

**ECOLE DES MINES DE DOUAI**

**DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT**

**Etude n°6**

**ETUDE DES PERFORMANCES EN CHAMBRE  
D'EXPOSITION DES TUBES A DIFFUSION NO<sub>2</sub>**

Hervé PLAISANCE et Audrey MINGUY  
avec la collaboration technique  
de Daniel LARDILLIER et Emmanuel TISON  
Novembre 2000

## SOMMAIRE

<b>1 INTRODUCTION .....</b>	<b>4</b>
<b>2- DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL .....</b>	<b>5</b>
<b>3- TESTS DE QUALIFICATION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL .....</b>	<b>8</b>
<b>3.1- Vitesse du vent à l'intérieur de l'enceinte d'exposition.....</b>	<b>8</b>
<b>3.2- Etude de stabilité de l'humidité relative, de la température et de la concentration en NO<sub>2</sub> dans la chambre d'exposition .....</b>	<b>11</b>
<b>4- RESULTATS DES ESSAIS DES TUBES A DIFFUSION EN CHAMBRE D'EXPOSITION .....</b>	<b>14</b>
<b>4.1- Détermination du débit d'échantillonnage en chambre d'exposition .....</b>	<b>14</b>
<b>4.-2 Influence de l'humidité de l'air sur l'échantillonnage.....</b>	<b>16</b>
<b>4.-3 Influence de la température sur l'échantillonnage.....</b>	<b>17</b>
<b>4.-4 Influence de la vitesse du vent sur l'échantillonnage.....</b>	<b>19</b>
<b>5- CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>23</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>25</b>

**RESUME de l'étude n° 6 du rapport d'activités de l'EMD 2000****Etude suivie par: Hervé PLAISANCE****Tél: 03 27 71 26 14****ETUDE DES PERFORMANCES EN CHAMBRE  
D'EXPOSITION DES TUBES A DIFFUSION NO<sub>2</sub>**

Ce présent document regroupe les résultats d'un ensemble d'essais en chambre d'exposition réalisés sur deux tubes à diffusion NO<sub>2</sub>: celui proposé dans le protocole harmonisé établi par le groupe de travail "Echantillonnage passif" et celui commercialisé par la société Passam.

Après une phase préliminaire de qualification du dispositif expérimental utilisé, les essais ont tout d'abord porté sur la détermination en chambre d'exposition des débits d'échantillonnage des deux tubes. Ils ont été évalués à  $82,4 \pm 4,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  pour le tube du protocole et à  $67,4 \pm 2,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  pour le tube Passam. Des résultats qui restent élevés par rapport aux valeurs attendues déduites des dimensions des deux tubes ( $72,79 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  pour le tube du protocole et  $51,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  pour le tube Passam à 21,1°C). Pour le tube du protocole, cette différence a été attribuée à un léger effet du vent dont la vitesse a été fixée pour ces essais à 0,54 m/s pour respecter les recommandations du projet de norme européenne prEN 13528-1 (1999). Pour l'échantillonneur commercial, l'écart est surtout la conséquence d'une surestimation systématique d'environ 30% des mesures des tubes fournies par Passam.

L'influence des paramètres climatiques sur l'échantillonnage du tube a ensuite été étudiée. Les essais réalisés ont montré que l'humidité a peu d'effet sur les débits d'échantillonnage des deux tubes. Par contre, un effet significatif de la température a été obtenu avec une augmentation linéaire d'environ 1,2% par °C pour les deux débits d'échantillonnage. Les résultats de ces essais révèlent surtout que l'échantillonnage des deux tubes est fortement influencé par la vitesse du vent. Le débit d'échantillonnage est augmenté de 56% pour le tube du protocole et de 42% pour le tube Passam entre 0,1 et 1 m/s. Cet effet est surtout très important pour des vitesses de vent faibles inférieures à 0,5 m/s. Ces travaux mettent en lumière les limites de la mesure à l'aide de tube à diffusion. Des solutions techniques (corrections des mesures, système de protection) et des orientations d'études futures sont proposées pour améliorer les mesures à l'aide de ces systèmes.

## 1- INTRODUCTION

Le tube à diffusion est un échantillonneur passif très largement utilisé par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) dans le cadre de campagnes de mesures pour cartographier les niveaux de pollution dans des espaces urbains. Initialement conçu pour mesurer l'exposition de personnes au NO<sub>2</sub> dans des ateliers de travail (Palmes et Gunnison, 1973), le domaine d'application des tubes à diffusion s'est rapidement étendu à la mesure dans l'air l'ambient. Une durée d'exposition suffisamment longue (plusieurs jours) est nécessaire pour compenser son faible débit d'échantillonnage (0,95 mL/min pour le tube de Palmes). Des travaux récents (Gair et Penkett, 1995; De Santis et al., 1997; Moriske et Schöndube, 1998; Plaisance, 1998) ont montré que la mesure par tube à diffusion n'était pas indépendante des facteurs vitesse du vent, température et humidité de l'air. La nature et l'importance de l'erreur de mesure causée par ces facteurs donnent lieu dans la littérature à des résultats publiés assez contradictoires. Certains auteurs, comme Atkins et Quirino (1992), mentionnent que l'erreur de mesure due au vent est négligeable. D'autres auteurs, Campbell et al. (1994), concluent que les tubes à diffusion exposés dans l'air ambient ont tendance à surestimer la concentration en raison du raccourcissement de la longueur de diffusion effective causé par les turbulences de l'air au niveau de la partie ouverte du tube. Gair et Penkett (1995) évaluent entre 7 et 38 % cette surestimation systématique. La comparaison des mesures dans l'air ambient entre des tubes à diffusion NO<sub>2</sub> et un analyseur de NO<sub>x</sub> montrent suivant les études, une surestimation systématique des mesures pour la méthode passive d'un facteur 1,3 (Campbell et al., 1994), une sous-estimation de ces mêmes valeurs de 0,8 (Gerboles et Amantini, 1993) ou ne révèle pas de différence significative entre les deux méthodes testées (Plaisance et al., 1998). D'autre part, les travaux en chambre d'exposition de Moriske et Schöndube (1998) révèlent également que dans des conditions d'air sec et de température proche de 0°C, les réponses des tubes à diffusion NO<sub>2</sub> sont nettement sous-estimées.

Il apparaît donc nécessaire de mener des tests en chambre d'exposition pour étudier indépendamment l'influence de chacun des facteurs (température, humidité

de l'air et vitesse du vent) sur l'échantillonnage des tubes à diffusion utilisés par les AASQA.

Nous avons choisi d'étudier les performances de deux tubes, celui proposé dans le protocole harmonisé établi par le groupe de travail "Echantillonnage passif" et le tube à diffusion PASSAM dont la préparation et l'analyse sont assurées par le fournisseur lui-même.

Ce présent rapport comprend:

- la description du dispositif expérimental utilisé pour les différents essais en chambre d'exposition,
- les tests préliminaires de qualification de ce dispositif expérimental,
- les résultats des essais en chambre d'exposition menés selon les prescriptions contenues dans le projet de norme européenne prEN 13528-1 (1999).

## 2- DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le dispositif expérimental est composé de trois éléments principaux (figure 1):

