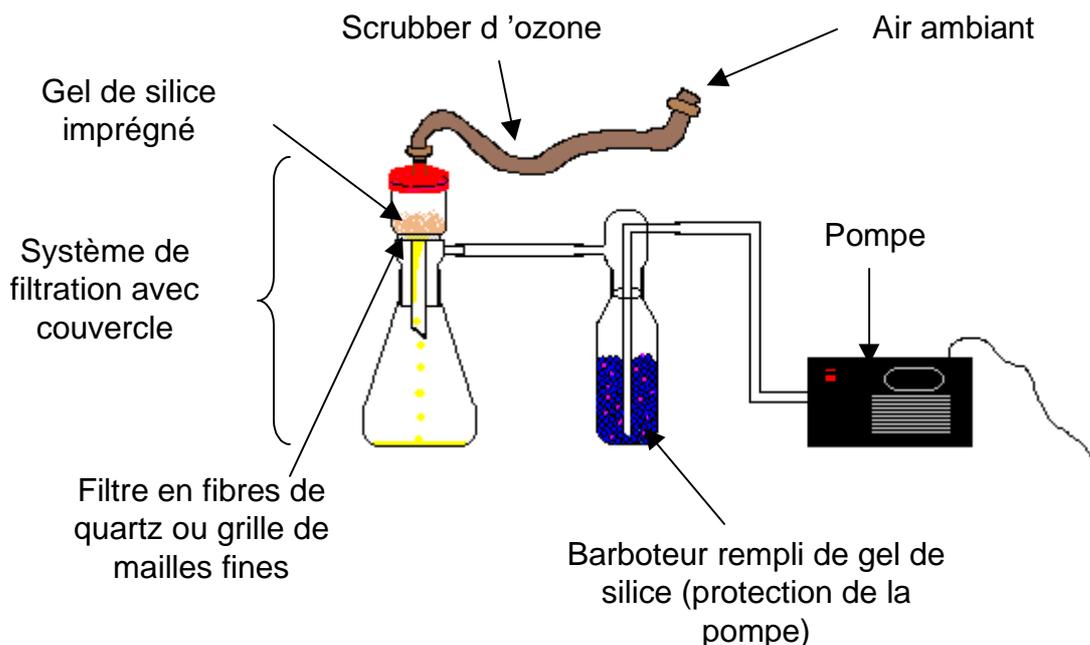
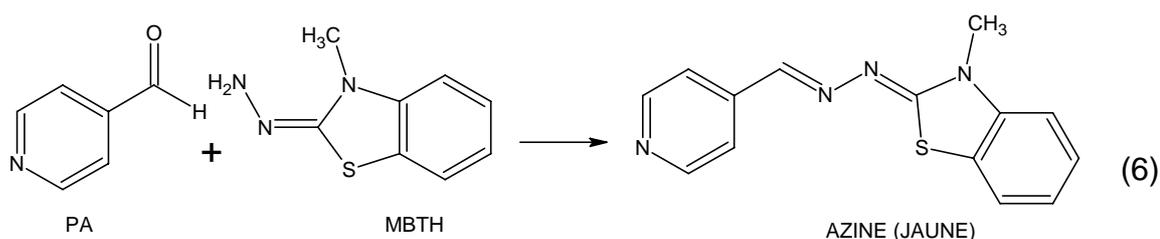


Figure 3 : Dispositif utilisé pour la filtration du gel de silice.

3 Etudes des méthodes analytiques

3.1 Méthode colorimétrique

La méthode colorimétrique proposée est identique à celle utilisée pour les cartouches Radiello (cf. annexe 3 pour le protocole complet d'analyse). La révélation s'effectue en ajoutant au gel de silice une solution aqueuse de MBTH (3-méthyl-2-benzothiazoline hydrazone) qui réagit avec la PA pour former un composé jaune (azine) (cf. réaction (6)). Le spectre de l'azine formée présente un maximum d'absorption à 430 nm.



La présence d'acide acétique dans la solution d'imprégnation et donc sur notre gel de silice peut induire une modification d'absorbance par rapport aux étalons. L'influence de ce composé sur la mesure a donc été testée. La quantité maximale d'acide acétique sur une cartouche préparée à l'EMD est de 130 μL , une partie peut être évacuée avec le filtrat lors du séchage du gel de silice. Cette quantité d'acide acétique additionnée de 4,5 mL de solution de MBTH donne une réponse en colorimétrie équivalente à celle de la solution de MBTH pure (blanc de la colorimétrie) (cf. Figure 4). La présence d'acide acétique dans la solution d'imprégnation n'influe donc pas sur l'absorbance à la longueur d'onde préconisée. On remarque sur la Figure 4 que la longueur d'onde utilisée pour la mesure de l'absorbance de l'azine (430 nm) correspond à un épaulement situé à la fin d'un pic

apparaissant pour les cartouches exposées. Des tests ont montré que ce pic correspond à la présence de DPE dans la solution d'extraction des cartouches.

Les étalons sont préparés par dilution de PA dans la solution de MBTH.

La droite d'étalonnage obtenue selon la méthode indiquée en annexe 3 est présentée en Figure 5.

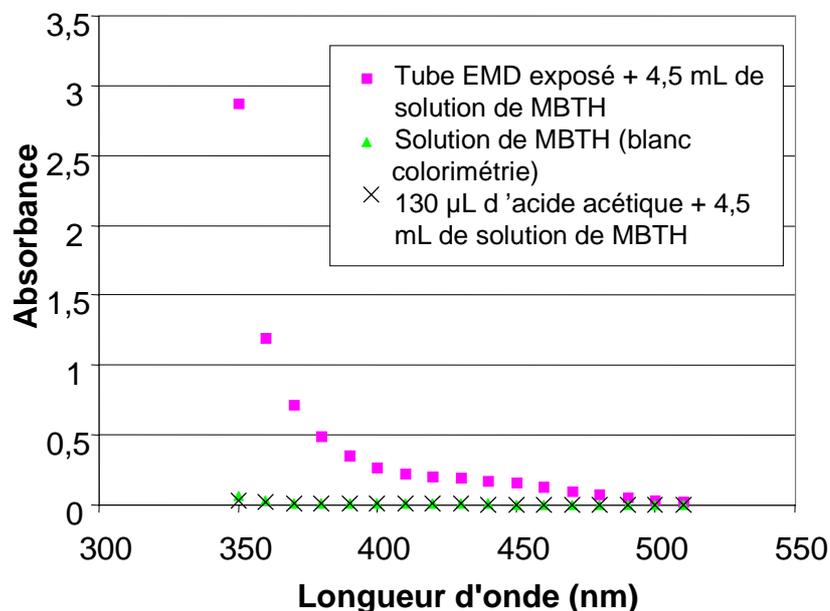


Figure 4 : Spectre d'absorption d'une cartouche préparée à l'EMD exposée, de la solution de MBTH et de l'acide acétique.

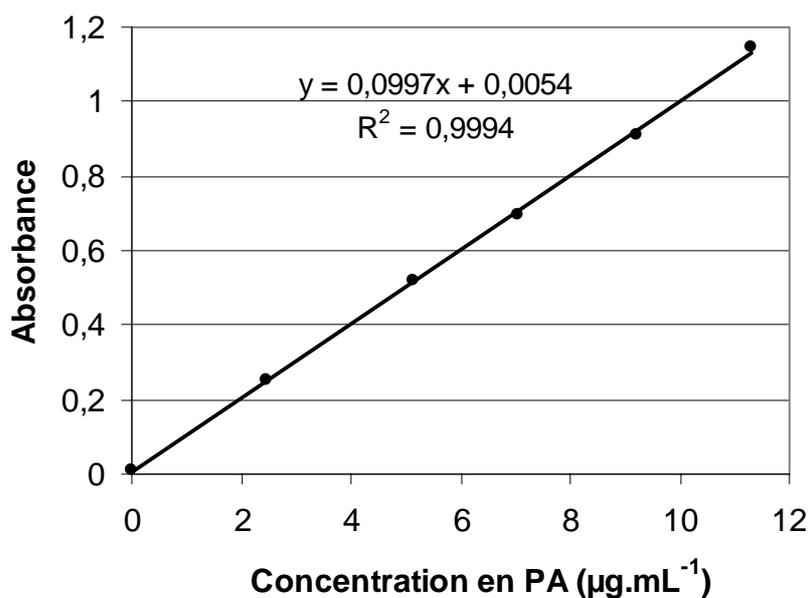
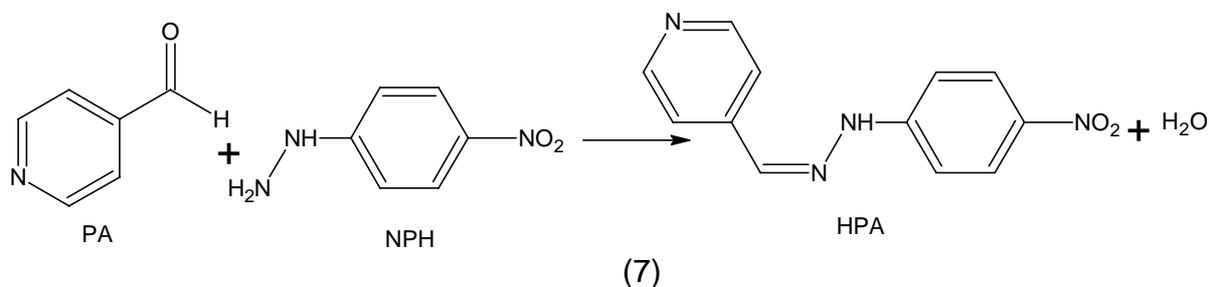


Figure 5 : Exemple de droite d'étalonnage obtenue en colorimétrie.

3.2 Méthode par HPLC (Chromatographie Liquide Haute Performance)

Cette méthode est proposée par l'INRS pour l'analyse de filtres utilisés pour l'échantillonnage actif de l'ozone (cf. annexe 1).

Elle repose sur la réaction de la PA avec de la NPH (Nitrophénylhydrazine) pour former une hydrazone (notée ici HPA) détectable par spectrophotométrie UV ($\lambda = 410 \text{ nm}$).



Plusieurs essais réalisés sur des cartouches exposées ont montré que la durée nécessaire à l'éluion de tous les composés présents dans la solution d'extraction des cartouches était de 30 minutes. Un programme avec une augmentation de l'acétonitrile dans l'éluant vers 4 minutes a été mis en place afin de réduire la durée de l'analyse à 16 minutes. Les conditions chromatographiques sont regroupées en annexe 4. Un chromatogramme obtenu suivant cette méthode est présenté en Figure 6. L'HPA a un temps de rétention de 8 minutes. Un exemple de droite d'étalonnage est présenté en Figure 7. Les étalons sont préparés par dilution de PA dans de l'acétonitrile (cf. annexe 4).

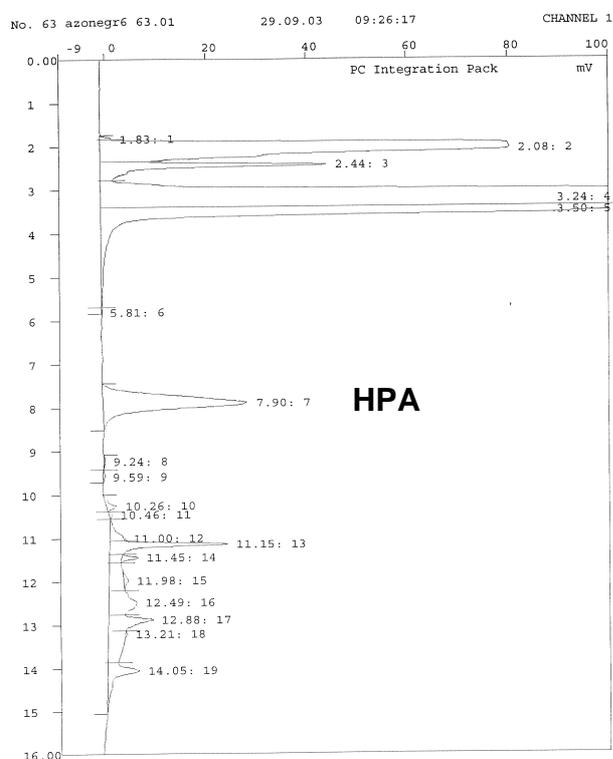


Figure 6 : Chromatogramme d'une cartouche préparée à l'EMD et exposée 8 heures dans l'air ambiant.

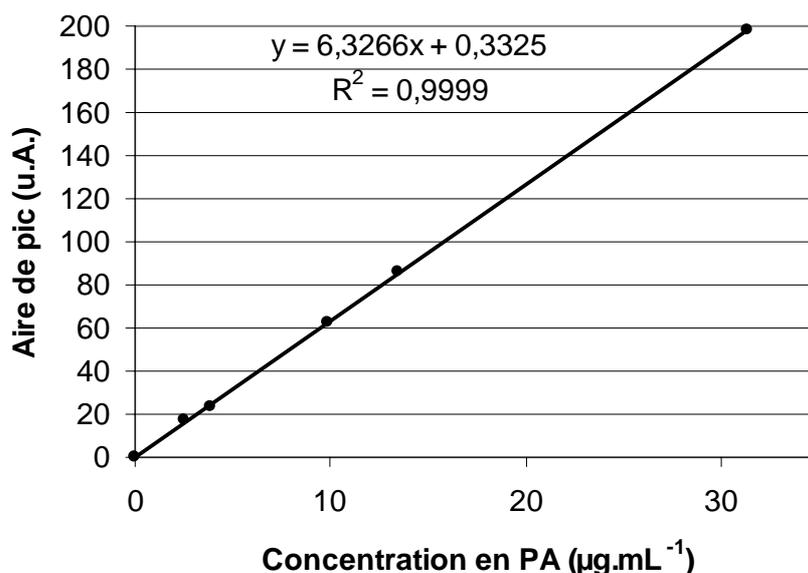


Figure 7 : Exemple de droite d'étalonnage obtenue en HPLC.

3.3 Comparaison des performances des deux méthodes analytiques

3.3.1 Définitions

La limite de détection des deux méthodes a été calculée à partir de l'analyse répétée d'une même solution étalon contenant une très faible teneur en PA ($5 \mu\text{g.L}^{-1}$)

$$L = 3 \times \sigma$$

avec σ l'écart type des 10 mesures de concentration en PA réalisées.

La répétabilité des méthodes analytiques a été évaluée par le calcul du coefficient de variation à partir de 10 mesures successives réalisées sur un étalon de milieu de gamme.

$$CV = \frac{\sigma}{m} \times 100$$

avec CV le coefficient de variation (%),
 σ l'écart type des 10 mesures,
 et m la moyenne des 10 mesures.

Les réponses obtenues par les deux techniques d'analyse n'ayant pas les mêmes unités, la sensibilité des méthodes a été calculé de la manière suivante :

$$S_1 = \text{moyenne} \left(\frac{r_{\text{exp osé},1}}{r_{\text{blanc},1}} \right)$$

avec S_1 la sensibilité de la méthode d'analyse n°1,

$r_{\text{exposé},1}$, la réponse d'un échantillonneur exposé et analysé avec la méthode 1. Cette réponse est rapportée à une concentration en ozone de $100 \mu\text{g.m}^{-3}$,

et $r_{\text{blanc},1}$, la réponse des échantillonneurs non exposés (blancs) et analysés avec la méthode 1.

