

ÉCOLE DES MINES DE DOUAI
DÉPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

Étude n° 7

**SYNTHÈSE DE L'EXPÉRIENCE ACQUISE PAR LES
RÉSEAUX SUR L'ÉCHANTILLONNAGE PASSIF DU NO₂**

Segunda GARCIA-FOUQUÉ, Jean-Luc HOUDRET, Hervé PLAISANCE
avec la collaboration technique de Stéphanee SAUVAGE et Benoît HERBIN

Mai 2000

SOMMAIRE

RESUME.....	1
I. INTRODUCTION	2
II. RAPPELS SUR L'ÉCHANTILLONNAGE PASSIF.....	3
II.1. DÉFINITION	3
II.2. PRINCIPE	3
III. AVANTAGES ET INCONVÉNIENTS.....	3
IV. THÉORIE : LA LOI DE FICK.....	4
I. PRÉSENTATION	7
II. OBJECTIFS DES CAMPAGNES DE MESURES PAR TUBE À DIFFUSION.....	8
III. MÉTHODOLOGIES DES MESURES DE NO₂ PAR ÉCHANTILLONNAGE PASSIF	9
III.1. MÉTHODE DE PRÉPARATION ET D'ANALYSE DES TUBES	9
<i>III.1.1. Préparation des tubes.....</i>	<i>11</i>
<i>III.1.2. Extraction et analyse des tubes.....</i>	<i>12</i>
III.2. PLAN D'ÉCHANTILLONNAGE POUR LA RÉALISATION D'UNE CAMPAGNE DE MESURE (CHOIX DES SITES, MAILLAGE, DURÉE D'ÉCHANTILLONNAGE)	14
<i>III.2.1. Choix des sites et recommandations de placement des tubes.....</i>	<i>14</i>
<i>III.2.2. Durée d'échantillonnage.....</i>	<i>15</i>
<i>III.2.3. Population et superficie des agglomérations étudiées par les réseaux.....</i>	<i>16</i>
<i>III.2.4. Types de sites.....</i>	<i>18</i>
<i>III.2.5. Maillage et densité de tubes.....</i>	<i>18</i>
III.3. SUIVI DE LA QUALITÉ DES MESURES (JUSTESSE, RÉPÉTABILITÉ DES MESURES...)	22
<i>III.3.1. Critères d'acceptation des données.....</i>	<i>22</i>
<i>III.3.2. Problèmes de validation des données.....</i>	<i>26</i>
<i>III.3.3. La précision de la méthode.....</i>	<i>27</i>
<i>III.3.4. Les limites de détection et de quantification.....</i>	<i>28</i>
<i>III.3.5. Le rapport aux valeurs limites.....</i>	<i>29</i>
III.4. INTERPOLATION DES DONNÉES POUR L'ÉTABLISSEMENT D'UNE CARTOGRAPHIE DE LA POLLUTION.....	30
IV. CONCLUSION	34
I. OBJECTIFS.....	37
II. DÉROULEMENT DE LA CAMPAGNE D'INTERCOMPARAISON.....	37

II.1.	PHASE 1 : TEST DE L'ANALYSE DES TUBES.....	38
II.2.	PHASE 2 : TEST DE LA PRÉPARATION DES TUBES	39
II.3.	PHASE 3 : TEST DE LA PRÉPARATION ET DE L'ANALYSE DES TUBES	39
II.4.	LES PARTICIPANTS	39
III.	EXPLOITATION DES RÉSULTATS.....	40
III.1.	RÉSULTATS.....	42
III.2.	RÉSULTATS DES LABORATOIRES DE RECHERCHE ET DES PRINCIPAUX FOURNISSEURS	46
III.3.	DISCUSSION.....	48
IV.	DISCUSSION ET CONCLUSION.....	50
ANNEXES		

RÉSUMÉ DE L'ÉTUDE N°7 DU RAPPORT D'ACTIVITÉS DE L'EMD 2000
Étude suivie par Segunda GARCIA-FOUQUÉ, Jean-Luc HOUDRET et Hervé PLAISANCE

SYNTHÈSE DE L'EXPÉRIENCE ACQUISE PAR LES RÉSEAUX SUR L'ÉCHANTILLONNAGE PASSIF DU NO₂

Cette étude, à l'initiative du GT « échantillonnage passif », présente l'état des lieux de l'expérience acquise par les AASQA en matière d'échantillonnage passif du NO₂ par tube à diffusion. Elle comprend une synthèse des rapports des réseaux de surveillance de la qualité de l'air et les résultats d'une campagne d'intercomparaison des tubes NO₂ comprenant 19 participants.