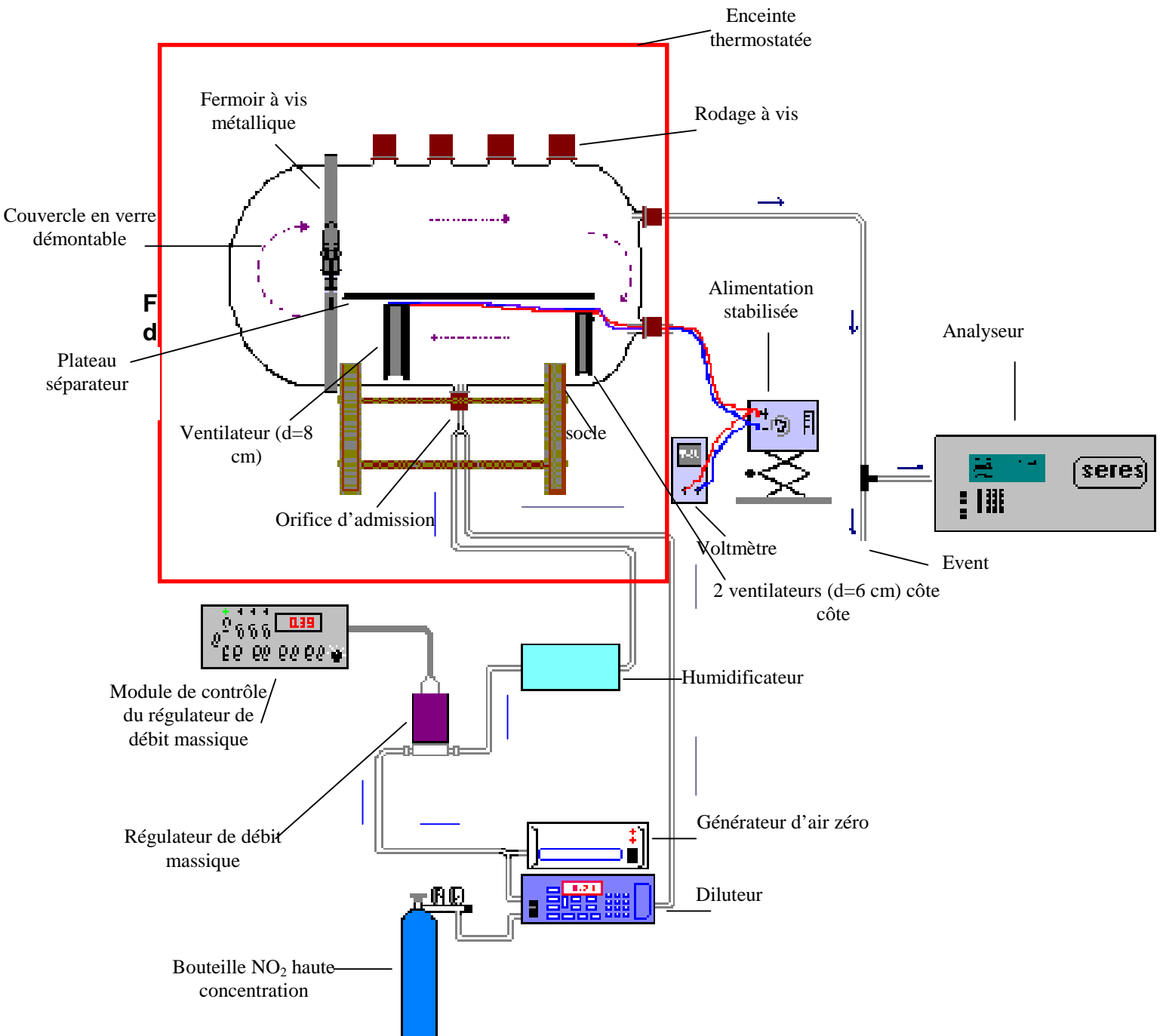
- **un système de génération et dilution de gaz** produisant de l'air à humidité relative et concentration en  $\text{NO}_2$  constantes,
- **une chambre d'exposition**, équipée de systèmes de régulation de la vitesse de l'air et de la température, dans laquelle sont placés les tubes à diffusion,
- **un analyseur de  $\text{NO}_x$**  qui fournit des mesures en continu dans la chambre d'exposition par la méthode normalisée de la chimiluminescence dans l'IR (AFNOR NFX 43-018).

L'air entrant dans la chambre d'exposition est produit à partir de la dilution d'une bouteille de  $\text{NO}_2$  haute concentration ( $C_{\text{NO}_2}=38$  ppm ). Un générateur AS 80 signal, alimenté par de l'air comprimé assure la production d'air zéro. Un diluteur (Environics series 100), relié à la bouteille de  $\text{NO}_2$  haute concentration et au générateur AS 80 effectue le mélange gaz bouteille-air zéro dans les proportions voulues. Ce gaz dilué est acheminé vers la chambre d'exposition par la voie 1. Le générateur AS 80 est également relié à une deuxième voie qui sert à produire de l'air zéro humide. L'humidification s'effectue par le passage de l'air dans un barboteur. Un régulateur de débit massique (MKS Instruments) de 10L/min contrôlé par un boîtier MKS est placé en amont du barboteur pour maintenir un débit d'air constant sur la voie 2. Le

mélange du gaz dilué et de l'air zéro humide est réalisé juste avant l'entrée de la chambre d'exposition par la jonction des voies 1 et 2. On obtient ainsi en adaptant les débits des voies 1 et 2 et le facteur de dilution sur la voie 1, de l'air reconstitué avec une humidité relative et une concentration en  $\text{NO}_2$  souhaitées.

L'enceinte d'exposition utilisée a été conçue par Garcia-Fouqué (1998) dans le cadre de sa thèse pour la qualification des tubes à diffusion  $\text{O}_3$ . Son volume est d'environ 35 L (longueur: 50 cm et diamètre: 30 cm). Les parois sont en verre borosilicaté. Sur un des côtés, un couvercle est adapté pour permettre d'ouvrir aisément l'enceinte afin de placer les échantillonneurs. Un plateau en verre sur lequel sont placés les tubes à diffusion sépare la partie supérieure de l'enceinte où se réalise l'exposition, de la partie inférieure où l'air est mis en mouvement par trois ventilateurs. Ces derniers permettent d'obtenir différentes vitesses de vent dans l'enceinte selon la tension à laquelle ils sont soumis (de 0 à 13 V). L'enceinte est elle-même placée dans une étuve thermostatée permettant une régulation de la température de  $0^\circ\text{C}$  à  $+40^\circ\text{C}$ .

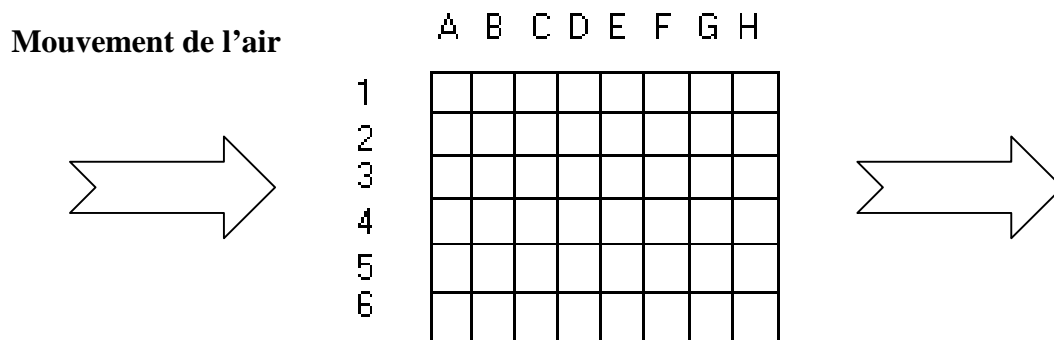
L'enceinte est reliée à un analyseur de  $\text{NO}_x$  (Seres  $\text{NO}_x$  2000) qui nous sert à mesurer en continu la concentration en  $\text{NO}_2$  à l'intérieur de la chambre d'exposition tout au long de l'essai. La moyenne des données quart horaires de l'analyseur pour la période d'exposition des tubes est considérée comme la valeur de référence. Tous les quinze jours, un étalonnage de l'analyseur est effectué à l'aide de deux mélanges gazeux d'étalons comprimés contenant pour l'un, une basse teneur en  $\text{NO}$  dans l'azote et pour l'autre, une basse teneur en  $\text{NO}_2$  dans de l'air reconstitué. Une sonde à trois fonctions de chez Testo est placée à l'intérieur de la chambre d'exposition. Elle nous permet de réaliser des mesures en continu dans l'enceinte des trois paramètres physiques (température, humidité relative et vitesse du vent). La gamme de vitesse de vent mesurable est comprise entre 0 et 20 m/s. Pour la température, elle va de  $-20^\circ\text{C}$  à  $+70^\circ\text{C}$  et pour l'humidité relative, de 0 à 100%. Le constructeur affiche une précision de  $\pm 2,5\%$  pour la vitesse de vent,  $\pm 2\%$  pour l'humidité et  $\pm 0,1^\circ\text{C}$  pour la température.