3.3.2 Résultats

Le Tableau 2 présente une comparaison des différentes performances des techniques analytiques. La sensibilité de la méthode colorimétrique est très différente selon le type de cartouches alors que les résultats en HPLC sont comparables. Cette différence peut être due à la coloration jaune orangée de notre gel de silice imprégné (le gel de silice des cartouches fournies par Radiello est incolore). Cette coloration initiale peut donner une réponse en colorimétrie à la longueur d'onde utilisée et expliquer la différence de sensibilité entre les deux types d'échantillonneurs.

La limite de détection de l'HPLC est 8 fois plus faible que celle de la colorimétrie, néanmoins la répétabilité est plus élevée.

Tableau 2 : Les différentes performances des techniques d'analyse.

	Méthode analytique	
	Colorimétrie	HPLC
Limite de détection de l'analyseur ($\mu\text{g.L}^{-1}$ de PA)	1,5	0,2
Coefficient de variation (%)	0,7	2,1
Sensibilité tubes munis de cartouches Radiello	10,6	12,4
Sensibilité tubes munis de cartouches préparées à l'EMD	5,0	14,2

4 Rendement de la réaction

Le dosage de l'ozone se produit en 2 étapes :

- ✓ La réaction entre le DPE et l'ozone pour former de la PA,
- ✓ La réaction de la PA avec la MBTH pour l'analyse colorimétrique, ou avec la NPH pour l'HPLC.

Le rendement de la réaction globale n'est à l'heure actuelle pas parfaitement connu et les résultats présentés dans différentes études divergent.

Nous avons réalisé des tests sur les cartouches fournies par Radiello ainsi que sur les cartouches préparées à l'EMD afin de déterminer ce facteur nécessaire au calcul du débit d'échantillonnage.

Le montage utilisé est présenté en Figure 8. L'air provenant d'un compresseur est purifié par un générateur d'air zéro. De l'ozone produit par un générateur est ensuite ajouté à cet air purifié. Puis le flux passe à travers deux cartouches de verre remplies de gel de silice imprégné, la seconde cartouche fait office de cartouche de garde. Le débit est régulé par aspiration à l'aide d'un régulateur de débit massique. Un analyseur d'ozone (SERES Oz 2000) placé en

amont des cartouches permet de connaître la quantité de polluant qui traverse ces dernières. Ce montage est très proche des conditions réelles puisque l'ozone produit par le générateur passe à travers des cartouches de verre remplies de gel de silice imprégné et pas uniquement à travers la solution d'imprégnation.

Les graphiques de la Figure 9 représentent la quantité de PA mesurée en fonction de la quantité d'ozone fournie. Les coefficients directeurs des droites représentent les rendements globaux de réaction. En effet, la PA n'est pas le produit final des réactions mais la quantité de produit mesuré, azine ou HPA en fonction de la méthode d'analyse utilisée, est ramenée en moles de PA dans les courbes d'étalonnage des méthodes d'analyse. Le rendement de réaction est de 1 (coefficient directeur $1,02 \pm 0,09$) pour les cartouches préparées à l'EMD et analysées en colorimétrie. Ce résultat est proche du rapport 1,03 constaté par Garcia-Fouqué (1998) après des tests réalisés par barbotage d'ozone dans la solution décrite précédemment et une analyse en colorimétrie. Nous utiliserons donc un coefficient égal à 1 pour la suite de nos calculs.

Des test similaires réalisés sur des cartouches fournies par Radiello montrent que, dans ce cas, le rendement se situerait aux alentours de 0,67.

D'autres essais réalisés avec les cartouches préparées à l'EMD et analysées en HPLC indiquent un rendement de réaction de 0,78. Cette différence de rendement selon la méthode d'analyse utilisée est certainement due à la réaction de révélation (7). En effet, lors de l'ajout d'acide chlorhydrique au cours de la préparation de la solution d'extraction pour HPLC des cartouches préparées à l'EMD, un précipité blanc qui pourrait limiter la réaction de révélation apparaît. Ce précipité n'apparaît pas dans le cas des étalons et des cartouches fournies par Radiello.

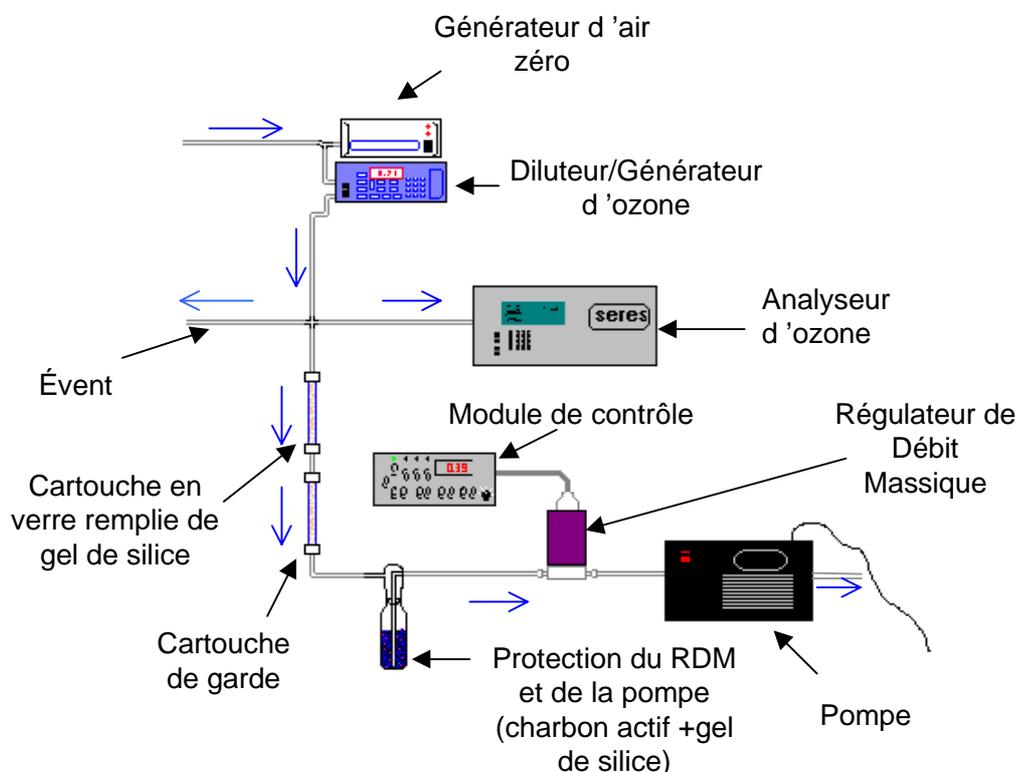
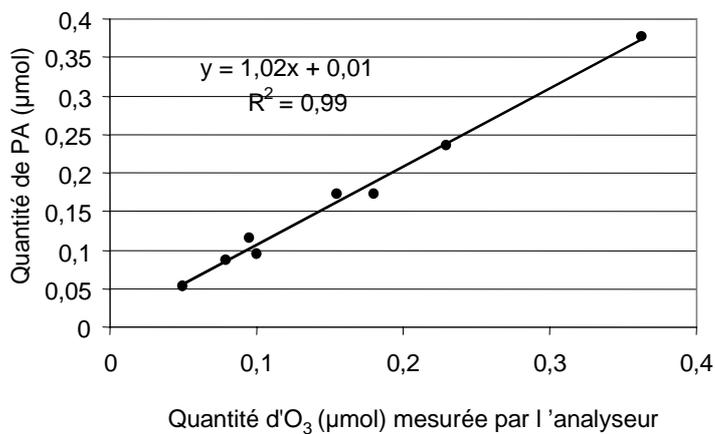
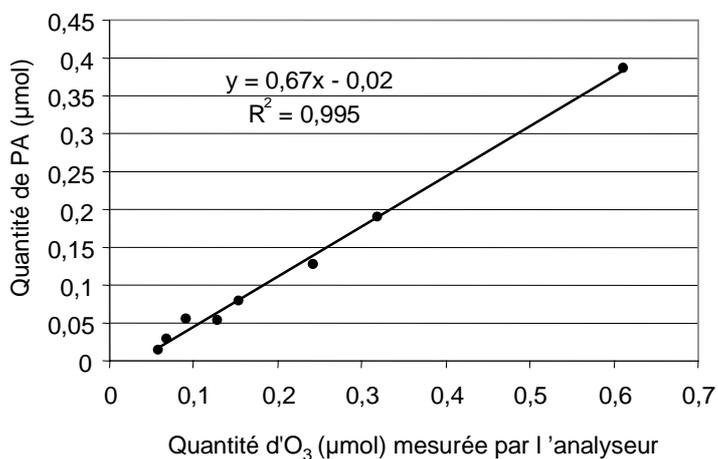


Figure 8 : Montage utilisé pour les tests de rendement de réaction.

Rendement de réaction pour les cartouches préparées à l'EMD et analysées en colorimétrie



Rendement de réaction pour les cartouches préparées par Radiello et analysées en colorimétrie



Rendement de réaction pour les cartouches préparées à l'EMD et analysées en HPLC

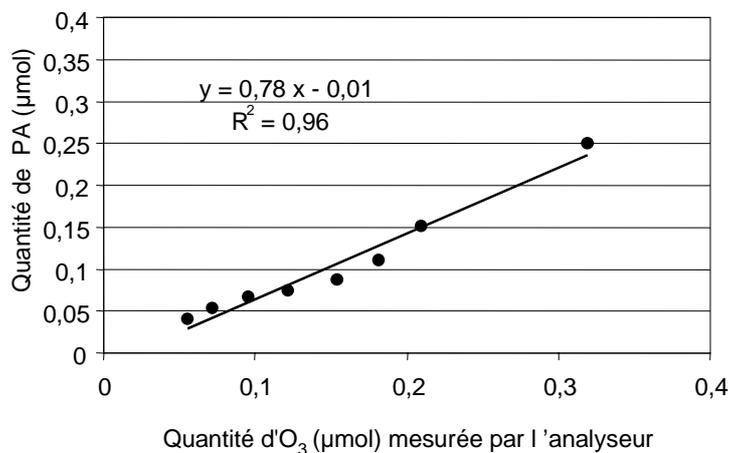


Figure 9 : Résultats des tests de rendement de réaction.

5 Tests en chambre d'exposition

Ces tests sont réalisés pour déterminer le débit d'échantillonnage des différentes méthodes pour des expositions de 8 heures. Des essais concernant l'influence de la température ont également été menés. Une chambre d'exposition permettant de contrôler la température, la vitesse du vent, l'humidité relative et la concentration en ozone (cf. Figure 10), déjà présentée dans des études antérieures (Garcia-Fouqué, 1998 ; Plaisance, Piechocki et al., 2001), a été utilisée pour ces essais.

5.1 Evaluation du débit d'échantillonnage pour les expositions de 8 heures

Le débit d'échantillonnage sur 8 heures d'exposition a été estimé conformément au projet de norme européenne prEn 13528 concernant l'échantillonnage passif.

Les conditions d'exposition sont les suivantes :

- ✓ Température : 20°C,
- ✓ Humidité relative : 50%,
- ✓ Concentration en ozone : environ $100 \mu\text{g.m}^{-3}$ mesurée en continu à l'aide d'un analyseur d'ozone. Cette concentration a été choisie en fonction des tests déjà réalisés par Detimmerman, Gerboles et al. (2000) sur des cartouches Radiello,
- ✓ Vitesse de vent : environ $0,5 \text{ m.s}^{-1}$,
- ✓ Durée d'exposition : 8 heures.

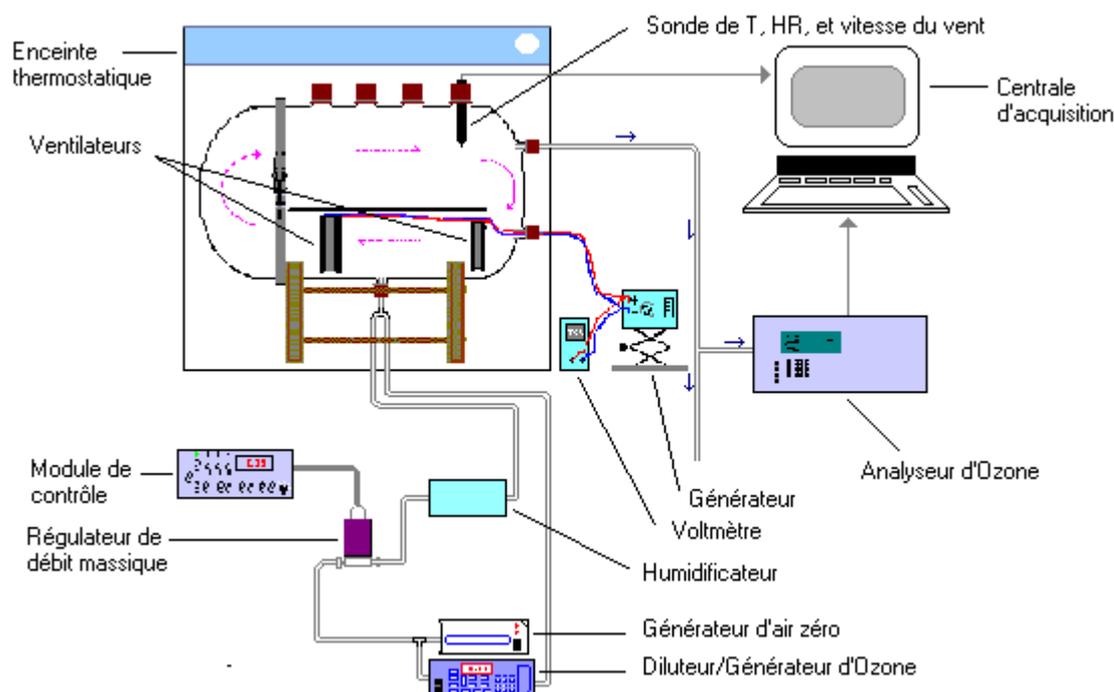


Figure 10 : Schéma de la chambre d'exposition.

Les cartouches préparées à l'EMD et exposées en chambre d'exposition ont été analysées en HPLC et en colorimétrie afin de déterminer un débit d'échantillonnage pour les deux méthodes d'analyse. Les cartouches fournies par Radiello ont seulement fait l'objet d'une analyse colorimétrique.

Les débits d'échantillonnage ont été calculés d'après la formule suivante déduite de la relation (5)

$$D_{\text{éch}} = \frac{48}{107} \times \frac{1}{R} \times \frac{m_{\text{PA}} - m_{\text{PA,b}}}{C_{\text{O}_3} \times t} \times 10^6 \quad (8)$$

avec $D_{\text{éch}}$ le débit d'échantillonnage ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$),
 48 la masse molaire de l'ozone ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$),
 107 la masse molaire de la PA ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$),
 R le rendement de la réaction,
 m_{PA} la masse de PA sur la cartouche (μg),
 $m_{\text{PA,b}}$ la masse de PA sur les cartouches non exposées (μg),
 C_{O_3} la concentration en ozone ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$),
 et t la durée de l'exposition (min).

Le Tableau 3 représente les résultats obtenus. Les rendements de réaction utilisés pour le calcul des débits d'échantillonnage sont de 0,67 pour les cartouches fournies par Radiello, de 1 pour les cartouches préparées à l'EMD et analysées en colorimétrie et de 0,78 pour les cartouches préparées à l'EMD et analysées en HPLC (cf. § 4).

Le débit d'échantillonnage (analyse colorimétrique) des cartouches fournies par Radiello ($102,9 \pm 6,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) est proche du débit d'échantillonnage évalué par Detimmerman, Gerboles et al. (2000) pour des expositions de 8 heures à $100 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ($89,95 \pm 5,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ en utilisant un rendement de réaction égal à 0,67).