La première partie de cette étude présente la synthèse bibliographique issue des rapports des différentes campagnes de mesures du NO₂ menées par les réseaux. La méthodologie d'utilisation des tubes NO₂ par les réseaux est exposée, avec comme fil conducteur la procédure employée par ERLAP et l'EMD. Ces travaux mettent en lumière une hétérogénéité entre utilisateurs dans les critères de validation des tubes, notamment au niveau du suivi de l'assurance qualité. Un effort doit être poursuivi pour certains réseaux et engagé pour d'autres en vue d'afficher des cartographies de la pollution les plus fiables possibles. À cet effet, les critères de validation des mesures passives retenus dans ce rapport servent de base à l'amélioration de l'exploitation et de la qualité des mesures.

La deuxième partie s'appuie sur des campagnes d'intercomparaison des tubes NO₂, faisant intervenir 15 réseaux et 4 laboratoires de recherche. Trois types de tubes commerciaux ont par ailleurs été testés (Gradko, Passam et Radiello). Trois phases ont été scindées : a) préparation des tubes à diffusion, b) analyse, c) préparation et analyse. Deux critères ont été retenus : la répétabilité et la justesse des mesures, estimées respectivement par le coefficient de variation moyen (CV_{moy}) et l'écart-relatif moyen (ER_{moy}). Les résultats moyens calculés à partir des mesures des participants communs aux 3 phases indiquent que le coefficient de variation moyen reste acceptable pour le test de l'analyse avec 6,9% (2,3-23,2%), il est nettement plus élevé pour le test sur la préparation avec 11,3% (3,4-31,5%) et pour celui de la préparation + l'analyse avec 13,9% (1,9-34,6%). La justesse de la méthode passive est la moins fiable pour le dernier test avec un ER_{moy} de -26,1%, contre -16,4% pour le test de l'analyse et -8,4% pour le test de la préparation. L'ensemble des résultats moyens montre essentiellement des problèmes de préparation des tubes, à l'origine des plus grandes fluctuations dans les mesures assurées par tube à diffusion. Des recommandations sont proposées pour améliorer la fiabilité des mesures lors de l'analyse des tubes mais surtout lors de leur préparation qui semble constituer l'étape limitante de la méthode passive. Une amélioration sensible peut être attendue compte tenu des mesures répétables et justes réalisées par les laboratoires de recherche : CV allant de 2,6 à 6,4% et écarts moyens entre tubes et analyseurs au maximum de 8,5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour des teneurs en NO₂ de 20 à 40 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Les tubes commerciaux testés en parallèle pour la phase complète préparation + analyse des tubes, affichent des mesures performantes pour les tubes Passam ($CV_{\text{moy}} = 1,7\%$ et $ER_{\text{moy}} = -3,4\%$), alors que les mesures des tubes Gradko et Radiello présentent des problèmes de fiabilité (respectivement $CV_{\text{moy}} = 18,2\%$, $ER_{\text{moy}} = -50,8\%$ et $CV_{\text{moy}} = 12,8\%$ et $ER_{\text{moy}} = 47,9\%$).

De tels travaux réalisés dans le cadre du GT devraient être encouragés compte tenu des informations recueillies, mais aussi de l'apport des collaborations réalisées entre réseaux et des laboratoires de recherche de pollution atmosphérique. Cela devrait permettre aux réseaux de bénéficier de l'expérience de ces laboratoires et constituer ainsi une aide pour une meilleure connaissance et maîtrise de la technique passive.

CHAPITRE 1 : PRÉSENTATION ET OBJECTIFS

I. INTRODUCTION

Aujourd'hui, les échantillonneurs passifs sont de plus en plus utilisés par les associations agréées de surveillance de la qualité de l'air (AASQA) pour cartographier les niveaux de pollution dans des zones comprenant une répartition complexe des émissions telles que celles des villes. L'échantillonneur classique se présente sous la forme d'un tube inventé à l'origine par Palmes et al. en 1976¹. Son mode d'échantillonnage est basé sur le principe de la diffusion moléculaire d'un polluant à travers une couche d'air (délimitée par un tube) jusqu'au milieu où il est capté.