### 3- TESTS DE QUALIFICATION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

#### 3.1- Vitesse du vent à l'intérieur de l'enceinte d'exposition

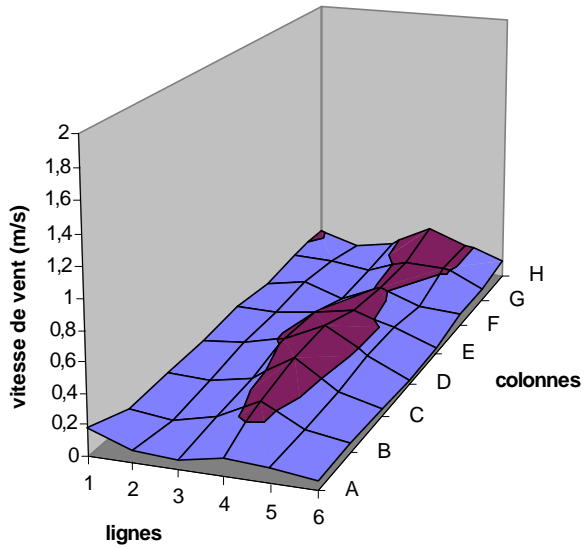
Des mesures réalisées à différentes hauteurs dans la chambre d'exposition ont montré que les vitesses du vent se situaient entre 0,1 et 2,3 m/s, selon la tension d'alimentation appliquée aux ventilateurs. Le débit d'entrée du gaz n'influence pas la vitesse du vent dans l'enceinte, comme il avait déjà été observé par Garcia-Fouqué (1998). D'autre part, pour une tension donnée d'alimentation des ventilateurs, la vitesse du vent varie suivant la hauteur et la position de l'échantillonneur dans la chambre d'exposition. Nous avons donc été amenés à réaliser des mesures sur toute la surface du plateau séparateur afin d'établir des profils de vent pour chaque tension d'alimentation choisie. Le plateau séparateur a été quadrillé en 35 cellules de dimension 4,4 cm × 4,1 cm (figure 2). La vitesse du vent a été mesurée au centre de chacune des cellules (moyenne de 15 mesures prises à 10 secondes d'intervalle) pour quatre tensions d'alimentation des ventilateurs (4V, 5V, 9V et 13V). Les profils de vent obtenus sont présentés sur la figure 3.



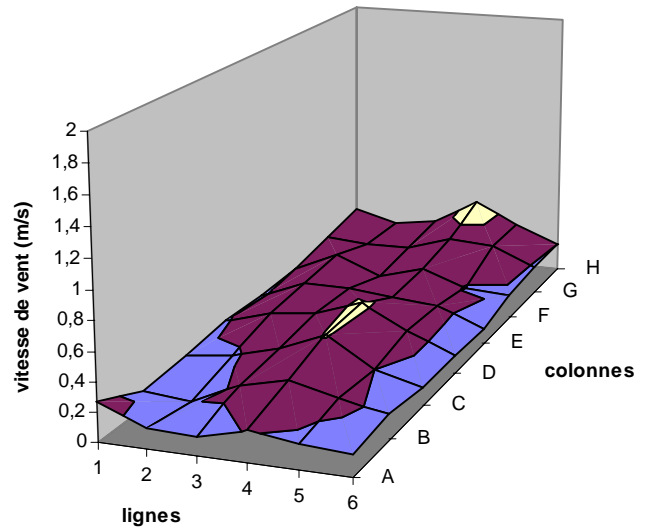
**Figure 2: Quadrillage du plateau séparateur de la chambre d'exposition.**



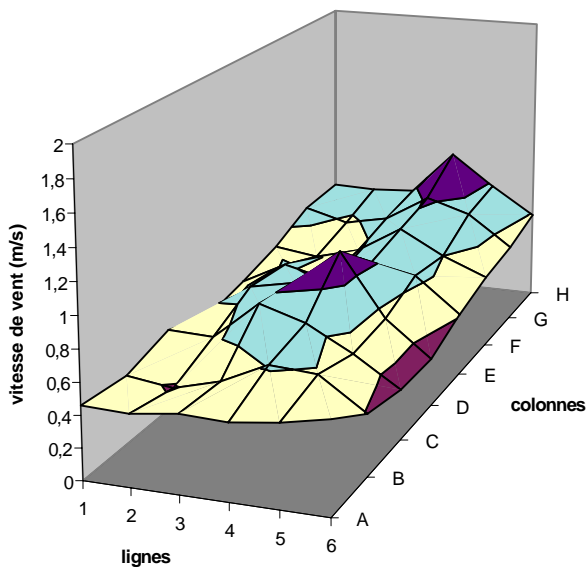
**4V: 0,1- 0,2 m/s**



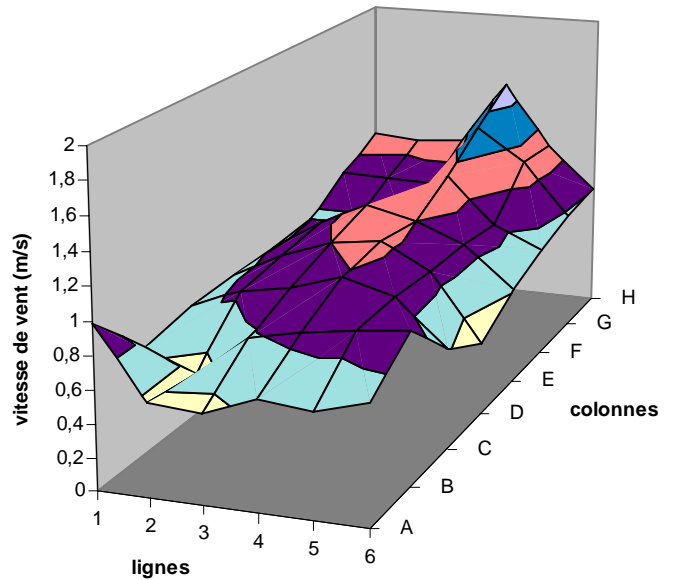
**5V: 0,15- 0,3 m/s**



**9V: 0,5- 1m/s**

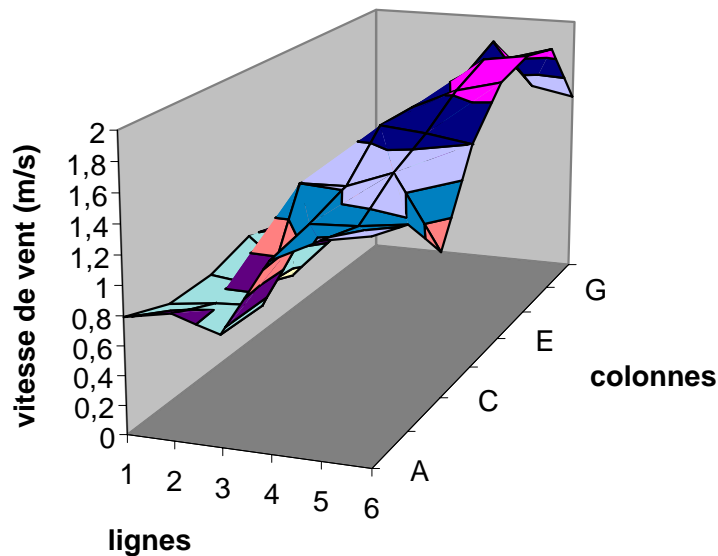


**13V: 0,8- 1,6 m/s**



**Figure 3: Profils de vent obtenus dans la chambre d'exposition pour différentes tensions d'alimentation des ventilateurs.**

Afin d'observer des vitesses de vent de l'ordre de 2 m/s, la sonde a été positionnée en hauteur (à une distance de 9,3 cm par rapport au plateau séparateur). La figure 4 présente le profil de vent très hétérogène obtenu à cette hauteur pour une tension d'alimentation de 13V.



**Figure 4: Profils de vent obtenus en hauteur dans la chambre d'exposition pour une tension d'alimentation des ventilateurs de 13V(0,8- 2,3 m/s).**

A partir de ces profils de vent, nous avons sélectionné dans la chambre d'exposition différentes positions pour lesquelles les vitesses de vent mesurées sont comprises entre 0,1 et 2,3 m/s. Les positions retenues sont répertoriées dans le tableau 1. Les mesures ont été répétées aux différentes positions sélectionnées de manière à obtenir une moyenne et un écart-type pour chaque valeur de vitesse de vent. Le coefficient de variation est de 8 à 15 % pour des vitesses de vent comprises entre 0,1 et 0,3 m/s et inférieure à 7% pour celles allant de 0,3 à 2,3 m/s (voir tableau 1).

**Tableau 1. Positions choisies pour les tubes à diffusion aux différentes tensions d'alimentation et vitesses de vent mesurées**

Tension d'alimentation	Position dans la chambre d'exposition	Moyenne de la vitesse du vent (en m/s)	Coefficient de variation de la vitesse du vent (%)
4V	B3	0,12	15,0
	D2	0,16	10,0
	B5	0,20	8,6
9V	B1	0,60	3,9
	B5	0,81	2,6
	B3	0,87	5,4
13V	B3	0,87	5,4
	B5	1,17	1,7
	C3(*)	1,66	1,5
	2 <sup>ème</sup> rodage	2,27	1,8

(\*): mesures réalisées en hauteur (à 9,2 cm du plateau séparateur)

### **3.2- Etude de stabilité de l'humidité relative, de la température et de la concentration en NO<sub>2</sub> dans la chambre d'exposition**

La concentration en NO<sub>2</sub> et l'humidité dans la chambre d'exposition sont obtenues en ajustant les débits des voies 1 et 2 et la concentration en polluant en sortie du diluteur. Le thermostat de l'étuve permet la régulation de la température à l'intérieur de l'enceinte d'exposition.