Le débit d'échantillonnage des cartouches préparées à l'EMD est supérieur à celui des cartouches fournies par Radiello d'environ 35%. Cette différence est surprenante étant donné que les cartouches et les corps diffusifs utilisés sont les mêmes et que les gels de silice présentent la même granulométrie. Les débits d'échantillonnage des cartouches préparées à l'EMD ne sont, par contre, pas significativement différents selon la technique analytique utilisée.

Tableau 3 : Débits d'échantillonnage ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) mesurés en chambre d'exposition et écarts-type correspondants ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$). Les résultats de Detimmerman, Gerboles et al. (2000) sont indiqués pour un rendement de réaction de 0,67.

	Type d'analyse					
	HPLC			Colorimétrie		
	$D_{\text{éch}}$	Ecart-type	n	$D_{\text{éch}}$	Ecart-type	n
Radiello évalué sur 8 heures d'exposition par Detimmerman, Gerboles et al. (2000)				89,85	5,67	10
Radiello				102,93	6,69	12
EMD	141,34	6,08	12	139,14	5,21	12

5.2 Evaluation de l'effet de la température sur les échantillonneurs munis de cartouches préparées à l'EMD

L'effet de la température n'a été évalué que pour les échantillonneurs Radiello dotés de la cartouche préparée à l'EMD. En effet, des tests de température réalisés par Detimmerman, Gerboles et al. (2000) sur les échantillonneurs Radiello munis de la cartouche préparée par La Fondazione Salvatore Maugeri ont démontré que l'effet de la température était significatif mais relativement faible (augmentation de 0,32% par °C). Il nous a donc paru inutile de refaire ces tests.

Les essais sur les échantillonneurs munis de cartouches préparées à l'EMD ont été réalisés dans les conditions suivantes :

- ✓ Température : 20°C, 30°C et 35°C,
- ✓ Humidité relative : 50%,
- ✓ Concentration en ozone : environ 100 µg.m⁻³,
- ✓ Vitesse de vent : environ 0,5 m.s⁻¹,
- ✓ Durée d'exposition : 8 heures.

Les cartouches ont été analysées par colorimétrie.

Un effet significatif de la température a été mis en évidence (cf. Figure 11). Néanmoins, la diminution linéaire du débit d'échantillonnage avec l'augmentation de la température (0,99% par degré Celsius) peut être considérée comme modérée au regard des résultats obtenus avec d'autres échantillonneurs (Garcia-Fouqué, 1998 ; Plaisance, Piechocki et al., 2001).

Cependant, les concentrations obtenues avec le tube Radiello équipé de la cartouche préparée à l'EMD devraient être corrigées en fonction de la température ambiante chaque fois que cela est possible.

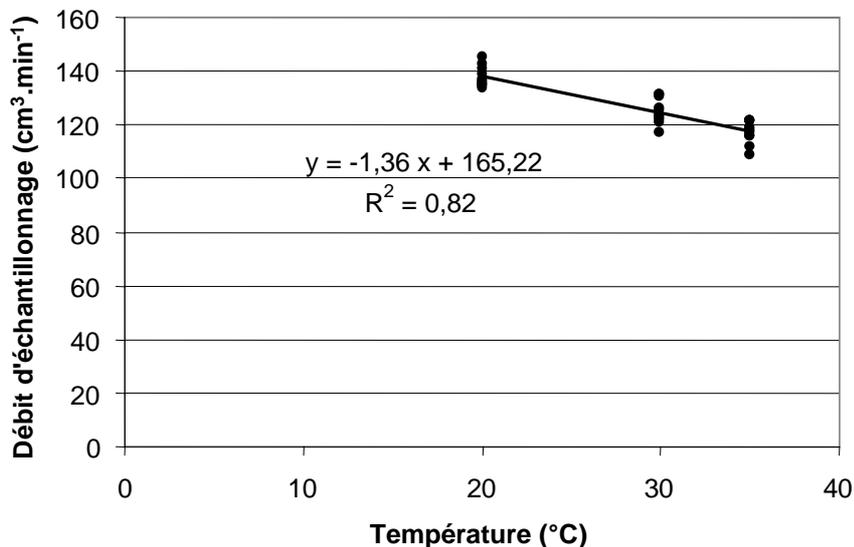


Figure 11 : Evolution du débit d'échantillonnage en fonction de la température.

5.3 Evaluation de la répétabilité et de la limite de détection

Pour compléter les tests en laboratoire, des comparaisons ont été réalisées entre les mesures des différents échantillonneurs. Ces essais ont permis d'évaluer la répétabilité des mesures pour des expositions de 8 heures ainsi que la limite de détection des méthodes testées. Les échantillonneurs ont été placés par lots de six dans des boîtes de protection et exposés en extérieur. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 4. La limite de détection a été évaluée en calculant la concentration en ozone correspondant au triple de l'écart-type de la masse de PA présente sur 10 cartouches non exposées. La répétabilité a été estimée par le coefficient de variation de la mesure réalisée par les six échantillonneurs.

Tableau 4 : Evaluation de la répétabilité et de la limite de détection des échantillonneurs.

	Analyse par colorimétrie		Analyse par HPLC
	Cartouches fournies par Radiello	Cartouches préparées à l'EMD	Cartouches préparées à l'EMD
Répétabilité moyenne pour des expositions de 8 heures (%) (min-max) (8 essais)	5,0 (1-7)	3,1 (2-5)	6,5 (3-10)
Moyenne des blancs (μg)	1,6	3,0	1,7
Limite de détection de la méthode ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	13	13	14

La répétabilité des tubes analysés par HPLC est légèrement supérieure aux autres, confirmant les performances analytiques indiquées en 3.3. Les blancs correspondant aux cartouches préparées à l'EMD analysées par colorimétrie sont deux fois plus élevés que lorsque ces cartouches sont analysées par HPLC. Cette différence renforce l'hypothèse de l'interférence colorimétrique due à la couleur jaune-orangée de notre gel de silice imprégné. La limite de détection des échantillonneurs sur 8 heures d'exposition est d'environ $14 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

6 Campagne de mesure

Une campagne d'intercomparaison sur le terrain a été mise en place avec la collaboration de plusieurs AASQA. Cette campagne avait principalement pour but de comparer les réponses des échantillonneurs avec les mesures des analyseurs automatiques dans des conditions réelles.

6.1 Présentation de la campagne

Les AASQA participant à l'étude ont bien sûr été choisies sur la base du volontariat. Néanmoins, nous avons présélectionné certains réseaux pour obtenir des conditions météorologiques différentes.

Nous avons retenu la participation de l'AREMASSE (Avesnes-sur-Helpes-Douai-Valenciennes-Cambrai), de l'ASPA (Alsace), d'AIRFOBEP (étang de Berre et Ouest des Bouches-du Rhône) et d'AIR-LR (Languedoc-Roussillon).

Les stations de mesure (une par réseau) retenues sont équipées d'un analyseur en continu d'ozone et d'une sonde de mesure de la température. Ces stations sont répertoriées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Nom et typologie des stations de mesures choisies pour la campagne d'intercomparaison.

	ASQAA			
	AIRFOBEP	AIR LR	AREMASSE	ASPA
Nom de la station	Notre Dame des Marins	Lattes	Theuriet	Strasbourg Ouest
Typologie de la station	urbaine de fond	périurbaine	urbaine de fond	périurbaine

Les expositions de 8 heures ont constitué l'essentiel de la campagne. Trois types de cartouches ont été utilisés :

- ✓ des cartouches préparées à l'EMD destinées à l'analyse colorimétrique,
- ✓ des cartouches fournies par Radiello également destinées à la colorimétrie,
- ✓ et des cartouches préparées à l'EMD destinées à l'analyse par HPLC.

Pour ces expositions de 8 heures, nous souhaitons obtenir une large gamme de concentrations en ozone et les mesures de répétabilité avaient déjà été réalisées au cours de tests préliminaires sur les échantillonneurs (cf. 5.3). Un seul échantillonneur de chaque sorte a donc été placé sur chaque site de mesure par exposition. Les échantillonneurs étaient positionnés à proximité de la tête de prélèvement des analyseurs dans des boîtes de protection Radiello.

Quelques tests sur 7 jours ont été demandés par le groupe de travail « Echantillonnage Passif ». Ces tests ont été réalisés avec trois types d'échantillonneurs :

- ✓ des tubes Radiello munis de cartouches fournies par Radiello et destinés à l'analyse par colorimétrie,
- ✓ des tubes Radiello munis de cartouches préparées à l'EMD et destinés à l'analyse par HPLC,
- ✓ et des tubes Passam, fournis et analysés par Passam.

Les échantillonneurs ont cette fois été placés par lots de six en vue de déterminer la répétabilité dans des boîtes de protection fournies par La Fondazione Salvatore Maugeri pour les échantillonneurs à symétrie radiale, et dans des boîtes grises spécifiques à la mesure de l'ozone fournies par Passam pour les tubes Passam.

Les blancs ozone étant, comme nous l'avons vu précédemment, sensibles à la lumière et à la chaleur, n'ont pas été placés sur le terrain (blancs laboratoire) mais ont été envoyés à chaque réseau indistinctement des autres cartouches et conservés à 4°C.

6.2 Résultats

La campagne de mesure a bénéficié de conditions particulièrement favorables puisque les mesures se sont étalées du 28/07/03 au 16/09/03. Cette période comprend l'épisode caniculaire qui a touché l'Europe et plus particulièrement la France durant l'été 2003.

La gamme des concentrations en ozone relevées par les analyseurs durant la période d'étude est donc très étendue (de 43 à 188 $\mu\text{g.m}^{-3}$ en moyenne sur 8 heures).

6.2.1 Expositions de 8 heures

Les concentrations en ozone mesurées par les échantillonneurs ont été calculées d'après la formule (5) en utilisant les débits d'échantillonnage indiqués dans le Tableau 3 et les rendements de réactions indiqués en 4. Deux débits d'échantillonnage ont été utilisés pour le calcul des concentrations issues des échantillonneurs munis de cartouches fournies par Radiello : le débit d'échantillonnage proposé par La Fondazione Salvatore Maugeri noté FSM et celui que nous avons déterminé en chambre d'exposition noté EMD.

Vingt pour cent des résultats ont été éliminés. Il s'agissait de résultats biaisés à cause d'un défaut de mesure de l'analyseur au moment de l'exposition, de problèmes survenus lors de l'analyse, ou encore de cartouches signalées comme placées à l'envers dans le corps diffusif (ce qui induit une sous-estimation importante de la concentration mesurée). La Figure 12 représente les droites de régression obtenues avec les différents types d'échantillonneurs. Pour les échantillonneurs munis de cartouches préparées à l'EMD, deux types de courbes sont présentées : sans ou avec correction du débit d'échantillonnage en fonction de la température.

Le coefficient de corrélation est dans tous les cas amélioré lorsque cette correction est réalisée. De plus, l'écart de la droite obtenue par rapport à la bissectrice est diminué. La correction des valeurs des échantillonneurs dotés de cartouches préparées à l'EMD en fonction de la température améliore donc la précision et la justesse des résultats.

On constate sur la Figure 12 que certains points se situent de manière évidente en dehors des courbes. Il s'agit de sous-estimations. On peut suspecter une mauvaise mise en place non signalée des cartouches concernées (cartouches placées à l'envers dans le corps diffusif). Ces points, au nombre de six sur l'ensemble de la campagne, ont été invalidés conduisant à de nouvelles droites de régression présentées en Figure 13. En ce qui concerne les cartouches préparées à l'EMD, seules les données corrigées en fonction de la température ont été conservées sur cette Figure 13.

Le coefficient de corrélation au carré obtenu avec les échantillonneurs munis de cartouches fournies par Radiello ($R^2=0,90$) est excellent (supérieur à ceux déterminés par Detimmerman, Geboles et al., 2000 : $R^2= 0,83$ et par Paolozzi, 2000 : $R^2= 0,86$). Cependant, l'utilisation du débit d'échantillonnage spécifié par le constructeur (initialement indiqué pour une exposition de 7 jours) provoque une surestimation des teneurs réelles (coefficient directeur de la droite forcée à zéro : $1,18 \pm 0,03$). Par contre, l'utilisation du débit d'échantillonnage que nous avons déterminé en chambre d'exposition conduit plutôt à une sous-estimation (coefficient directeur de la droite forcée à zéro : $0,84 \pm 0,03$).

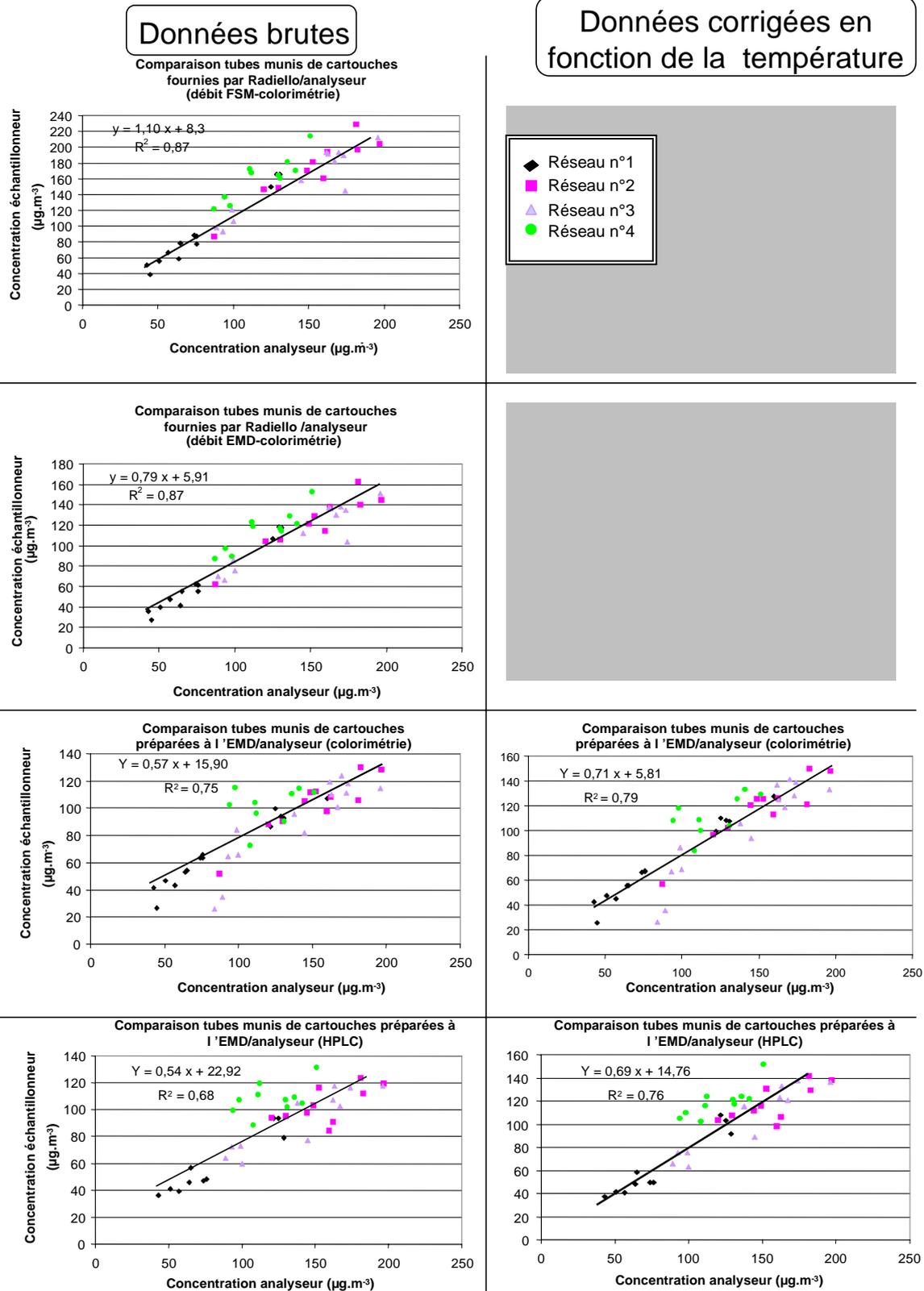


Figure 12 : Droites de corrélation obtenues pour les expositions de 8 heures.