Cette technique permet de couvrir une large zone géographique contrairement aux stations de mesure en continu et ainsi d'atteindre un niveau d'information élevé sur la répartition spatiale d'un polluant sur la zone. Elle permet notamment d'équiper un nombre important de sites sans coût excessif, ce qui constitue un bon complément à la surveillance en continu réalisée par les analyseurs. Par ailleurs, à l'horizon 2000 l'évaluation de la qualité de l'air doit être réalisée sur tout le territoire français d'après la loi sur l'air de décembre 1996.

Un projet de norme CEN² établi par le Groupe de Travail européen WG 11 « Diffusif samplers » décrit les critères d'évaluation de la procédure de mesure des échantillonneurs passifs utilisés pour la détermination des gaz et vapeurs dans l'air ambiant. Le projet spécifie les procédures d'assurance qualité afin de valider la technique passive et préconise une validation en laboratoire au moyen d'une chambre d'exposition (étude de l'influence des paramètres météorologiques, gaz interférents...) et une validation dans l'air ambiant.

Les travaux présentés dans ce rapport se sont déroulés dans le cadre du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) au sein de l'École des Mines de Douai (EMD) (cf. chapitre 2). Elle s'accompagne d'une participation au Groupe de Travail français (GT) "échantillonnage passif" dont l'objectif est d'harmoniser les méthodes d'utilisation des tubes à diffusion et d'échanger les retours d'expérience et études en cours. À l'initiative de ce GT, l'idée d'une étude d'intercomparaison par tube à diffusion pour la mesure de NO₂ a été émise. La mise en place et la gestion de cette étude ont été assurées par l'EMD et font l'objet des travaux présentés dans le chapitre 3.

¹ Les premiers travaux datent de 1973 (Palmes et Gunnison, 1973) mais la forme classique du tube de Palmes est celle datant de 1976.

² PREN 13528-1 : « Ambient air quality – Diffusive samplers for the determination of gases and vapours – Requirements and test methods »

Suite aux nombreuses campagnes de mesures par tube à diffusion réalisées par les AASQA, il apparaît nécessaire de faire un point sur l'expérience acquise et sur les méthodologies adoptées et ceci plus particulièrement pour la mesure de NO₂ qui est le polluant le plus étudié. Cette étude de synthèse s'appuie sur les informations contenues dans les rapports des AASQA sur les campagnes de mesures réalisées par échantillonnage passif. Elle constitue la première partie de ce rapport. Une étude d'intercomparaison des tubes à diffusion menée en collaboration avec les réseaux vient compléter ces travaux.

II. RAPPELS SUR L'ÉCHANTILLONNAGE PASSIF

II.1. Définition

Par définition, l'échantillonnage passif est basé sur le transfert de matière d'une zone à une autre sans mouvement actif de l'air. Le contact de l'air à analyser avec un milieu de captage est dans ce cas induit par convection naturelle et diffusion.

II.2. Principe

Le principe général de l'échantillonneur passif consiste en un capteur contenant un adsorbant ou un absorbant (support solide imprégné de réactif chimique) adapté au piégeage spécifique d'un polluant gazeux. Dans notre cas, NO₂ est piégé par absorption dans une solution de triéthanolamine (notée TEA).

Le polluant gazeux est transporté par diffusion moléculaire à travers la colonne d'air formée par le tube jusqu'à la zone de piégeage où il est retenu et accumulé sous la forme d'un ou plusieurs produits d'absorption. Dans la pratique, l'échantillonneur est exposé dans l'air ambiant, puis ramené au laboratoire où l'on procède à l'extraction et à l'analyse des produits d'absorption.

III. AVANTAGES ET INCONVÉNIENTS

Les avantages et les inconvénients des échantillonneurs passifs pour l'échantillonnage de NO₂ sont rappelés par De Saeger et al. (1991). Les avantages présentés sont les suivants :

- technique analytique simple
- pas d'alimentation électrique, pas d'entretien ni de protection contre les intempéries

- préparation, mise en œuvre et analyse faciles
- possibilité d'utilisation d'échantillonneurs en grand nombre
- aucun étalonnage sur le terrain
- possibilité de réutilisation, coûts peu élevés.

Les inconvénients de la méthode sont les suivants :

- ne convient pas pour les échantillonnages de courte durée, sauf pour les niveaux élevés ;
- ne fournit pas de données en temps réel ;
- possibilité d'erreur lors des fluctuations rapides de concentration (exemple lors de pics de pollution).