La plupart des essais en chambre d'exposition seront réalisés à une concentration en NO<sub>2</sub> stabilisée autour de 200 µg/m<sup>3</sup> pendant une durée de 24 h. Nous avons donc mené plusieurs essais de stabilité des paramètres (T°C, %HR et C<sub>NO2</sub>) sur de longues durées (plusieurs heures). Les résultats obtenus sont tout à fait satisfaisants. Les figures 5, 6 et 7 présentent quelques évolutions de l'humidité, de la température et de la concentration en NO<sub>2</sub> au cours de ces essais.

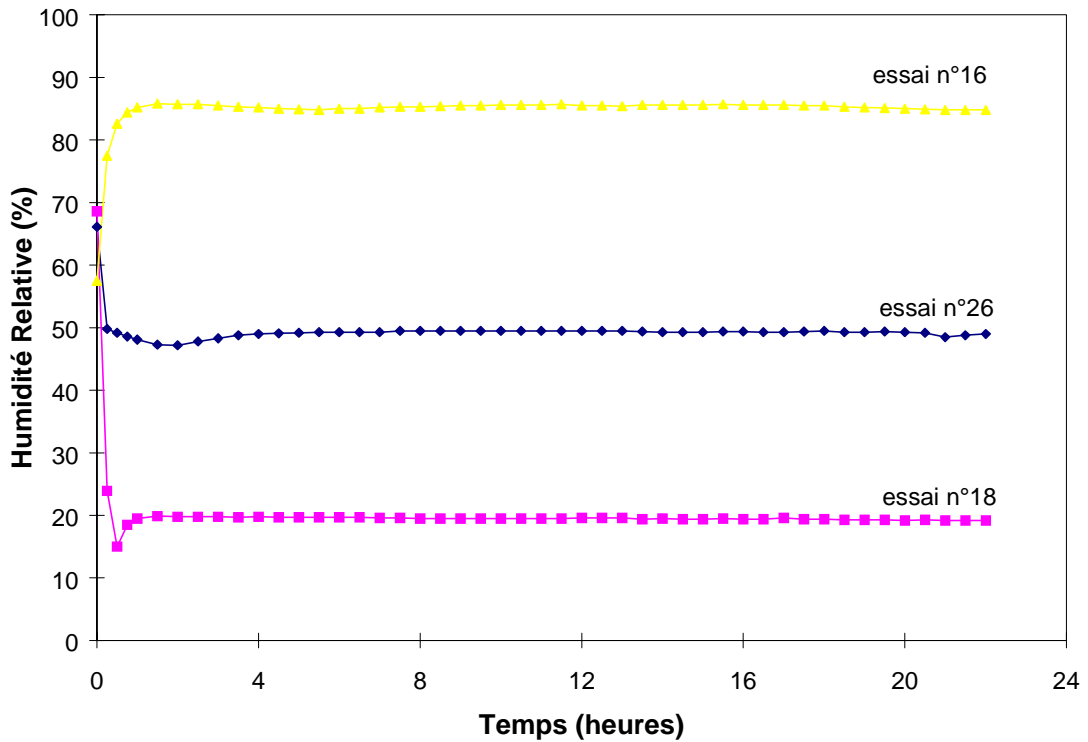


Figure 5: Evolutions de l'humidité relative dans la chambre d'exposition pour des valeurs souhaitées de 20%, 50% et 85%.

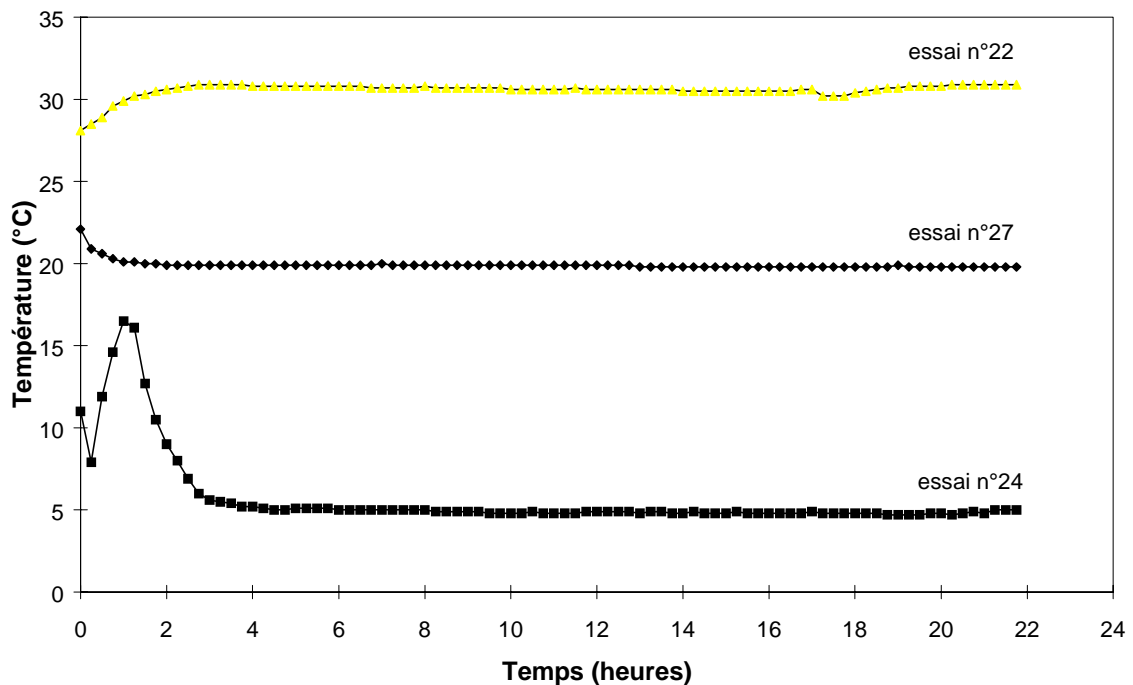
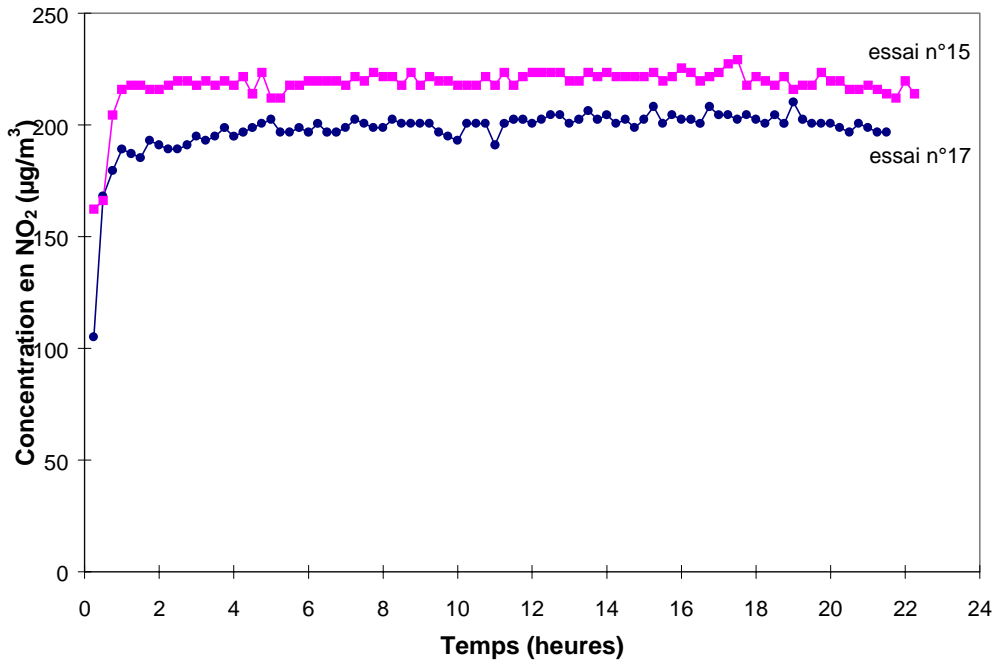


Figure 6: Evolutions de la température dans la chambre d'exposition pour des valeurs nominales de 5°C, 20°C et 30°C.