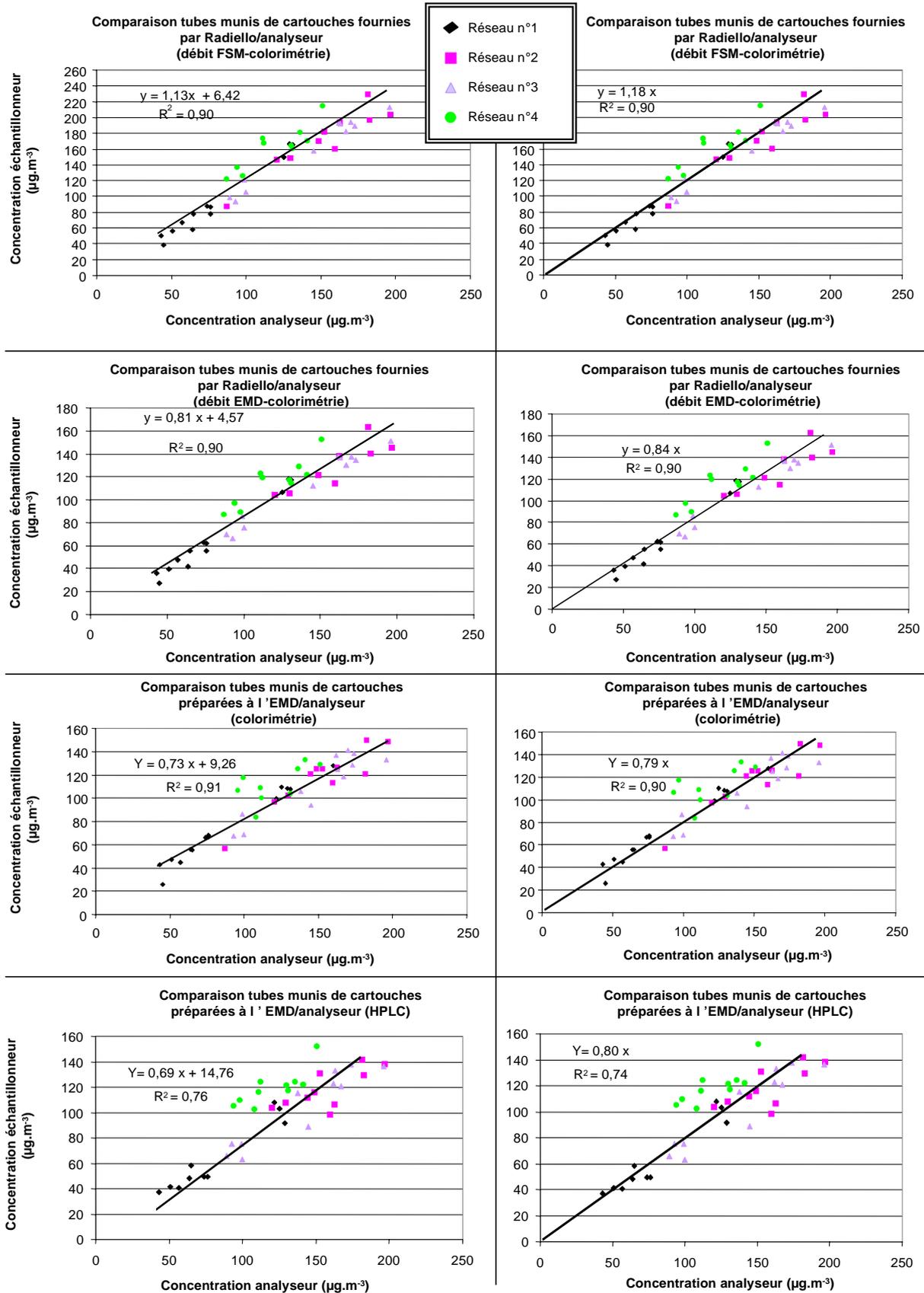


Figure 13 : Droites de corrélation obtenues pour les expositions de 8 heures. Les points suspects ont été éliminés. Les courbes situées sur la droite sont forcées à zéro.

Le débit d'échantillonnage réel peut donc être estimé de la manière suivante :

$$D_{\text{éch,terrain}}^{\text{radiello}} = p \times D_{\text{éch,chambre}}^{\text{radiello}} \quad (9)$$

avec $D_{\text{éch,terrain}}^{\text{radiello}}$ le débit d'échantillonnage des échantillonneurs munis de cartouches fournies par Radiello calculé d'après les tests sur le terrain ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$),
 p le coefficient directeur de la droite de corrélation forcée à zéro,
 et $D_{\text{éch,chambre}}^{\text{radiello}}$ le débit d'échantillonnage des échantillonneurs munis de cartouches fournies par Radiello évalué en chambre d'exposition ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$).

Donc $D_{\text{éch,terrain}}^{\text{radiello}} = 0,84 \times 102,93 = 86,46 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ avec un rendement de réaction de 0,67. Ce débit d'échantillonnage est très proche de celui évalué par Detimmerman, Gerboles et al. (2000) sur des expositions de 8 heures ($89,85 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ en utilisant un rendement de réaction de 0,67).

De même, les concentrations mesurées avec des tubes équipés de cartouches préparées à l'EMD semblent sous-estimées lorsque les débits d'échantillonnage déterminés en chambre d'exposition sont utilisés. Une réestimation de ces débits d'échantillonnage donnerait :

$$D_{\text{éch,terrain}}^{\text{EMD,Colorimétrie}} = 0,79 \times 139,14 = 109,92 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1} \text{ et}$$

$$D_{\text{éch,terrain}}^{\text{EMD,HPLC}} = 0,80 \times 141,34 = 113,07 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$$

Cette surestimation systématique d'environ 20% des débits d'échantillonnage déterminés d'après les tests en laboratoire pourrait provenir des essais réalisés en chambre d'exposition. En effet, la durée nécessaire à la passivation de la chambre d'exposition après son ouverture pour placer les échantillonneurs peut être significative pour des expositions de courte durée. Pendant cette phase de passivation, la concentration en ozone mesurée en aval de la chambre d'exposition par l'analyseur ne correspond pas à la teneur à laquelle sont effectivement exposés les échantillonneurs.

Les résultats obtenus en HPLC présentent une dispersion plus importante que ceux issus de la colorimétrie. Cette différence ne peut être due qu'à la méthode analytique car les cartouches EMD ont été choisies au hasard pour être analysées par l'une ou l'autre des deux méthodes. De plus, la méthode d'analyse par HPLC est plus difficile à mettre en œuvre et nécessite un matériel coûteux. Elle possède, cependant, une limite de détection beaucoup plus faible que la méthode colorimétrique mais les tests sur le terrain ont prouvé que l'on pouvait aisément mesurer des concentrations de $40 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ sur 8 heures en colorimétrie. L'utilisation de l'HPLC présente donc un intérêt limité dans le cadre d'une campagne estivale de mesure de l'ozone sur 8 heures d'exposition.

L'utilisation de tubes Radiello munis de cartouches préparées par la Fondazione Salvatore Maugeri et analysées par colorimétrie fournit, en conclusion, d'excellents résultats. Ces tubes peuvent être utilisés par les AASQA dans le cadre d'expositions de 8 heures, à condition d'utiliser la formule suivante pour déterminer la concentration en ozone :

$$C_{O_3} = \frac{48}{107} \times \frac{1}{0,67} \times \frac{m_{PA} - m_{PA,b}}{89,85 \times t} \times 10^6 \quad (10)$$

avec C_{O_3} la concentration en ozone ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),
 m_{PA} la masse de PA sur la cartouche (μg),
 $m_{PA,b}$ la masse de PA sur les cartouches non exposées (μg),
 et t la durée de l'exposition (min).

La Figure 14 représente la droite de corrélation obtenue en appliquant cette formule aux résultats des tubes munis de cartouches fournies par Radiello et exposés durant la campagne.

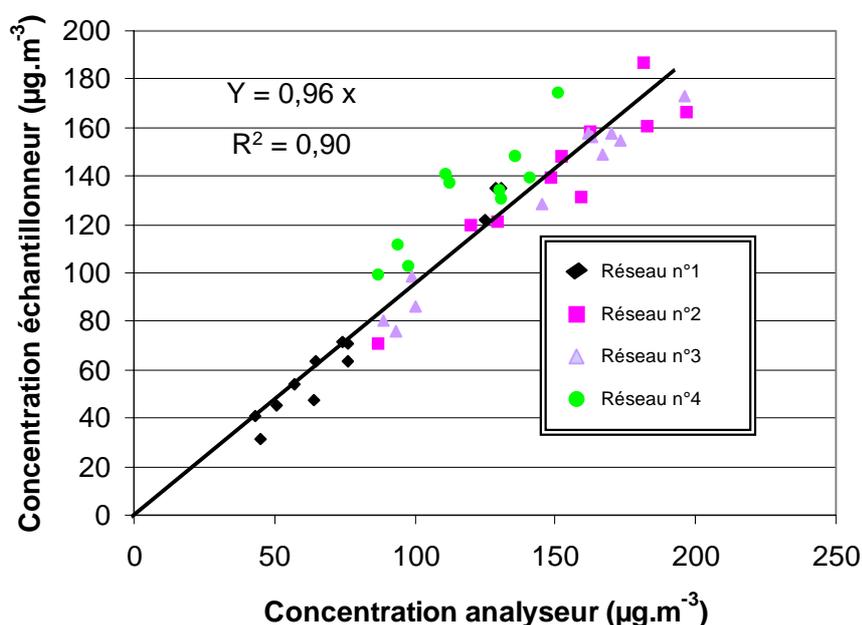


Figure 14 : Application de la formule (10) aux résultats des tubes munis de cartouches fournies par Radiello et exposés 8 heures sur le terrain.

6.2.2 Expositions de 7 jours

Vingt cinq pour cent des résultats ont été éliminés à cause d'un mauvais placement des cartouches dans les corps diffusifs pour les tubes Radiello (tubes signalés par le réseau correspondant).

Les réponses des tubes munis de cartouches fournies par Radiello sont toujours en bonne adéquation avec les mesures des analyseurs. Cependant, le coefficient de corrélation ($R^2=0,87$) est légèrement inférieur à celui obtenu pour les expositions de 8 heures. L'utilisation du débit d'échantillonnage calculé en chambre d'exposition entraîne une légère sous-estimation des teneurs en ozone (environ 10%). Par contre, on constate une surestimation de 30% si l'on utilise le débit d'échantillonnage préconisé par la Fondazione Salvatore Maugeri (cf. Figure 15). Ces résultats sont en accord avec une étude menée par Air des Pays de Loire (Paolozzi, 2000). L'auteur avait conclu à une surestimation des tubes Radiello sur

des périodes de 7 jours lorsque la concentration est calculée avec le débit d'échantillonnage fourni par le constructeur. La répétabilité des tubes munis de cartouches préparées par Radiello obtenue en moyennant les coefficients de variation des six groupes de six échantillonneurs est excellente : 4,0%.

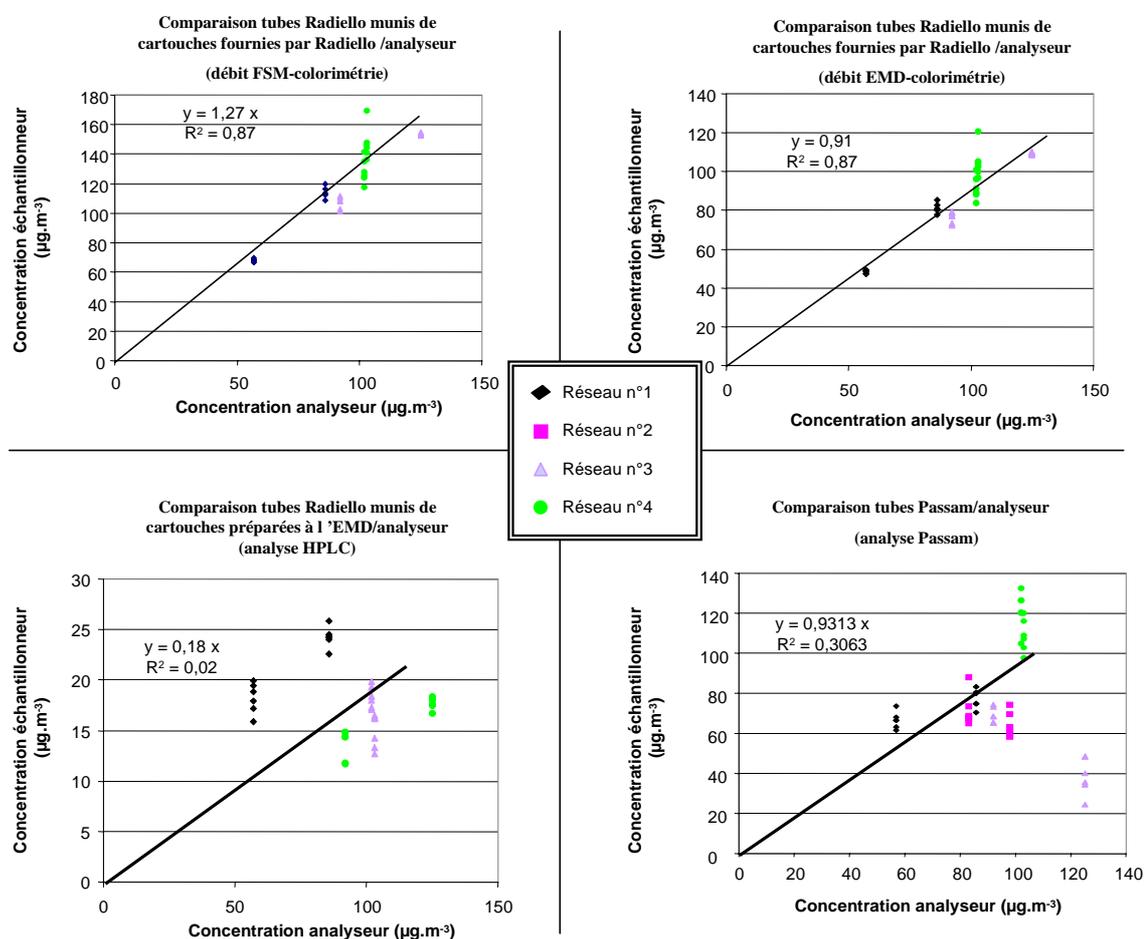


Figure 15 : Corrélations obtenues pour les expositions de 7 jours.

Les résultats des tubes dotés de cartouches préparées à l'EMD présentés en Figure 15 ont été corrigés en fonction de la température. Les concentrations en ozone obtenues sont fortement sous-estimées. La répétabilité sur les mesures reste correcte étant donné que les analyses ont été réalisées en HPLC : 7,3% (moyenne des coefficients de variation des six expositions de six échantillonneurs). Bien que la durée minimale d'exposition recommandée pour les tubes Passam soit d'une semaine, leurs résultats sont décevants (cf. figure 15). La répétabilité moyenne est, de plus, assez élevée : 9,9% (moyenne des coefficients de variation des six expositions de six échantillonneurs).