**Figure 7: Evolutions de la concentration en NO<sub>2</sub> dans la chambre d'exposition pour une valeur nominale de C<sub>NO<sub>2</sub></sub>= 200 µg/m<sup>3</sup>.**

Le tableau 2 fournit des informations sur la stabilité des paramètres mesurés en chambre d'exposition au cours de 20 essais réalisés (temps de stabilisation et variation des paramètres). Les temps de stabilisation des paramètres sont relativement courts par rapport à la durée d'exposition de 24 h des tubes dans l'enceinte. Les temps de stabilisation les plus longs (150 min représentant 10 % de la durée d'exposition) sont obtenus pour les essais à faible température ( $T \leq 5^\circ\text{C}$ ). Les variations des paramètres après le temps de stabilisation restent faibles.

**Tableau 2. Statistiques sur la stabilité des paramètres (température, humidité relative et concentration en NO<sub>2</sub>) mesurés dans l'enceinte au cours de 25 essais de 24 heures.**

	Température	Humidité Relative	Concentration C <sub>NO<sub>2</sub></sub> ≈ 200 µg/m <sup>3</sup>
Intervalle de variation <i>max</i>	1,5°C	4%	32 µg/m <sup>3</sup>
après stabilisation <i>moyen</i>	0,9°C	1,4%	15 µg/m <sup>3</sup>
Temps de stabilisation	1 à 150 min	5 à 50 min	45 min

Dans la suite du rapport,  $\pm A$  signifie que  $A$  respecte les conditions de stabilité présentées dans le tableau 2.

## 4- RESULTATS DES ESSAIS DES TUBES A DIFFUSION EN CHAMBRE D'EXPOSITION

Ce programme suit les principaux points du projet de norme européenne prEN 13528-1 (1999) portant sur les essais à mener pour la qualification d'un échantillonneur passif. Il comprend:

- l'estimation du débit d'échantillonnage en chambre d'exposition,
- l'effet de l'humidité de l'air sur l'échantillonnage,
- l'effet de la température sur l'échantillonnage,
- l'effet de la vitesse du vent sur l'échantillonnage.

### 4.1- Détermination du débit d'échantillonnage en chambre d'exposition

En accord avec la 1<sup>ère</sup> loi de Fick, la quantité du polluant captée par le milieu absorbant est proportionnelle à la concentration du même polluant à l'extérieur du tube, selon la formule suivante:

$$C = \frac{Q \times z}{A \times t \times D} \quad (1)$$

C: concentration mesurée par le tube à diffusion ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

Q: quantité de polluant captée par l'échantillonneur ( $\mu\text{g}$ )

z: longueur de diffusion (m)

A: surface d'échantillonnage ( $\text{m}^2$ )

t: durée d'échantillonnage (s)

D: coefficient de diffusion ( $\text{m}^2/\text{s}$ )

On définit le débit d'échantillonnage SR ( $\text{m}^3/\text{s}$ ) comme étant:

$$\text{SR} = \frac{Q}{C \times t} = \frac{A \times D}{z} \quad (2)$$

Cette grandeur qui traduit "la sensibilité" de l'échantillonneur passif est uniquement fonction de sa géométrie (cf. formule (2)), c'est-à-dire du rapport A/z, le coefficient de diffusion du gaz échantillonné dans l'air (noté D) étant constant quel que soit le système passif utilisé.

Le débit d'échantillonnage peut donc être déterminé de deux manières différentes:

- tout d'abord, par le calcul à partir des dimensions du tube.

Le tube du protocole harmonisé a une longueur  $z = 7,116$  cm et un diamètre intérieur  $d = 1,091$  cm. Le coefficient de diffusion  $D$  pour le  $\text{NO}_2$  est égal à  $0,154 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $21,1^\circ\text{C}$  et 1 atm. La valeur calculée du débit d'échantillonnage de ce tube pour  $\text{NO}_2$  est de  $\text{SR} = 72,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ .

Le tube Passam est légèrement plus long  $z = 7,345$  cm et a un diamètre intérieur plus faible  $d = 0,979$  cm. Le débit d'échantillonnage calculé du tube Passam est donc logiquement plus faible que celui du tube du protocole, à savoir  $\text{SR} = 51,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ .

- par la détermination en chambre d'exposition.

Les deux types de tube ont été exposés dans une enceinte à une concentration en  $\text{NO}_2$  connue durant un temps  $t$ . La réponse du tube en terme de quantité de nitrites  $Q$  échantillonnée permet de donner une estimation du débit d'échantillonnage  $\text{SR}$  (cf. formule (2)).

D'après le projet de norme européenne prEN 13528-1 (1999), le débit d'échantillonnage doit être estimé à une température de  $20^\circ\text{C}$ , une humidité relative de 50 % et une vitesse de vent de 0,5 m/s.

Nous avons réalisé, pour chaque type de tube, 5 essais en exposant 1 échantillonneur dans les conditions expérimentales suivantes:  $T \pm 20^\circ\text{C}$ ,  $\text{HR} \pm 50\%$ , Vitesse de vent  $\pm 0,54$  m/s,  $C_{\text{NO}_2} \pm 200 \mu\text{g}/\text{m}^3$  et  $t \pm 24$  h. Pour chaque essai, un tube témoin (non ouvert) a également été placé dans la chambre d'exposition, sa réponse a été soustraite à celle du tube exposé. Les résultats sont présentés dans les tableaux 3a-b.

Pour le tube du protocole (tableau 3a), son débit d'échantillonnage estimé en chambre d'exposition est systématiquement supérieur à sa valeur calculée à partir des dimensions du tube (soit  $72,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ). La surestimation est en moyenne de +13 %. Cet écart s'explique par l'influence du vent sur l'échantillonnage (voir paragraphe 4.4). En effet, un vent faible de 0,54 m/s semble être suffisant pour créer des turbulences de l'air au niveau de la partie ouverte du tube et provoquer le raccourcissement de la longueur de diffusion effective de l'échantillonneur. Ceci se traduit par une augmentation du débit d'échantillonnage du tube.

Pour le tube Passam (tableau 3b), le débit d'échantillonnage estimé en chambre d'exposition est supérieur de 31,5 % par rapport à sa valeur calculée à 21,1°C à partir des dimensions du tube (soit  $51,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ). Cette écart s'explique par:

- l'effet du vent à 0,54 m/s qui va augmenter d'environ 10% le débit d'échantillonnage du tube Passam (même résultat que pour le tube du protocole),
- des mesures de tubes fournies par Passam surestimée d'environ 30%. Nous avons signalé ce fait lors des exercices d'intercomparaison des tubes commerciaux réalisées en 1999 (Plaisance, 1999).

**Tableau 3a. Résultats des essais en chambre d'exposition menés pour la détermination du débit d'échantillonnage du tube à diffusion du protocole.**

	Concentration en $\text{NO}_2$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Temps d'exposition (h)	Débit d'échantillonnage ( $\text{cm}^3/\text{h}$ )
essai n°1	233,8	24	83,5
essai n°2	224,5	24	77,3
essai n°3	211	23,87	88,2
essai n°4	218,5	22,67	77,7
essai n°5	177	21,25	85,1
		moyenne:	82,4
		écart-type:	4,7

**Tableau 3b. Résultats des essais en chambre d'exposition menés pour la détermination du débit d'échantillonnage du tube à diffusion Passam.**

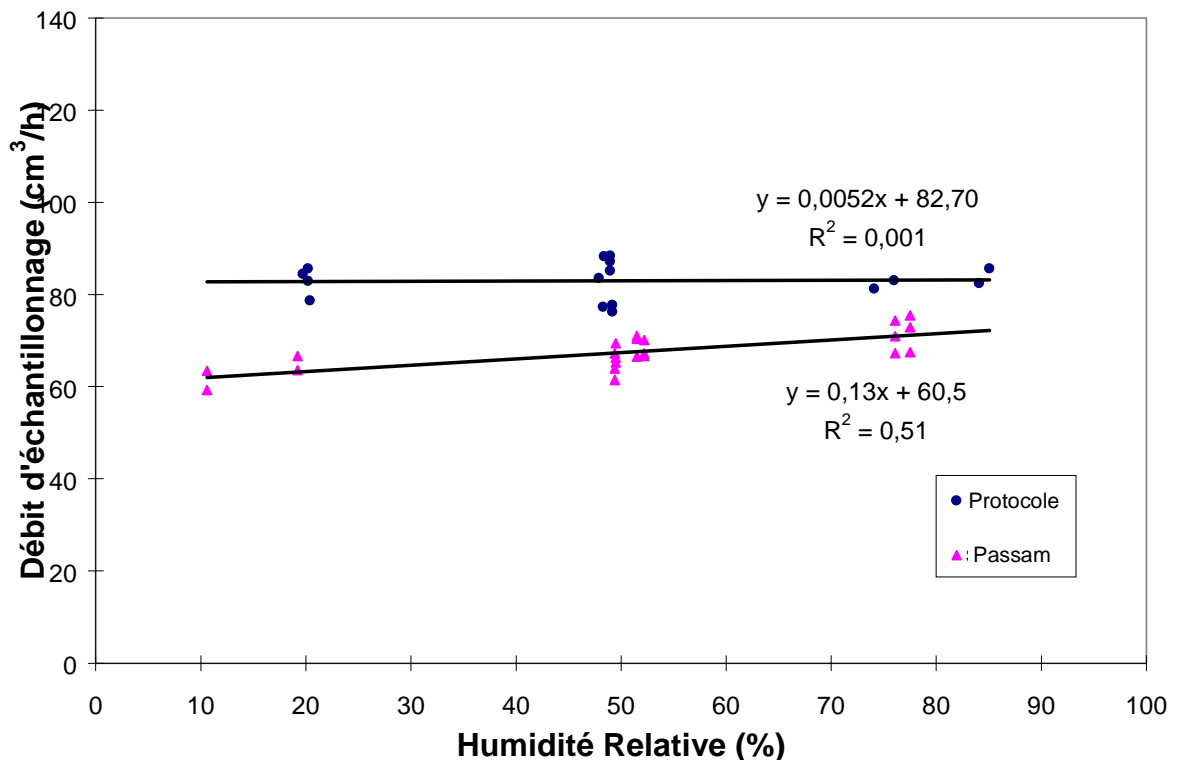
	Concentration en $\text{NO}_2$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Temps d'exposition (h)	Débit d'échantillonnage ( $\text{cm}^3/\text{h}$ )
essai n°1	200,1	21,32	66,3
essai n°2	252	21,42	63,9
essai n°3	265,3	20,5	70,4
essai n°4	276,2	22	67,2
essai n°5	200	21,36	69,4
		moyenne:	67,4
		écart-type:	2,6

#### 4.-2 Influence de l'humidité de l'air sur l'échantillonnage

L'effet de l'humidité de l'air a été évalué entre 20 et 85%. A chaque essai, 1 à 3 tubes + 1 témoin ont été exposés à différents taux d'humidité  $\pm 10\%$ ,  $\pm 20\%$ ,  $\pm 50\%$ ,  $\pm 80\%$  et  $\pm 85\%$ . Les autres conditions expérimentales sont restées inchangées à:  $T \pm 20^\circ\text{C}$ , Vitesse de vent  $\pm 0,54 \text{ m/s}$ ,  $C_{\text{NO}_2} \pm 200 \mu\text{g}/\text{m}^3$  et une durée d'exposition



d'environ 24 h. Au total, 16 mesures pour le tube du protocole et 22 pour le tube Passam ont été réalisées. Les résultats sont présentés en figure 8.



**Figure 8: Débit d'échantillonnage en fonction de l'humidité relative.**

L'humidité relative n'a aucun effet significatif sur le débit d'échantillonnage du tube du protocole. Pour le tube Passam, une faible augmentation du débit d'échantillonnage est observée quand l'humidité relative augmente. Cette évolution reste néanmoins très modérée (+0,2% pour une augmentation de 1% de l'humidité relative).

#### 4.-3 Influence de la température sur l'échantillonnage

L'effet de la température a été évalué entre 2°C et 40°C. A chaque essai, de 1 à 3 tubes + 1 témoin ont été exposés à des températures différentes:  $\pm 2^\circ\text{C}$ ,  $\pm 4^\circ\text{C}$ ,  $\pm 5^\circ\text{C}$ ,  $\pm 20^\circ\text{C}$ ,  $\pm 30^\circ\text{C}$  et  $\pm 40^\circ\text{C}$ . Les autres conditions expérimentales sont restées inchangées à:  $\text{HR} \pm 50\%$ , Vitesse de vent  $\pm 0,54 \text{ m/s}$ ,  $\text{C}_{\text{NO}_2} \pm 200 \mu\text{g/m}^3$  et une durée d'exposition d'environ 24 h. 27 mesures pour le tube du protocole et 24 pour le tube

Passam ont été réalisées pour évaluer l'effet de la température. La figure 9 présente les résultats de ces essais. Ils montrent que la température a une influence significative sur le débit d'échantillonnage des deux tubes à diffusion. On observe une augmentation d'environ 1,2% du débit d'échantillonnage par °C pour les deux tubes à diffusion. Cette augmentation semble être linéaire de 2°C à 40°C (voir les droites de régression obtenues sur la figure 9).

Le coefficient de diffusion du NO<sub>2</sub> dans l'air,  $D_{\text{NO}_2}$ , peut être calculé en utilisant la méthode d'évaluation établie par Hirschfelder et al. (1949). Elle découle de la théorie cinétique décrite dans les ouvrages de Hirschfelder et al. (1954), Chapman et Cowling (1970) et Bird et al. (1960). La formule proposée est:

$$D_{12} = \frac{0,001858 \times T^{3/2} \times \left( \frac{M_1 + M_2}{M_1 \times M_2} \right)^{1/2}}{P \times \sigma_{12}^2 \times \Omega_{(D,12)}} \quad (3)$$

ou T: température (K)

P: pression (atm)

$\sigma_{12}$ : diamètre de collision entre les centres moléculaires des espèces 1 et 2 (Å)

$\Omega_{(D,12)}$ : intégrale de collision (sans dimension)

$M_1, M_2$ : masses moléculaires des espèces 1 et 2 du mélange de gaz.

$\sigma_{12}$  et  $\Omega_{(D,12)}$  sont évalués à partir du calcul de l'énergie de Lennard-Jones et de l'application de la théorie de la viscosité des gaz purs (Reid et al., 1977).

Compte tenu de la relation (2), le débit d'échantillonnage est également fonction de  $T^{3/2}$ . Cette dépendance théorique, liée uniquement au processus de diffusion du NO<sub>2</sub> dans le tube, permet d'expliquer une évolution du débit d'échantillonnage de moins de 0,2 %/K (Gerboles et Amantini, 1993). Les réactions chimiques impliquées dans la capture du NO<sub>2</sub> par le TEA sont encore méconnues. Etant donné la similitude d'évolution des deux débits d'échantillonnage, on peut penser que cela est lié à l'effet de la température sur l'activation de processus impliqués dans le piégeage du NO<sub>2</sub> par le TEA. Seules des avancées dans la connaissance de la chimisorption du NO<sub>2</sub> par le TEA peuvent conduire à des solutions de limitation de cet effet.

Nous conseillons donc de corriger les valeurs des tubes à diffusion NO<sub>2</sub>, en utilisant les relations suivantes déduites des résultats de ces tests en chambre d'exposition:

Les débits d'échantillonnage calculés à 21,1°C sont pris comme références.

Tube du protocole:

$$SR \text{ (en cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}\text{)} = 0,85 \times [T(\text{en K}) - 294,25] + 72,8$$

Tube Passam:

$$SR \text{ (en cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}\text{)} = 0,60 \times [T(\text{en K}) - 294,25] + 51,2$$