Cette mauvaise adéquation pour les tubes Radiello munis de cartouches préparées à l'EMD et pour les tubes Passam semble due à un problème de conservation des échantillons, bien que les blancs restent satisfaisants. En effet, l'acide acétique présent dans la solution d'imprégnation peut s'évaporer au cours de longues expositions à des températures élevées.

7 Incertitude de mesure sur le terrain

Les incertitudes de mesure ont été déterminées pour chaque type d'échantillonneur à partir des comparaisons réalisées entre les tubes et les analyseurs sur le terrain. La méthode utilisée pour calculer l'incertitude est celle indiquée dans la norme ISO 13752 : « Détermination de l'incertitude de mesure sur le terrain en prenant une seconde méthode comme référence ».

Au vu des résultats obtenus avec les tubes Passam et avec les cartouches préparées à l'EMD et compte tenu du faible nombre de couples de mesures (36 couples pour 6 expositions) dont nous disposons pour les expositions d'une semaine, seuls les résultats des expositions de huit heures ont fait l'objet d'un calcul d'incertitude.

Pour réaliser le calcul de l'incertitude élargie, nous avons corrigé les données des échantillonneurs avec les débits d'échantillonnage indiqués dans le paragraphe 6.2.1, de manière à ce que la pente de la droite de régression entre les mesures des échantillonneurs et les mesures des analyseurs soit ramenée à 1.

En ce qui concerne les échantillonneurs munis de cartouches préparées à l'EMD, les données ont de plus été corrigées en fonction de la température. L'incertitude sur la correction du débit d'échantillonnage par la température ($U=12\%$) a donc été prise en compte dans ce cas. Cette incertitude sur la correction des valeurs a été calculée d'après l'intervalle de confiance associé à la pente de la droite (Tomassone, Audrain et al., 1992).

Les résultats obtenus suivant les différentes méthodes d'échantillonnage utilisées sont présentés en Figure 16.

L'incertitude moyenne obtenue avec les échantillonneurs munis d'une cartouche préparée à l'EMD et analysés en colorimétrie est supérieure d'environ 5% à celle des échantillonneurs utilisés avec les cartouches Radiello.

Cette différence est principalement due à l'ajout de l'incertitude de la correction par la température pour les échantillonneurs EMD. En effet, l'incertitude globale moyenne des tubes munis d'une cartouche préparée à l'EMD serait équivalente à celle des tubes dotés de cartouches Radiello si l'on omettait d'ajouter ce terme dans le calcul de l'incertitude.

L'incertitude sur les tubes utilisés avec une cartouche EMD et analysés par HPLC est supérieure à celle des mêmes tubes analysés par colorimétrie (+ 5% en moyenne). Cette incertitude élevée pour l'analyse HPLC découle du coefficient de corrélation médiocre que nous avons obtenu pour la comparaison sur le terrain avec cette méthode analytique.

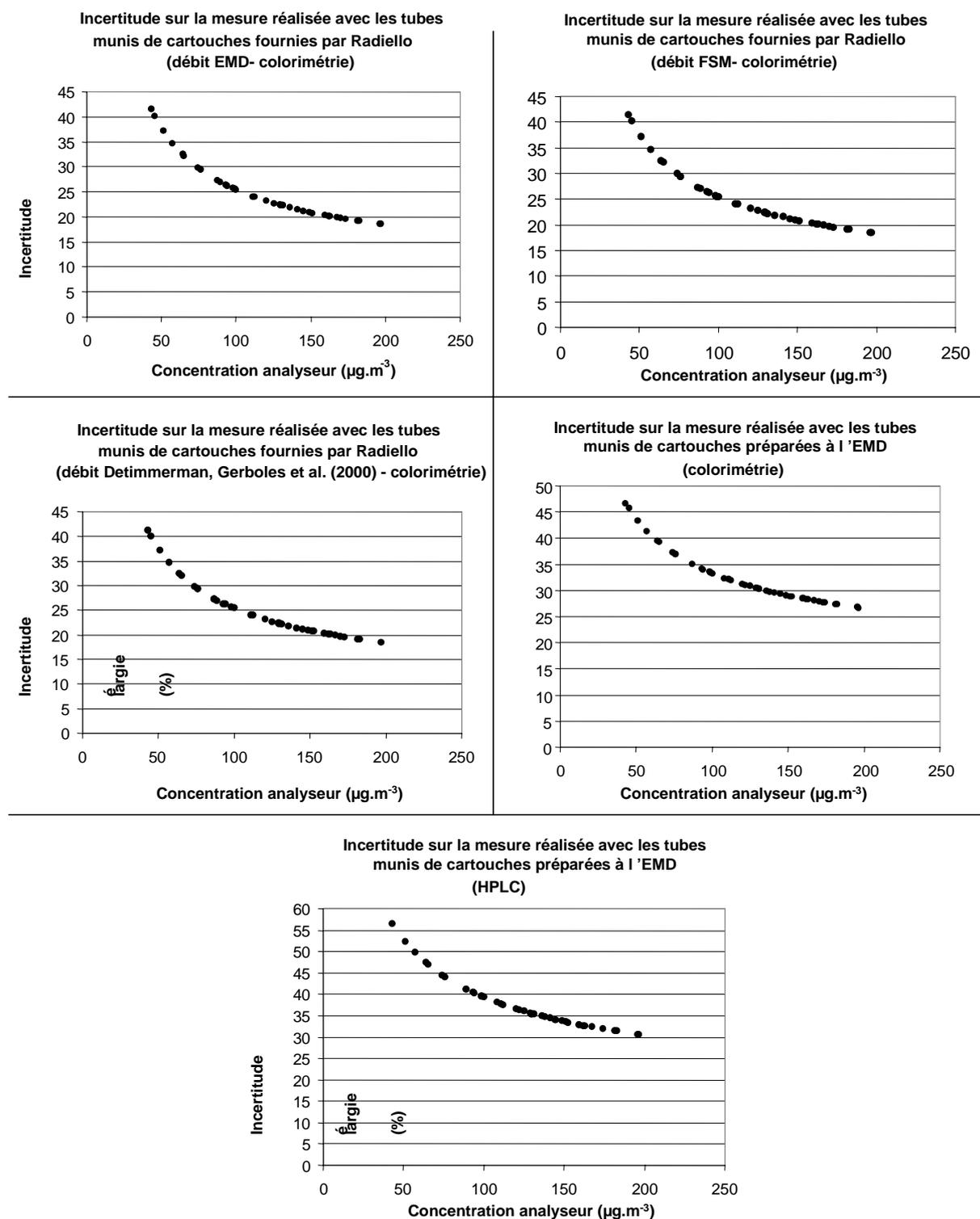


Figure 16 : Incertitudes de mesure pour les expositions de 8 heures.

8 Conclusion

Les tubes Radiello ozone possèdent une des capacités d'échantillonnage les plus élevées. Ils sont largement utilisés par les AASQA dans le cadre de campagnes de mesures pour des temps d'exposition d'une semaine.

Ces travaux ont permis de mettre au point une solution d'imprégnation du gel de silice contenu dans les cartouches. Cette solution d'imprégnation pourrait être utilisée par les AASQA pour préparer des cartouches destinées aux tubes Radiello pour des expositions de 8 heures.

Deux techniques d'analyse (colorimétrie et Chromatographie Liquide Haute Performance) ont également fait l'objet d'essais comparatifs. Il en ressort que l'HPLC possède une limite de détection plus faible que la colorimétrie mais une moins bonne répétabilité.

Le rendement de la réaction globale de dosage de l'ozone fait l'objet de débats. Il a été étudié et a permis d'aboutir à un coefficient de 0,67 pour les cartouches fournies par Radiello analysées en colorimétrie. Les cartouches préparées avec la solution d'imprégnation EMD et analysées par colorimétrie conduisent à un rendement de réaction égal à 1.

Des tests en chambre d'exposition ont ensuite permis de déterminer le débit d'échantillonnage des tubes dotés de cartouches Radiello et des tubes munis de cartouches préparées à l'EMD pour des expositions de 8 heures. Ces débits sont, en tenant compte des rendements de réaction rappelés ci-dessus, de $102,93 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ pour les échantillonneurs Radiello et de $139,14 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ pour les échantillonneurs préparés à l'EMD (analyse colorimétrique).

Une diminution linéaire modérée du débit d'échantillonnage avec l'augmentation de la température a été révélée pour les échantillonneurs EMD. Cet effet de la température sur le débit d'échantillonnage (moins de 1% par degré Celsius) peut être considéré comme faible au regard des résultats obtenus pour d'autres échantillonneurs passifs.

La deuxième partie de ces travaux consistait en une campagne d'intercomparaison de différentes méthodes passives sur le terrain. Des échantillonneurs Radiello analysés en colorimétrie et des échantillonneurs préparés à l'EMD destinés à la colorimétrie et à l'HPLC ont été exposés en parallèle avec des analyseurs automatiques pour des durées de 8 heures. Quelques tests ont également été réalisés sur des expositions d'une semaine. Ils concernaient des échantillonneurs Radiello analysés en colorimétrie, des échantillonneurs EMD analysés par HPLC et des tubes de Palmes préparés et analysés par Passam.

Cette campagne d'intercomparaison démontre que les expositions de 8 heures sont parfaitement réalisables avec les échantillonneurs Radiello comme avec les échantillonneurs préparés à l'EMD. Les résultats des tubes contenant des cartouches préparées à l'EMD doivent cependant systématiquement être corrigés en fonction de la température.

Les incertitudes élargies associées aux mesures réalisées avec les échantillonneurs Radiello et EMD analysés en colorimétrie se situent respectivement à 23% et 28% pour une concentration en ozone de $120 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

Les résultats des expositions d'une semaine sont plus mitigés : les échantillonneurs Radiello sont en accord avec les valeurs des analyseurs. Les tubes munis de cartouches EMD ne doivent pas être utilisés dans le cadre d'expositions d'une semaine et les tubes préparés par Passam n'ont pas donné de résultats satisfaisants. Une diminution importante du débit d'échantillonnage de ces deux

types de capteurs semble se produire pour de longues expositions à des températures élevées et pourrait être imputable à une évaporation de l'acide acétique présent dans la solution d'imprégnation. Il faut néanmoins garder à l'esprit que l'été 2003 a connu des conditions exceptionnelles tant au niveau des concentrations en ozone enregistrées qu'en ce qui concerne les températures ambiantes.

Au vu de ces résultats, il serait souhaitable de trouver un substitut adéquat à l'acide acétique glacial ou de mettre au point une autre solution d'imprégnation destinée aux expositions d'une semaine. De plus, la coloration résiduelle jaune-orangée du gel de silice imprégné préparé à l'EMD provoque une interférence en colorimétrie qui diminue la sensibilité de la méthode par rapport à celle des Radiello et augmente la valeur des blancs. L'élimination de cette coloration pourrait donc rendre la méthode EMD plus performante.

La méthode d'analyse en HPLC mériterait une étude plus approfondie afin d'obtenir une meilleure répétabilité de mesure. Sa très faible limite de détection nous permettrait alors d'envisager des mesures sur des pas de temps très courts. La méthode proposée par l'EMD pourrait, dans ce cas, être appliquée à un échantillonnage actif de l'ozone sur cartouches dans le cadre d'une mesure « en temps réel ».

Enfin, il serait intéressant de réaliser des tests (détermination du débit d'échantillonnage et du rendement de réaction) sur des échantillonneurs munis de cartouches fournies par Radiello et analysées en HPLC.

Remerciements

Nous adressons nos remerciements à Mme FROMAGE-MARIETTE d'AIR LR, à M. DEVAUX d'AIRFOBEP, à MM. LECARPENTIER et GINGALI de l'AREMASSE ainsi qu'à M. GAROFALO de l'ASPA pour leur aimable collaboration à la campagne d'intercomparaison.

Références bibliographiques

ADEME, Communiqué de presse 29/10/03 : Premier bilan de la pollution atmosphérique de l'été 2003 en France : une situation sans précédent. Site internet : <http://www.ademe.fr/>

Detimmerman F., Gerboles M., Amantini L. et al., Validation of Radiello diffusive sampler for monitoring ozone in ambient air, rapport JRC n° EUR 19594 EN, 54 p. (2000).

Finlayson-Pitts B. et Pitts, J.N, Atmospheric chemistry : fundamental and experimental techniques, éditions John Wiley and Sons, 1098 p. (1986).

Fuhrer J. et Bungener P., Effects of air pollutants on plants. *Analisis*, Vol.27, pp. 355-360 (1999).

Garcia-Fouqué S., Etude de la mesure de l'ozone par tube à diffusion – Applications sur le terrain, Thèse de Doctorat, Université de Compiègne, 313 p. (1998).

ISO 13752, Evaluation de l'incertitude de mesure d'une méthode de mesurage sur site en utilisant une seconde méthode comme référence (1998).

Journal Officiel des Communautés Européennes, Directive 2002/3/CE du Parlement Européen et du Conseil du 12 février 2002 relative à l'ozone dans l'air ambiant, 16 p. (2002).

Monteiro S. et Gaiffe V., Campagne régionale de mesure de l'ozone par la méthode des échantillonneurs passifs, rapport d'ATMOSF'AIR Bourgogne, 68 p. (2000).

Paolozzi S., Campagne de mesure de l'ozone sur le littoral Loire-Atlantique et Vendéen au moyen d'échantillonneurs passifs, rapport de stage de 4^{ème} année – Ecole des Mines de Douai, 57 p. (2000).

Plaisance H., Piechocki A., Tison E. et al., Etude des performances du tube à diffusion O₃ en chambre d'exposition, rapport Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air, n°2, convention n°43/2000, 121 p. (2001).

PrEn 13528, Qualité de l'air – échantillonneurs par diffusion pour la détermination des gaz et des vapeurs – prescriptions et méthodes d'essai. Projet de norme européenne (1999).

Rapport de l'Académie des Sciences, Ozone et propriétés oxydantes de la troposphère, éditions Lavoisier, 262 p. (1993).

Seinfeld J.H., et Pandis S.N., Atmospheric chemistry and physics : from air pollution to climate change, éditions John Wiley and Sons, 1326 p. (1998).

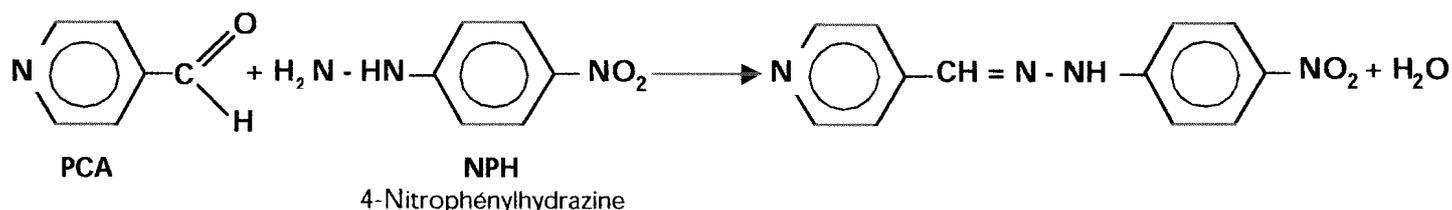
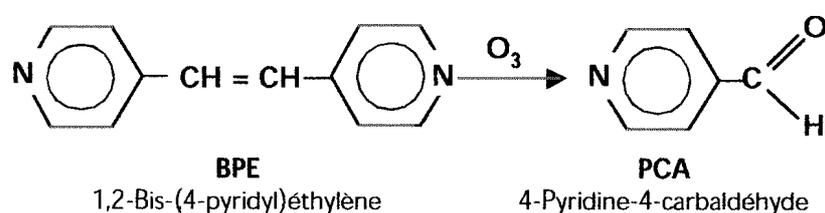
Tomassone S., Audrain S., Lesquoy-de-Turckheim E. et Millier C., La régression : nouveaux regards sur une ancienne méthode statistique, 2^{ème} éd., éditions Masson, 186 p. (1992).

ANNEXES

ANNEXE 1 : Protocole d'échantillonnage actif de l'ozone proposé par l'INRS

Principe

La méthode repose sur la réaction d'ozonolyse d'un alcène (BPE), qui après formation d'un composé intermédiaire (ozonide) par ouverture de la double liaison, conduit à la production d'un aldéhyde (PCA). Par réaction avec une hydrazine (NPH), le PCA forme une hydrazone analysable par chromatographie liquide haute performance.



 1/8	MÉTROPOL OZONE	Fiche 060 Mise à jour 5/09/01
--	--------------------------	---

PRÉLÈVEMENT

Échantillonneur

Cassette porte-filtre, diamètre 37 mm, contenant un filtre en fibre de quartz imprégné de BPE (cassette fermée).

Conditions usuelles d'utilisation

Comparaison à la VME : débit de 0,5 à 1 L/min.

Comparaison à la VLE : prélèvement de 15 minutes maximum à 1L/min.

Date de péremption des supports (avant prélèvement)

Les filtres doivent être utilisés dans un délai maximum de 5 jours après leur préparation.

Conservation

(cf. annexe 2)

Après le prélèvement, les filtres doivent être conservés à 4 °C et analysés dans un délai de 4 jours au maximum.

ANALYSE

Méthode

Chromatographie liquide haute performance avec détection U.V.

Désorption

La désorption des filtres est effectuée dans 5 mL d'une solution de NPH dans l'acétonitrile.

Colonne HPLC

Colonne analytique remplie de phase silice greffée C18 .

Éluant

Mélange acétonitrile/eau (30/70 v/v) additionné d'acide phosphorique (1 ‰).

Débit de l'éluant

1 mL/min.

Volume injecté

20 µL.

Étalonnage

Externe avec des étalons dérivés de PCA (cf. annexe 1).

MATÉRIEL DE PRÉLÈVEMENT

- Pompe de prélèvement individuel capable d'assurer un débit régulé de 0,5 à 1 L/min ($\pm 5\%$).
- Cassette en plastique de diamètre 37 mm.
- Filtre en fibre de quartz de diamètre 37 mm, imprégné de BPE.
- Débitmètre à gamme de débit 0,5 à 1,5 L/min.
- Tuyau souple de connexion pompe-échantillonneur.

MATÉRIEL ANALYTIQUE

- Cuve à ultrasons.
- Flacons de désorption ambrés, à bouchage hermétique, de contenance 15 mL.
- Balance analytique (sensibilité 0,01 mg).
- Pincettes, spatule.
- Fioles jaugées de 100 mL.
- Seringues.
- Filtres-seringues en nylon (diamètre 4 mm) porosité 0,2 μm , à embout Luer.
- Sorbonne.
- Gants et lunettes de protection.
- Ensemble de chromatographie liquide haute performance comportant :
 - un système d'injection (vanne) et d'échantillonnage (boucle de 20 μL),
 - une pompe,
 - un détecteur U.V. à longueur d'onde variable,
 - une colonne analytique remplie de phase silice greffée C18 (5 μm),
 - une cartouche de garde remplie de phase silice greffée C18 (μm).

RÉACTIFS (qualité analytique)

- 1,2-Bis-(4-pyridyl)éthylène (98 %) = BPE.
- Pyridine-4-carbaldéhyde (97 %) = PCA.
- 4-Nitrophénylhydrazine (stabilisée avec au moins 10% d'eau) = NPH.
- Acétonitrile.
- Eau déionisée.
- Acide chlorhydrique (32 % minimum) .
- Acide phosphorique (85 %).
- Acide acétique (100 %).
- Glycérol.

PRÉCAUTIONS PARTICULIÈRES

L'acétonitrile est toxique par inhalation, ingestion et contact cutané. Il est donc recommandé de travailler sous une sorbonne et avec des gants. La manipulation de l'aldéhyde devra s'effectuer également sous une sorbonne.

 3/8	MÉTROPOL OZONE	Fiche 060 Mise à jour 01/01/01
--	--------------------------	--

PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONNEURS

PRÉPARATION DES FILTRES IMPRÉGNÉS

- Préparer la solution d'imprégnation des filtres :
 - peser 2 g de BPE,
 - les transvaser dans une fiole jaugée de 100 mL,
 - ajouter 2,5 mL d'acide acétique, 30 mL de glycérol (pour rendre les filtres moins cassants) et compléter à 100 mL avec de l'eau déionisée.
- Imprégner les filtres :
 - déposer à la pipette, de façon aussi homogène que possible, 500 µL de la solution d'imprégnation sur chaque filtre,
 - déposer les filtres sur les étages intermédiaires de cassettes,
 - les faire sécher à l'étuve à 50°C pendant une heure.

PRÉPARATION DES CASSETTES PORTE-FILTRE

Disposer les filtres imprégnés entre l'étage de base et l'étage intermédiaire et fermer la cassette à l'aide de l'étage supérieur.

TRAITEMENT DES ÉCHANTILLONS PRÉPARATION DES ÉTALONS

FILTRES IMPRÉGNÉS

Remarque

La solution de NPH dans l'acétonitrile doit être préparée extemporanément et protégée de la lumière.

Désorption

- Préparer une solution à 1 mg/mL de NPH dans l'acétonitrile.
- Transférer les filtres dans des flacons ambrés de 15 mL.
- Rajouter 5 mL de solution de NPH et 200 µL d'acide chlorhydrique concentré.
- Désorber aux ultra-sons pendant 45 minutes.
- Ajouter 5 mL d'eau acidifiée par de l'acide phosphorique (1 vol/1000 vol) et agiter pendant 10 secondes.
- Filtrer à l'aide des filtres-seringues avant injection.

Remarque

Traiter les témoins de la même façon.

 4/8	MÉTROPOL OZONE	Fiche 060 Mise à jour 01/01/01
--	--------------------------	--

Solutions étalons

L'étalonnage est réalisé par dérivation directe de l'aldéhyde PCA dans la solution de NPH, au sein de la matrice.

- Préparer une solution à 1 mg/mL de PCA dans l'acétonitrile.
- Déposer des volumes connus (10, 25, 50, 100 ou 250 μL) de solution de PCA sur des filtres imprégnés.
- Désorber les filtres selon la méthode décrite précédemment.

ANALYSE

CONDITIONS CHROMATOGRAPHIQUES

- Colonne chromatographique à phase silice greffée C18 – 5 μm (dimensions 25 cm x 4,6 mm de diamètre interne).
- Volume de la boucle d'injection calibrée : 20 μL .
- Éluant : mélange acétonitrile/eau (30/70 v/v) additionné d'acide phosphorique (1vol/1000 vol).
- Débit de l'éluant : 1 mL/min.
- Détection U.V. : longueur d'onde 410 nm.

Remarque

Il est recommandé d'installer une cartouche de garde (phase C18) en amont de la colonne, pour éviter les contaminations.

ÉTALONNAGE

- Injecter dans la colonne chromatographique une quantité aliquote de chaque solution étalon préparée. Trois solutions couvrant la plage des concentrations escomptées sont analysées.
- Tracer une courbe d'étalonnage en portant sur un graphique : en ordonnée, les hauteurs ou les aires des pics correspondant aux différents solutions de dérivés NPH et en abscisse, les concentrations de PCA.

DOSAGE

Injecter n μL des solutions de désorption des filtres utilisés et des filtres témoins et relever la surface ou la hauteur du pic correspondant au dérivé (hydrazone).

Les échantillons très concentrés devront être dilués avec de l'éluant de façon à obtenir une concentration comprise dans la gamme d'étalonnage.

 5/8	MÉTROPOL OZONE	Fiche 060 Mise à jour 01/01/01
--	--------------------------	--

EXPRESSION DES RÉSULTATS

La concentration des échantillons, exprimée directement en PCA, est déterminée à partir de la courbe d'étalonnage.

La concentration en ozone dans l'atmosphère est donnée par :

$$C(\text{mg/m}^3) = (C_x - C_b) \times \frac{v}{V} \times \frac{1}{2}$$

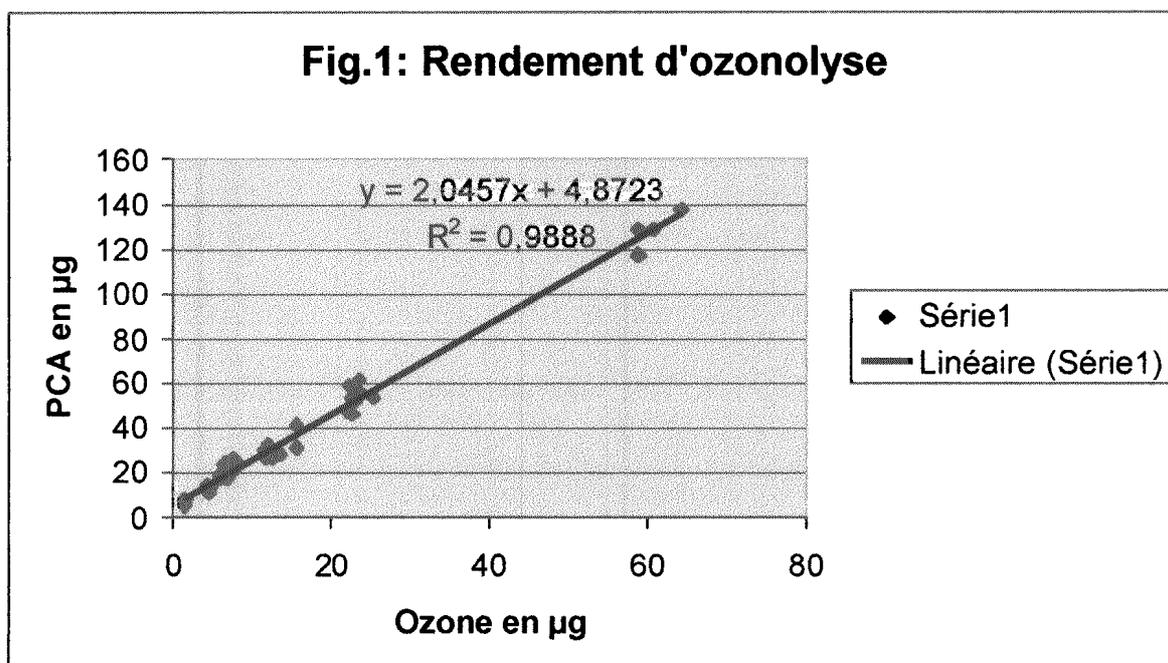
- avec : C_x (mg/mL) : concentration de PCA dans le désorbat
 C_b (mg/mL) : moyenne des concentrations de PCA dans les témoins correspondants
 v (mL) : volume de reprise des échantillons
 V (L) : volume d'air prélevé
 2 : valeur de ϕ rendement de la réaction d'ozonolyse (cf annexe 1)

ANNEXE I

La réaction d'ozonolyse du BPE, qui obéit à un mécanisme complexe, conduit à la formation de l'aldéhyde PCA et à d'autres composés. La stoechiométrie de la réaction est mal connue et susceptible de varier selon les conditions opératoires.

Nous avons déterminé la relation existant entre la quantité d'ozone aspirée à travers un filtre imprégné et la quantité de PCA formée sur ce filtre, c'est-à-dire le rendement de la réaction d'ozonolyse (ρ).

Le graphique 1 ci-dessous montre que l'on peut admettre que 1 μg d'ozone génère 2 μg de PCA sur le filtre imprégné ($\rho = 2$).



Essais réalisés avec un générateur d'ozone délivrant un air ozoné de concentration connue, contrôlée à l'aide d'un analyseur à absorption UV.

Annexe 2 : Préparation des cartouches destinées aux tubes Radiello ozone

Précautions à prendre :

Port de la blouse, de lunettes, de gants et d'un masque antipoussières (lors de la pesée du gel de silice, du nettoyage et de la préparation des cartouches).

Travailler sous hotte (lors de la manipulation de l'acide acétique glacial et de l'acide nitrique).

1. Nettoyage des cartouches

Les cartouches Radiello usagées sont nettoyées sous un jet d'eau déminéralisée puis séchées à l'air comprimé. Cette opération est répétée trois fois pour débarrasser les cartouches des grains de gel de silice qui pourraient subsister après l'extraction. Les bouchons en PTFE sont mis à tremper dans un bécher d'eau déminéralisée pendant au minimum une heure puis séchés. Les tubes en plastique ou en verre dans lesquels les cartouches sont livrées doivent également être nettoyés à l'eau déminéralisée avant d'être réutilisés.

Le respect de cette procédure, testée au laboratoire, assure un nettoyage optimal des cartouches.

2. Préparation d'un scrubber d'ozone

Remarque : il est conseillé de changer ce piège tous les mois.

Matériel

- ✓ Spatule,
- ✓ Balance électronique,
- ✓ Bécher,
- ✓ Epruvette graduée,
- ✓ Seringues de 20 mL,
- ✓ Tube de cuivre de diamètre $\frac{1}{4}$ de pouce,
- ✓ Férules,
- ✓ Ecrous.

Réactifs

- ✓ Iodure de potassium (référence : MERCK 1.05043.0250)
- ✓ Acide nitrique 65% (référence : MERCK 1.00456.1000)

Préparation d'un scrubber d'ozone neuf

- ✓ Prendre un tube de cuivre de 1 mètre de long et de diamètre externe $\frac{1}{4}$ de pouce,
- ✓ Préparer une solution de KI à demi-saturée : pour 1 mètre de tube de Cu dissoudre 12,75 g de KI dans 10 mL d'eau déminéralisée, agiter jusqu'à dissolution puis ajouter à nouveau 10 mL d'eau déminéralisée,

- ✓ Faire un U avec le tube puis le remplir à l'aide d'une pipette manuelle ou d'une seringue avec la solution ainsi préparée,
- ✓ Laisser la solution tremper pendant 3 heures,
- ✓ Vider le tube puis installer des férules et des écrous à chaque extrémité,
- ✓ Sécher le tube sous balayage d'air zéro sec à un débit de $0,75 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant 3 heures,
- ✓ Boucher le tube de chaque côté.

Le piège d'ozone est prêt.

Préparation d'un scrubber d'ozone ayant déjà servi

On peut préparer un scrubber d'ozone à partir d'un tube ayant déjà servi. Le tube de cuivre peut ainsi être utilisé 2 à 3 fois.

- ✓ Rincer le tube en cuivre sous balayage d'eau déminéralisée pendant 2 à 3 minutes,
- ✓ Remplir le tube avec une solution de HNO_3 à 10% et laisser agir 5 minutes,
- ✓ Rincer à nouveau abondamment,
- ✓ Sécher le tube à l'air zéro.

Le scrubber est prêt à être rempli de la solution de KI.