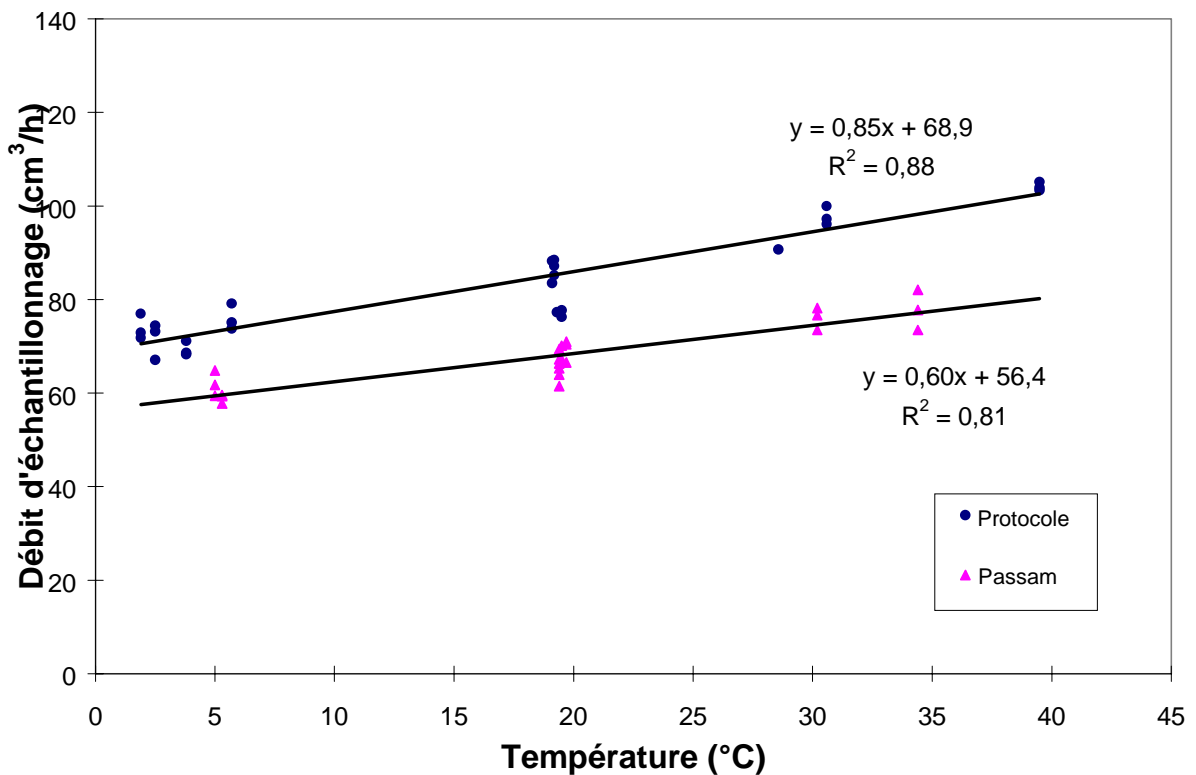


Figure 9: Débits d'échantillonnage en fonction de la température.

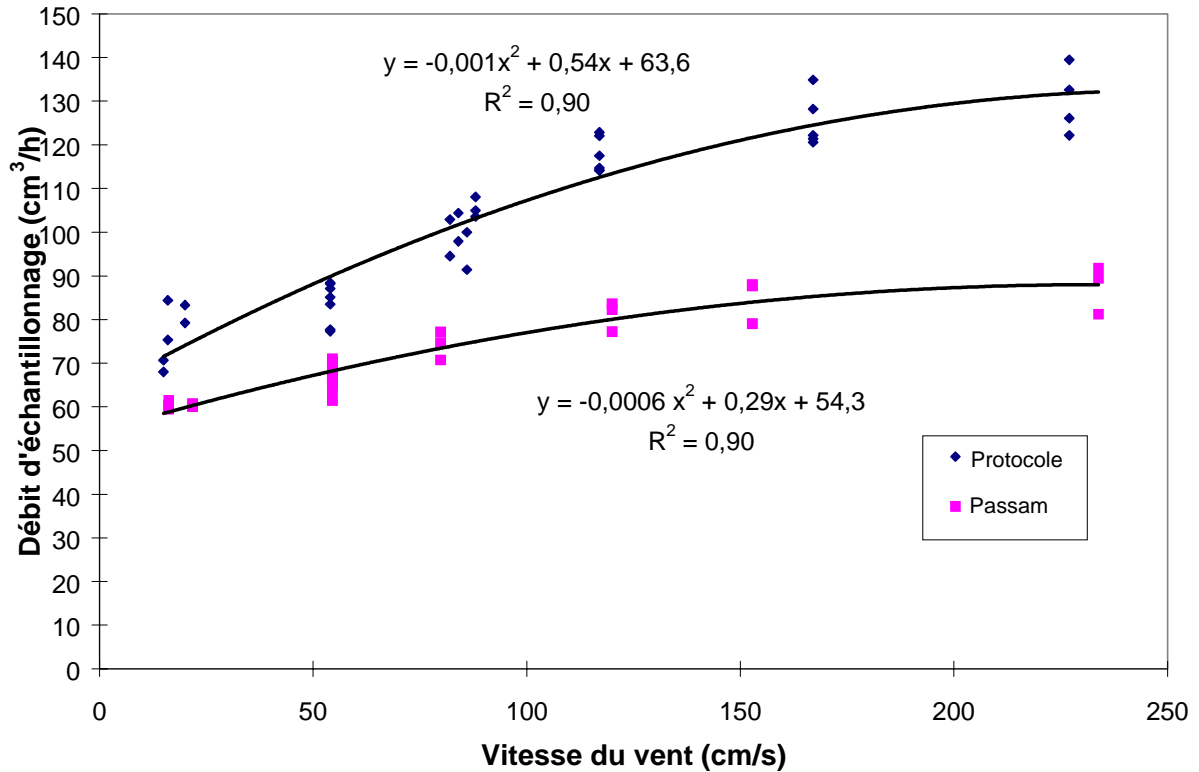
#### 4.-4 Influence de la vitesse du vent sur l'échantillonnage

L'influence de la vitesse du vent a été évaluée entre 0,15 et 2,4 m/s. A chaque essai, de 1 à 4 tubes + 1 témoin sont placés dans la chambre d'exposition à des positions sélectionnées, permettant d'exposer les échantillonneurs à 7 vitesses de vent différentes:  $\pm 0,15$ ,  $\pm 0,2$ ,  $\pm 0,5$ ,  $\pm 0,8$ ,  $\pm 1,2$ ,  $\pm 1,6$  et 2,4 m/s. Notons que les tubes ont été exposés à des vitesses de vent relativement faibles, la géométrie de la

chambre ne permettant pas d'atteindre des régimes de vent élevés supérieurs à 2,3 m/s. Les autres conditions expérimentales sont restées inchangées à:  $HR \pm 50\%$ ,  $T \pm 20^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{NO}_2} \pm 200 \mu\text{g}/\text{m}^3$  et une durée d'exposition d'environ 24 h. Au total, 37 mesures pour le tube du protocole et 30 pour le tube Passam ont été réalisées. La figure 10 présente les résultats de ces essais. Ils montrent que la vitesse du vent a une forte influence sur les débits d'échantillonnage des deux tubes à diffusion. L'évolution suit une courbe de tendance de type polynomial, ce qui est conforme aux quelques résultats trouvés dans la littérature sur ce sujet (Yanagisawa et al., 1986; Pérez Ballesta et al., 1993; Garcia Fouqué, 1998). On observe une augmentation élevée du débit d'échantillonnage de 56% pour le tube du protocole et de 42% pour le tube Passam entre 0,1 et 1 m/s. Notons que le débit d'échantillonnage calculée à partir des dimensions du tube du protocole (soit  $72,8 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ) est atteint quand les échantillonneurs sont exposés à des vitesses de vent faibles de l'ordre de 0,15 à 0,20 m/s. Ceci confirme l'hypothèse donnée au paragraphe 4.1 sur le fait que les essais menés à une vitesse de vent de 0,54 m/s vont avoir tendance à surestimer la valeur du débit d'échantillonnage du tube exposé. Cette même observation ne peut pas être faite pour les tubes Passam en raison de l'erreur systématique commise par Passam sur les mesures des tubes (cf. paragraphe 4.1).

Nous pouvons également remarquer que l'influence est beaucoup plus marquée pour les faibles vitesses de vent. En effet, pour le tube du protocole, le débit d'échantillonnage est augmenté de 28 % entre 0,1 et 0,5 m/s et de seulement 3 % entre 2 et 2,4 m/s. Parallèlement, le débit d'échantillonnage du tube Passam augmente de 22 % entre 0,1 et 0,5 m/s et de 1,2 % entre 2 et 2,4 m/s.

Le fait que la réponse du tube Passam soit moins influencée par la vitesse du vent que celle du tube du protocole est lié aux différences de dimensions des deux échantillonneurs. En effet, plus le rapport aire d'échantillonnage sur longueur de diffusion ( $A/z$ ) est élevé, plus l'échantillonneur sera "ouvert" et donc potentiellement soumis à l'influence du vent. Pour le tube du protocole, ce rapport est égal à 0,13 cm, alors que pour le tube Passam il est de 0,10 cm. Ceci confirme bien que l'influence du vent est bien fonction du rapport  $A/z$ .



**Figure 10: Débits d'échantillonnage en fonction de la vitesse du vent.**

Pour tenir compte de l'effet du vent, nous pouvons corriger les réponses des tubes du protocole en utilisant la relation suivante:

$$SR = -0,001 \times [V]^2 + 0,54 \times [V] + 63,6 \quad (5)$$

SR en  $\text{cm}^3/\text{h}$

et V en  $\text{cm}/\text{s}$

Pour les tubes Passam, une relation similaire ne peut être déduite des essais réalisés en raison de l'erreur systématique commise par Passam sur les mesures des tubes (cf. paragraphe 4.1).