3. Préparation du gel de silice

Matériel

- ✓ Spatule,
- ✓ Balance électronique,
- ✓ Bécher,
- ✓ Fiole jaugée de 100 mL,
- ✓ Barreau aimanté,
- ✓ Agitateur magnétique,
- ✓ Papier aluminium,
- ✓ Matériel de filtration sur Buchner avec grille en inox suffisamment fine ou filtres en fibre de quartz,
- ✓ Scrubber d'ozone préparé comme indiqué en 2.
- ✓ Entonnoir,
- ✓ Eprouvette graduée.

Réactifs

- ✓ Trans-1,2-di(4-pyridyl)-éthylène (DPE), 97% (référence : ALDRICH B5, 280-8),
- ✓ Glycérol, 99+% (référence : ALDRICH 13,487-2),
- ✓ Acide acétique glacial pour analyse (référence : ACROS 22214-0010),
- ✓ Gel de silice 100 (0.2-0.5 mm) (référence : MERCK 1.10185.0500)

Préparation

- ✓ Peser 6 g de DPE dans une fiole jaugée de 100 mL.
- ✓ Ajouter successivement de l'eau déminéralisée, 16 mL d'acide acétique et 15 mL de glycérol puis compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau déminéralisée,
- ✓ Ajouter un barreau aimanté, boucher la fiole à l'aide de parafilm et l'entourer de papier aluminium,
- ✓ Agiter jusqu'à la dissolution des cristaux de DPE,
- ✓ Peser 50 g de gel de silice dans un bécher,
- ✓ Ajouter la solution de la fiole jaugée au gel de silice en remuant la pâte formée, recouvrir le bécher de parafilm,
- ✓ Laisser reposer 1 heure à température ambiante et à l'abri de la lumière (utiliser du papier aluminium pour recouvrir le bécher),
- ✓ Effectuer une filtration sur Buchner d'une partie du produit en utilisant un scrubber d'ozone jusqu'à ce que les grains de silice soient bien séparés et qu'ils « s'agitent ». Le schéma du montage utilisé est présenté en Figure 1. La partie supérieure du système de filtration contenant le gel de silice doit être protégée de la lumière à l'aide de papier aluminium,
- ✓ Recueillir le gel de silice dans une bouteille à l'aide d'un entonnoir, fermer la bouteille hermétiquement et la recouvrir de papier aluminium,
- ✓ Répéter l'opération jusqu'à ce que tout le produit soit sec,
- ✓ Placer la bouteille entourée du papier aluminium à 4°C en attendant la préparation des cartouches.

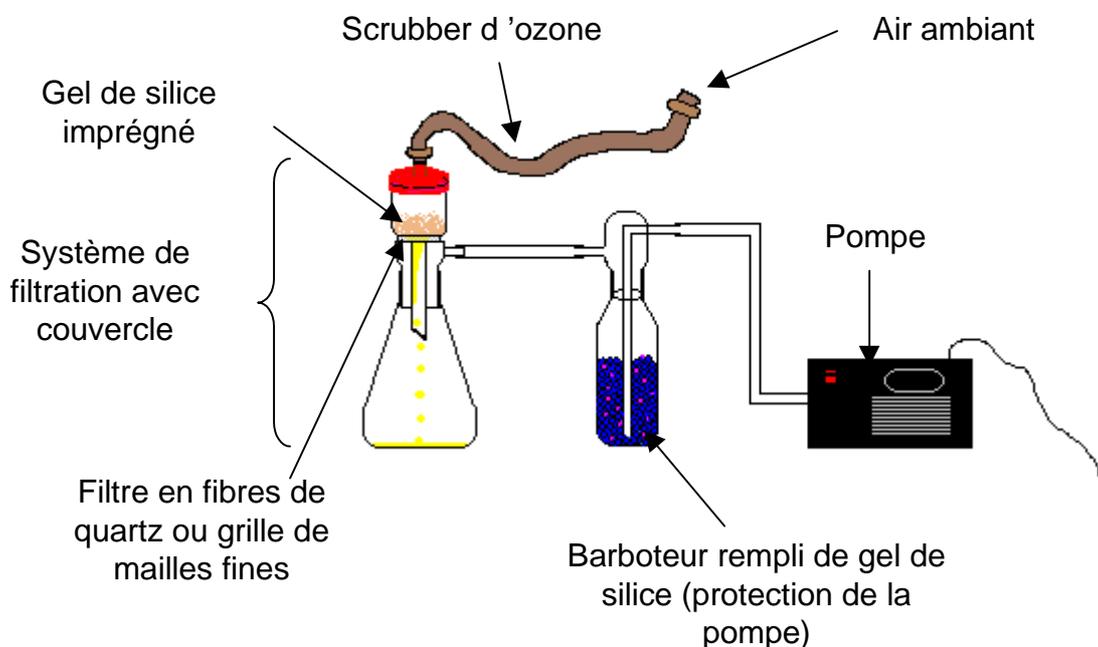


Figure 1 : Dispositif utilisé pour la filtration du gel de silice.

4. Préparation des cartouches

Matériel

- ✓ Entonnoir,
- ✓ Cartouches Radiello nettoyées selon la procédure spécifiée en 1.,
- ✓ Tubes de protection en verre ou en plastique,
- ✓ Gel de silice préparé selon la méthode indiquée en 3.

Préparation des cartouches

- ✓ Enlever le bouchon en PTFE de la cartouche Radiello préalablement vidée et nettoyée,
- ✓ Verser le gel de silice imprégné dans la cartouche à l'aide d'un entonnoir,
- ✓ Ne pas remplir la cartouche à ras bord mais laisser un espace de 1 ou 2 mm pour pouvoir insérer le bouchon,
- ✓ Tasser le gel de silice en tapotant le fond de la cartouche sur une surface dure (attention le cylindre microporeux est très fragile),
- ✓ Fermer la cartouche avec le bouchon. Si la cartouche présente une forme courbée ou si le bouchon est difficile à insérer, enlever un peu de gel de silice,
- ✓ Placer la cartouche dans un tube de protection préalablement nettoyé et bien sec,
- ✓ Placer les tubes contenant les cartouches au réfrigérateur et à l'abri de la lumière jusqu'à leur utilisation.

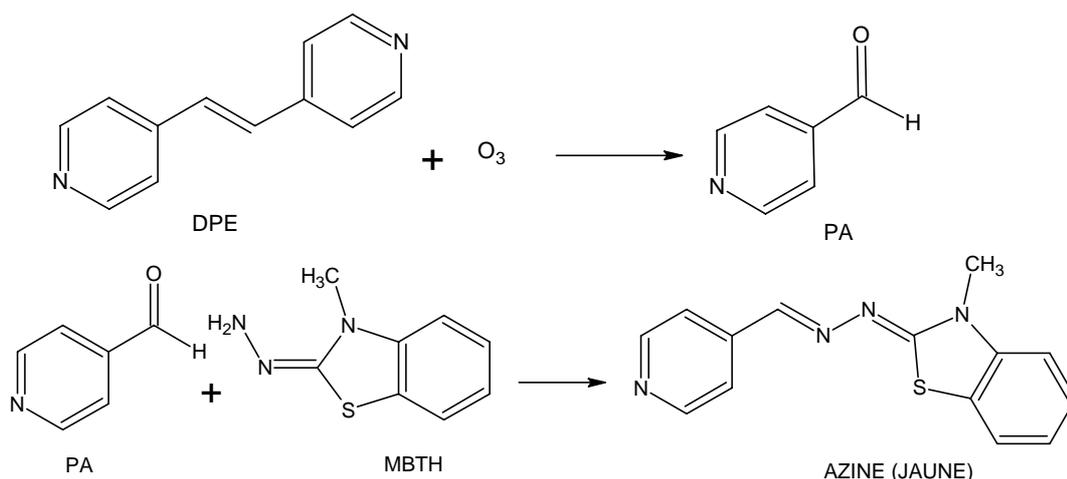
Annexe 3 : Procédure d'analyse des cartouches Ozone en colorimétrie

Précautions à prendre

Port de la blouse, de gants et de lunettes, travailler sous hotte (lors de la manipulation de l'acide sulfurique).

Principe

L'échantillonnage par tube à diffusion est basé sur le principe du piégeage d'un polluant sur un support à un débit d'échantillonnage constant contrôlé par la diffusion moléculaire. Pour l'ozone, la méthode sélectionnée (Hauser et Bradley, 1966, 1967) est basée sur la réaction entre l'ozone et la 1,2-di(4-pyridyl) éthylène (1,2 DPE) qui forme un aldéhyde, la 4-pyridylcarboxaldéhyde (PA) qui est identifié et quantifié par spectrométrie d'absorption UV/Visible, après réaction spécifique avec la 3-Méthyl-2-BenzoThiazolinone Hydrazone (MBTH) :



Matériel

- ✓ Spatule,
- ✓ Balance électronique,
- ✓ Bécher,
- ✓ Micro-pipette,
- ✓ Fiole jaugée de 1 litre,
- ✓ Agitateur vortex,
- ✓ Tubes à essai (si possible munis de bouchons),
- ✓ Papier aluminium,
- ✓ Seringues (5mL),
- ✓ Filtres micropores pour seringues (diamètre 25 mm light green, Nylon (PA), diamètre de pores 0,45 µm).
- ✓ Cellules en quartz pour spectrophotomètre,

Réactifs

- ✓ 4-Pyridylcarboxaldéhyde, 97% (PA) (référence : ALDRICH P6,240-2)
- ✓ 3-Méthyl-2-BenzoThiazolinone Hydrazone Hydrochloride hydrate, 97% (MBTH) : (référence : ALDRICH 12,973-9)
- ✓ Acide sulfurique 95-97% (référence : MERCK 1.00731)

1. Préparation du réactif et de la solution mère de PA

Les volumes versés sont vérifiés par pesée sur une balance électronique.

Préparation de la solution de MBTH : 3-Méthyl-2-BenzoThiazolinone Hydrazone

- ✓ Peser 5 g de MBTH, les verser dans un fiole de 1 litre,
- ✓ Compléter à 1 litre avec de l'eau déminéralisée,
- ✓ Ajouter 5 mL d'acide sulfurique concentré (l'acide complète la dissolution).

Préparation de la solution mère de PA : 4-pyridylcarboxaldéhyde

- ✓ Peser 100 μL (112.2 mg) de ce composé dans une fiole d'un litre,
- ✓ Compléter à 1 litre avec de l'eau déminéralisée.

Conservation

Les deux solutions peuvent être conservées à 4°C à l'abri de la lumière pendant un mois (utiliser des bouteilles recouvertes de papier aluminium).

2. Droite d'étalonnage

Les volumes versés sont vérifiés par pesée sur une balance électronique.

- ✓ Sortir les solutions du réfrigérateur au moins 30 minutes à l'avance afin qu'elles soient à la température ambiante,
- ✓ Prélever 0, 100, 200, 300, 400, 500 μL de la solution mère de PA à l'aide d'une micro-pipette, et verser ces solutions dans des tubes à essai recouverts de papier aluminium,
- ✓ Verser 4,5 mL de solution de MBTH dans les tubes à essai,
- ✓ Boucher les tubes à essai (avec du parafilm en l'absence de bouchons) et agiter 30 secondes à l'aide d'un agitateur vortex à pleine puissance,
- ✓ Laisser les tubes à essai pendant 1h30 à l'abri de la lumière (utiliser du papier aluminium) et à température ambiante,
- ✓ Allumer le spectrophotomètre et fixer la longueur d'onde à 430 nm,
- ✓ Effectuer l'autozéro avec de l'eau déminéralisée (utiliser une cellule en quartz),
- ✓ Mesurer l'absorbance de chaque étalon par rapport à celle de l'eau.
- ✓ Tracer la droite d'étalonnage en portant sur le graphique en ordonnées les absorbances des différentes solutions étalons et en abscisses les concentrations de PA en $\mu\text{g.mL}^{-1}$.

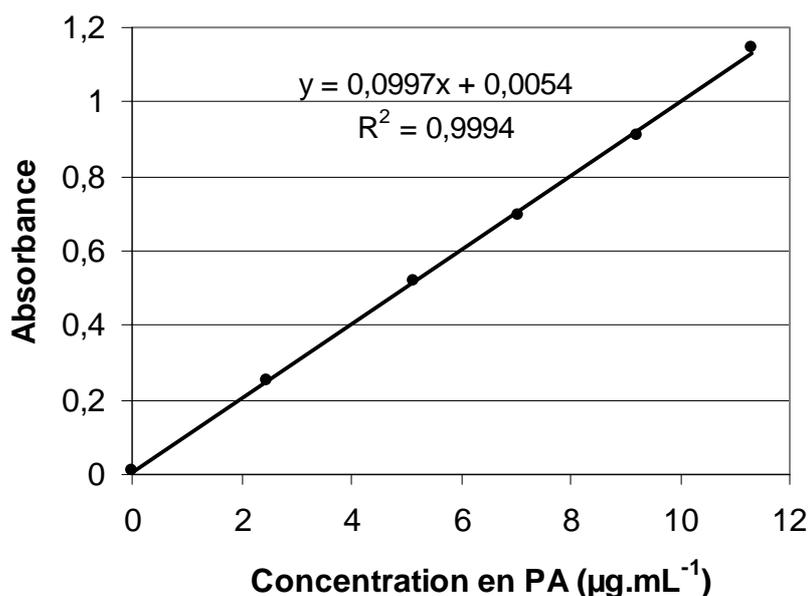


Figure 1 : Exemple de droite d'étalonnage

3. Extraction et analyse d'une cartouche

Les volumes versés sont vérifiés par pesée sur une balance électronique.

- ✓ Sortir les solutions au moins 30 minutes à l'avance pour qu'elles soient à température ambiante,
- ✓ Sortir la cartouche Radiello du tube de verre ou de plastique dans laquelle elle a été conservée, enlever le bouchon en PTFE de la cartouche et verser le gel de silice dans un tube à essai recouvert de papier aluminium,
- ✓ Verser 4,5 mL de MBTH dans le tube à essai,
- ✓ Agiter le mélange pendant 1 min à l'aide d'un agitateur vortex à pleine puissance,
- ✓ Laisser les tubes à essai pendant 1h30 à température ambiante et à l'abri de la lumière,
- ✓ Effectuer l'autozéro avec de l'eau déminéralisée (utiliser une cellule en quartz) .
- ✓ Prélever la solution d'extraction à l'aide d'une seringue 5 mL puis fixer un filtre micropore au bout de la seringue (utiliser une seringue et un filtre pour chaque échantillon),
- ✓ Filtrer la solution en l'injectant dans la cellule (en quartz) pour spectrophotomètre,
- ✓ Mesurer l'absorbance par rapport à celle de l'eau déminéralisée,
- ✓ Si l'absorbance se situe hors de la gamme d'étalonnage, diluer l'échantillon avec la solution de MBTH (attention pas avec de l'eau).

4. Expression des résultats

La relation suivante est appliquée pour calculer la masse de PA formée dans les échantillons

$$m_{PA} = C_{PA} \times (V_{MBTH})$$

avec m_{PA} la masse de PA présente dans la cartouche en μg ,
 V_{MBTH} le volume de solution de MBTH versé (environ 4,5 mL) en mL,
 et C_{PA} la concentration en PA déduite de la droite d'étalonnage $C_{PA} = f(\text{DO})$ en $\mu\text{g.mL}^{-1}$.

La concentration en O_3 est donnée par la relation suivante :

$$C_{\text{O}_3} = \frac{48}{107} \times \frac{1}{R} \times \frac{m_{PA} - m_{PA,b}}{D_{\text{éch}} \times t} \times 10^6$$

avec C_{O_3} la concentration en ozone ($\mu\text{g.m}^{-3}$),
 48 la masse molaire de l'ozone (g.mol^{-1}),
 107 la masse molaire de la PA (g.mol^{-1}),
 R le rendement de la réaction,
 m_{PA} la masse de PA sur la cartouche (μg),
 $m_{PA,b}$ la masse de PA sur les cartouches non exposées (μg),
 $D_{\text{éch}}$ le débit d'échantillonnage ($\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$),
 et t la durée de l'exposition (min).

Références bibliographiques

Detimmerman F., Gerboles M., Amantini L. et al., Validation of Radiello diffusive sampler for monitoring ozone in ambient air, rapport JRC n° EUR 19594 EN, 54 p. (2000).

Hauser, T.R. et Bradley, D.W., Specific spectrometric determination of ozone in the atmosphere using 1,2-di-(4-pyridyl)ethylene. *Analytical Chemistry* **38**, pp. 1529-1532 (1966).

Hauser, T.R. et Bradley, D.W., Effect of interfering substances and prolonged sampling on the 1,2-di-(4-pyridyl)ethylene method for determination of ozone in air. *Analytical Chemistry* **39**, pp. 1184-1186 (1967).

Annexe 4 : Procédure d'analyse des cartouches Ozone en HPLC

Précautions à prendre

L'acétonitrile est nocif par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.

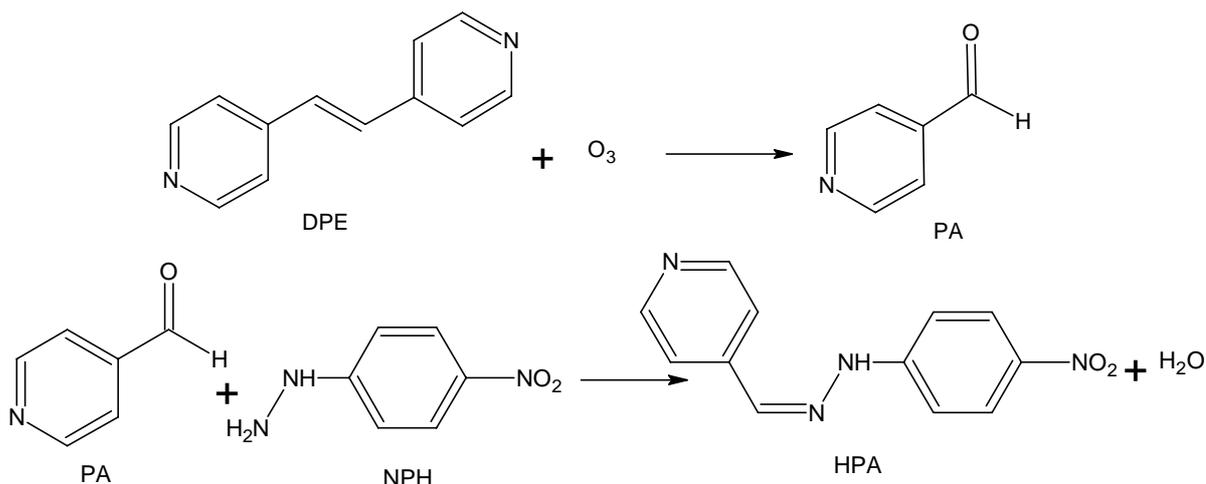
Port de la blouse, de lunettes et de gants.

Travailler sous la hotte lors de la préparation de la solution de PA, du réactif et de la préparation des échantillons.

Utiliser des pipettes mécaniques (les solvants utilisés sont corrosifs).

Principe

L'échantillonnage par tube à diffusion est basé sur le principe du piégeage d'un polluant sur un support à un débit d'échantillonnage constant contrôlé par la diffusion moléculaire. Pour l'ozone, la méthode sélectionnée (Hauser et Bradley, 1966, 1967) est basée sur la réaction entre l'ozone et le 1,2-di(4-pyridyl) éthylène (1,2 DPE) qui forme un aldéhyde, la 4-pyridylcarboxaldéhyde (PA). Cet aldéhyde réagit avec la 4-Nitrophénylhydrazine (NPH) pour former une hydrazone (notée HPA) qui est identifiée et quantifiée par Chromatographie Liquide Haute Performance.



Matériel

- ✓ Spatule,
- ✓ Agitateur vortex,
- ✓ Bécher,
- ✓ Fiole jaugée de 1 litre,
- ✓ Balance électronique,
- ✓ Matériel de filtration Buchner,
- ✓ Tubes à essai (si possible avec bouchons),
- ✓ Micro-pipettes,
- ✓ Papier aluminium,
- ✓ Seringues (1mL)
- ✓ Filtres ISO-disque, PTFE (4mm de diamètre, 0,2 μ m de diamètre de pores) pour seringues.

Réactifs

- ✓ Acide orthophosphorique, 85% (référence : CARLO ERBA 406002),
- ✓ Acide chlorhydrique, 37% (référence : CARLO ERBA 403871),
- ✓ Eau pour HPLC (référence : CARLO ERBA 412142),
- ✓ Acétonitrile (« gradient grade » pour la chromatographie en phase liquide) (référence : MERCK 1.00030.2500),
- ✓ 4-pyridylcarboxaldéhyde (PA), 97% (référence : ALDRICH P6,240-2),
- ✓ 4-nitrophénylhydrazine (NPH) (10-12% d'eau additionnée) 95% (référence : ACROS 416020250).

1. Préparation du réactif, de la solution mère de PA et des éluants

Les volumes versés sont vérifiés par pesée sur une balance électronique.

Préparation de la solution de NPH (Nitrophénylhydrazine)

- ✓ Filtrer de l'acétonitrile sur Buchner,
- ✓ Préparer une solution à 1 g.L^{-1} de NPH dans l'acétonitrile.

Préparation de la solution mère de PA (4-pyridylcarboxaldéhyde)

- ✓ Filtrer de l'acétonitrile sur Buchner,
- ✓ Préparer une solution à 1 g.L^{-1} de PA dans l'acétonitrile.

La solution d'acide orthophosphorique

- ✓ Filtrer de l'eau pour HPLC sur Buchner,
- ✓ Préparer une solution aqueuse diluée d'acide phosphorique à 0,1% (1 vol/1000 vol),

Préparation de l'éluant A

- ✓ Filtrer 1 litre d'acétonitrile sur Buchner,
- ✓ Ajouter 1 mL d'acide orthophosphorique à 85%.

Préparation de l'éluant B

- ✓ Filtrer 1 litre d'eau pour HPLC sur Buchner,
- ✓ Ajouter 1 mL d'acide orthophosphorique à 85%.

Conservation

Les réactifs peuvent être conservés à 4°C à l'abri de la lumière pendant un mois (utiliser des bouteilles recouvertes de papier aluminium).

Les éluants doivent être renouvelés tous les deux ou trois jours.

2. Conditions analytiques

Conditions chromatographiques

- ✓ Colonne chromatographique à phase silice greffée C18 – 5 μm (dimensions 25 cm \times 4,6 mm de diamètre interne),
- ✓ Volume de la boucle d'injection : 20 μL ,
- ✓ Température de la colonne : 25°C
- ✓ Eluants :
 - Eluant A : acétonitrile additionné d'acide orthophosphorique (1 vol/1000 vol),
 - Eluant B : eau additionnée d'acide orthophosphorique (1 vol/1000 vol),
- ✓ Débit de l'éluant : 1 mL/min,
- ✓ Détection U.V : longueur d'onde 410 nm.

Remarque : Il est recommandé d'installer une cartouche de garde (phase C18) en amont de la colonne pour éviter les contaminations et pour éviter que la colonne ne se bouche.

Programme d'élution

Tableau 1 : Programme d'élution

Temps (min)	Pourcentage d'éluant A	Pourcentage d'éluant B	Vitesse de changement des conditions
0	24%	76%	*
4,00	24%	76%	2
4,05	60%	40%	6
8,50	60%	40%	2
10,00	24%	76%	2

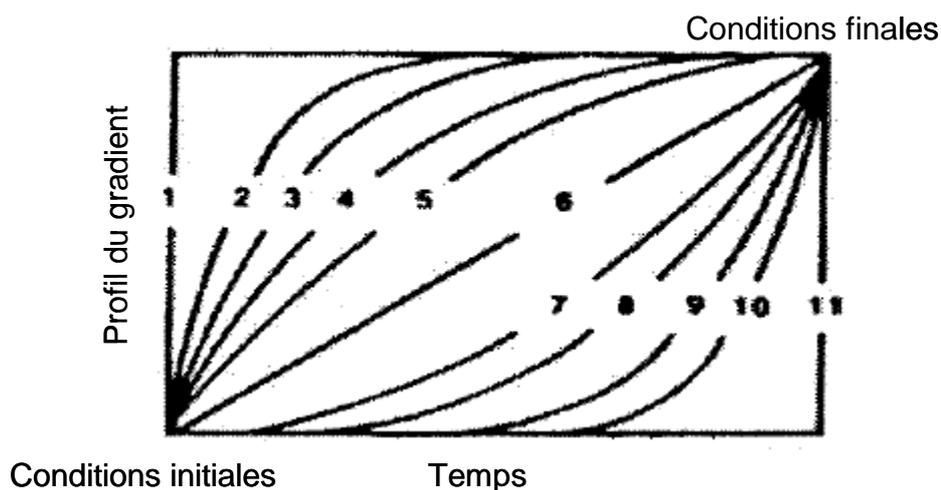


Figure 1 : Codes de vitesse de changement des conditions chromatographiques.

3. Droite d'étalonnage

Les volumes versés sont vérifiés par pesée sur une balance électronique.

- ✓ Sortir les solutions du réfrigérateur au moins 30 minutes à l'avance afin qu'elles soient à la température ambiante,
- ✓ A l'aide d'une micro-pipette mécanique, prélever 0, 10, 25, 50, 100, 250 μL de la solution mère de PA et verser ces solutions dans des tubes recouverts de papier aluminium,
- ✓ Ajouter 5 mL de solution de NPH et 200 μL d'acide chlorhydrique concentré dans chaque échantillon,
- ✓ Fermer les tubes à essais (utiliser du parafilm en l'absence de bouchons) et agiter le mélange à l'aide d'un agitateur vortex à pleine puissance pendant 30 secondes,
- ✓ Laisser les tubes à essai recouverts de papier aluminium pendant 45 min à température ambiante,
- ✓ Ajouter ensuite 5 mL de solution diluée d'acide orthophosphorique et agiter le mélange au vortex pendant 10 secondes,
- ✓ Prélever 1 mL de chaque étalon à l'aide d'une seringue,
- ✓ Filtrer la solution à l'aide des filtres-seringues au moment de l'injection dans l'appareil (utiliser une seringue et un filtre par échantillon).
- ✓ Tracer la droite d'étalonnage en portant sur le graphique en ordonnées les aires des pics correspondant aux différents étalons et en abscisses les concentrations de PA en $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

Remarque : Les étalons ne peuvent pas être conservés au delà de la journée.

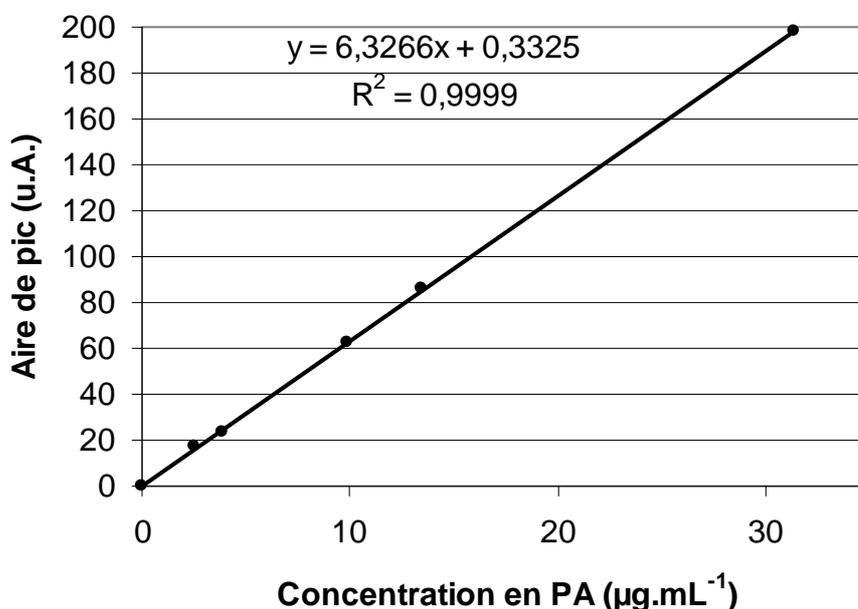


Figure 2 : Exemple de droite d'étalonnage en HPLC

4. Extraction et analyse d'une cartouche

Les volumes versés sont vérifiés par pesée sur une balance électronique.

- ✓ Sortir les solutions du réfrigérateur 30 minutes à l'avance pour qu'elles soient à température ambiante,
- ✓ Sortir la cartouche Radiello du tube de verre ou de plastique dans lequel elle est conservée,
- ✓ Enlever le bouchon en PTFE de la cartouche et verser le gel de silice dans un tube à essai recouvert de papier aluminium,
- ✓ Ajouter 5 mL de solution de NPH et 200 μL d'acide chlorhydrique concentré,
- ✓ Fermer le tube à essai et agiter le mélange pendant 2 minutes à l'aide d'un agitateur vortex à pleine puissance,
- ✓ Laisser les tubes à essai fermés et recouverts de papier aluminium pendant 45 minutes à température ambiante,
- ✓ Ajouter 5 mL de solution diluée d'acide orthophosphorique et agiter le mélange au vortex pendant 10 secondes,
- ✓ Prélever 1 mL de l'échantillon à l'aide d'une seringue,
- ✓ Filtrer la solution à l'aide des filtres-seringues au moment de l'injection (utiliser une seringue et un filtre par échantillon).

Remarque : Les échantillons ne peuvent pas être conservés au delà de la journée.

5. Expression des résultats

La relation suivante est appliquée pour calculer la masse de PA formée :

$$m_{\text{PA}} = C_{\text{PA}} \times (V_{\text{solution}})$$

avec m_{PA} la masse de PA présente dans la cartouche en μg ,

V_{solution} le volume total de la solution d'extraction en mL,

C_{PA} la concentration en PA déduite de la droite d'étalonnage $C_{\text{PA}} = f(\text{Aire du pic})$ en $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

La concentration en O_3 est donnée par la relation suivante :

$$C_{\text{O}_3} = \frac{48}{107} \times \frac{1}{R} \times \frac{m_{\text{PA}} - m_{\text{PA,b}}}{D_{\text{éch}} \times t} \times 10^6$$

avec C_{O_3} la concentration en ozone ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),

48 la masse molaire de l'ozone ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$),

107 la masse molaire de la PA ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$),

R le rendement de la réaction,

m_{PA} la masse de PA sur la cartouche (μg),

$m_{\text{PA,b}}$ la masse de PA sur les cartouches non exposées (μg),

$D_{\text{éch}}$ le débit d'échantillonnage ($\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$),

et t la durée de l'exposition (min).

Références bibliographiques

Hauser, T.R. et Brabley, D.W., Specific spectrometric determination of ozone in the atmosphere using 1,2-di-(4-pyridyl)ethylene. *Analytical Chemistry* 38, pp. 1529-1532 (1966).

Hauser, T.R. et Bradley, D.W., Effect of interfering substances and prolonged sampling on the 1,2-di-(4-pyridyl)ethylene method for determination of ozone in air. *Analytical Chemistry* 39, pp. 1184-1186 (1967).

INRS, Protocole de mesure de l'ozone par échantillonnage actif (cf. Annexe 1).