Lors d'une campagne de mesures, il est difficile de connaître la vitesse du vent sur tous les sites d'échantillonnage. Nous préconisons donc d'utiliser la boîte de protection cylindrique proposée par la société Passam pour simplement limiter l'effet du vent sur l'échantillonneur. D'après les tests en soufflerie réalisés par Garcia-Fouqué (1998), pour des vents compris entre 0,1 et 2 m/s, on mesure à l'intérieur de la boîte des vitesses allant de 0,01 à 0,3 m/s. En reportant ces valeurs de vitesse de vent sur la courbe de la figure 10, on en déduit une augmentation du débit d'échantillonnage du tube du protocole de 91 % sans boîte de protection et de 23 % avec boîte de protection. Ceci montre l'intérêt d'utiliser une boîte de protection pour

des vitesses de vent inférieures à 2 m/s (environ 7 km/h). Néanmoins, à l'intérieur de la boîte de protection, les tubes à diffusion seront le plus souvent exposés à des vitesses de vent inférieures à 0,5 m/s, c'est-à dire, dans la zone où le débit d'échantillonnage varie le plus avec la vitesse du vent (voir figure 10). Au delà de 3 m/s (environ 11 km/h), l'effet devient trop important (>30 %) nous déconseillons l'utilisation des tubes à diffusion avec ou sans boîte de protection, les conditions n'étant plus favorable à l'échantillonnage par diffusion passive.

## 5- CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Ce rapport d'activité présente les résultats d'un ensemble d'essais en chambre d'exposition réalisés sur le tube à diffusion du protocole harmonisé établi par le groupe de travail "Echantillonnage passif" et sur le tube commercial Passam, pour la mesure du NO<sub>2</sub>.

Une phase de qualification du dispositif expérimental a permis de montrer le degré de stabilité tout à fait satisfaisant des différents paramètres contrôlés en chambre d'exposition: température, humidité, vitesse du vent et concentration en NO<sub>2</sub>.

Les débits d'échantillonnage ont tout d'abord été évalués en chambre d'exposition à  $82,4 \pm 4,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  pour le tube du protocole et à  $67,4 \pm 2,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  pour le tube Passam. Ces estimations sont supérieures aux valeurs attendues déduites des dimensions du tube ( $72,79 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  pour le tube du protocole et  $51,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  pour le tube Passam à 21,1°C). Pour le tube du protocole, cette différence d'environ 13% est liée à un léger effet du vent dont la vitesse a été fixée à 0,54 m/s pour ces essais (recommandations du projet de norme européenne prEN 13528-1 (1999)). Pour l'échantillonneur commercial testé, les mesures des tubes fournies par Passam sont systématiquement surestimées d'environ 30%, ce qui a comme conséquence de biaiser l'estimation du débit d'échantillonnage. Ce défaut a déjà été révélé lors des exercices d'intercomparaison des tubes commerciaux réalisées en 1999 (Plaisance, 1999).

L'influence des paramètres climatiques sur l'échantillonnage du tube a donné lieu à de multiples essais en chambre d'exposition. Ils ont montré que l'humidité a peu d'effet sur les débits d'échantillonnage des deux tubes. Par contre, un effet significatif de la température est obtenu avec une augmentation linéaire d'environ 1,2% du débit d'échantillonnage par °C pour les deux tubes à diffusion testés. Des relations ont été établies entre les débits d'échantillonnage et la température qui peuvent donner lieu à des corrections sur les mesures obtenues à l'aide de tubes à diffusion.

Les résultats de ces essais révèlent surtout que les deux tubes sont fortement influencés par la vitesse du vent. Le débit d'échantillonnage est augmenté de 56% pour le tube du protocole et de 42% pour le tube Passam, entre 0,1 et 1 m/s. L'influence la plus forte est obtenue à des vitesses de vent faibles inférieures à 0,5

m/s. Les évolutions des débits d'échantillonnage en fonction de la vitesse du vent ont été modélisées par deux fonctions polynomiales. Compte tenu de ces résultats, nous conseillons l'emploi d'une boîte de protection pour limiter cette influence dans des situations où la vitesse du vent est inférieure à 2 m/s (environ 7 km/h). Pour des vents forts ( au-delà de 3 m/s), les tubes à diffusion ne semblent plus être adaptés à l'échantillonnage des gaz avec ou sans boîte de protection. Il semble donc nécessaire lors des campagnes de mesures d'avoir des données météorologiques précises sur la zone échantillonnée. Ces informations peuvent permettre d'invalider des séries de mesures ou d'apporter des corrections aux valeurs de concentrations à l'aide des fonctions établies dans ce rapport.

De nombreuses investigations restent à mener pour améliorer la qualité des mesures réalisées à l'aide de tubes à diffusion et surtout rendre ce système plus résistant aux paramètres météorologiques. Pour cela, il nous apparaît important de réaliser des avancées sur les points suivants:

- l'amélioration des connaissances sur les mécanismes physico-chimiques impliquées dans le piégeage du  $\text{NO}_2$  par le TEA,
- des tests en chambre d'exposition de différentes formulations de solution de piégeage (avec comme objectif la diminution de l'effet de la température),
- l'étude d'un système de protection plus efficace (pour limiter l'effet du vent).



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AFNOR NF X 43-018, Dosage des oxydes d'azote par chimiluminescence. *Norme française homologuée*, Afnor, Paris (1983).

Atkins, D.H.F. et I. Quirino, A survey of nitrogen dioxide in Paris. *Rapport de la Commission des Communautés Européennes* EUR 13369 EN, Bruxelles (1992).

Bird, R.B., E.S. Stewart et E.N. Lightfoot, Transport phenomena. Eds. John Wiley & Sons, New York (1960).

Campbell, G.W., J.R. Stedman et K. Stevenson, A survey of nitrogen dioxide concentrations in the United Kingdom using diffusion tubes. *Atmospheric Environment* **28**, 477-486 (1994).

Chapman, S. et T.G. Cowling, The mathematical theory of non-uniform gases. *Third edition*, Cambridge University Press (1970).

De Santis, F., I. Allegrini, M.C. Fazio, D. Pasella et R. Piredda, Development of a passive sampling technique for the determination of nitrogen dioxide and sulphur dioxide in ambient air. *Analytica Chimica Acta* **346**, 127-134 (1997).

Gair, A.J. et S.A. Penkett, The effects of wind speed and turbulence on the performance of diffusion tube samplers. *Atmospheric Environment* **29**, 2529-2533 (1995).

Garcia-Fouqué, S., Etude de la mesure de l'ozone par tube à diffusion - Application sur le terrain. *Thèse de doctorat*, Université de Technologie de Compiègne (1998).

Gerboles, M. et L. Amantini, Validation of measurement by NO<sub>2</sub> passive sampler- A comparison with chemiluminescent monitor. *Note technique TN I/93/107*, ERLAP, Ispra (1993).

Hirschfelder, J.O., R.B. Bird et E.L. Spatz, The transport properties of gases and gaseous mixtures II. *Chemical Review* **44**, 205-231 (1949).

Hirschfelder, J.O., C.F. Curtiss et R.B. Bird, Molecular theory of gases and liquids. Eds. John WILEY & SONS (1954).

Moriske, H.J. et M. Schöndube, Use of passive samplers for measuring nitrogen dioxide in developing and developed countries. *Proceedings of the 11th World Clean Air Congress*, Durban, Afrique du Sud (1998).

Palmes, E.D. et A.F. Gunnison, Personal monitoring device for gaseous contaminants. *American Industrial Hygiene Association Journal* **34**, 78 (1973).

Pérez Ballesta, P., E. Gonzalez Ferradas et A. Minana Aznar, Effects of the diffusion membrane on passive sampling. *Environmental Science and Technology* **27**, 2031-2034 (1993).

Plaisance H., Techniques d'échantillonnage passif pour mesurer NO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub> dans l'air ambiant. *Rapport LCSQA 1998/1, Ecole des Mines de Douai* (1998).

Plaisance H., Etablissement d'un protocole d'utilisation des tubes à diffusion: Intercomparaison de tubes à diffusion NO<sub>2</sub> et tests de méthodes géostatistiques d'interpolation . *Rapport LCSQA 1999/1, Ecole des Mines de Douai* (1999).

Reid, R.C., J.M. Prausnitz et T.K. Sherwood, The properties of gases and liquids. *Third edition, Mc Graw-Hill Book Compagny* (1977).

Yanagisawa, Y., C.P. Hemphill, J.D. Spengler, P.B. Ryan, Wind effect on absorption rate of NO<sub>2</sub> passive sampler, Palmes tube and filter badge. 79th Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, Minneapolis, Minnesota, June 22-27 (1986).