Cependant, de telles considérations ne s'appliquent pas à tous les types d'échantillonneurs, ni à tous les polluants mesurés. Un certain nombre d'auteurs utilisent des systèmes de protection contre les intempéries, pour diminuer l'influence du vent et/ ou celle de la lumière :

- systèmes en forme de boîte pour protéger des tubes pour la mesure de NO₂, SO₂ et O₃ (Garcia-Fouqué et al., 1999b ; Hangartner et al., 1990), ou des badges O₃ (Koutrakis et al., 1994) et des badges COV (Bergerow et al., 1995)
- système en forme de couvercle pour des badges NH₃ (Svensson, 1994)
- barrière de diffusion à l'entrée de l'échantillonneur (Koutrakis et al., 1994).

L'étalonnage des mesures des tubes avec les valeurs intégrées d'un analyseur en continu peut s'avérer nécessaire lorsque le coefficient de diffusion n'est pas connu (exemple de l'ozone) ou pour vérifier que le débit d'échantillonnage expérimental (cf. § V) correspond bien à la valeur calculée.

IV. THÉORIE : LA LOI DE FICK

La diffusion ordinaire est définie comme un transfert de matière d'une région à une autre dû à un gradient de concentration. Pendant l'échantillonnage, ce dernier s'établit dans le tube entre le milieu absorbant et l'extrémité ouverte de l'échantillonneur. Dans des conditions de température et de pression constantes, pour un régime fluide laminaire, le flux unidirectionnel (un seul axe) d'un gaz 1 à travers un gaz 2 est régi par la première loi de Fick :

$$F_{12} = -D_{12} \frac{dC_{12}}{d\ell} \quad (1)$$

- où F_{12} : flux unidirectionnel du gaz 1 (le polluant) dans le gaz 2 (l'air) ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
 D_{12} : coefficient de diffusion moléculaire du gaz 1 dans le gaz 2 ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
 $dC_{12}/d\ell$: gradient linéaire de concentration le long du trajet de diffusion
 C_{12} : concentration du gaz 1 dans le gaz 2 ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)

Pour un échantillonneur cylindrique, de longueur de diffusion L (cm) et de section interne S (πr^2 , avec r le rayon de la surface réactive) (cm^2), présentant un gradient de concentration $C - C_0$ le long du capteur (cf. figure 1), la quantité Q de gaz 1 transférée (mol) est connue par intégration de l'équation (1) :

$$Q = F_{12} \cdot S \cdot t = -D_{12} \frac{(C_0 - C) \cdot S \cdot t}{L} \quad (2)$$

- où : C : concentration ambiante du gaz 1
 C_0 : concentration du gaz 1 à la surface du réactif
 $(C_0 - C)/L$: gradient de concentration le long de l'échantillonneur cylindrique de longueur L

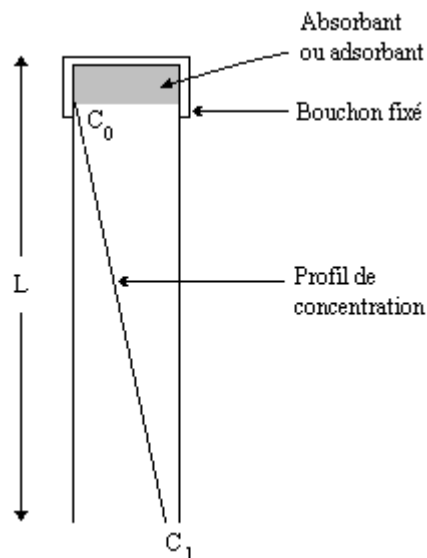


Figure 1 : Profil modélisé de la concentration du polluant dans un tube à diffusion

En supposant que l'efficacité de captage du polluant par le milieu absorbant est de 100%, les conditions limites des concentrations sont telles que $C_0 = 0$ au voisinage du piège d'où $C - C_0 = C$. L'équation (2) devient alors :

$$Q = D_{12} \frac{S}{L} C \cdot t \quad (3)$$

À partir de l'équation (3), la concentration s'écrit :

$$C = \frac{QL}{D_{12} S t} \quad (4)$$

Le coefficient de diffusion de NO_2 utilisé pour le calcul des concentrations est celui donné par Palmes et al. (1976) dans l'air, à 20°C et 1 atm : $D_{\text{NO}_2} = 0,154 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Les dimensions du tube de Palmes considérées sont les suivantes (sources Gradko Ltd 1999) : Longueur $L = 7,116 (\pm 0,020) \text{ cm}$, Diamètre $2r = 1,091 (\pm 0,015) \text{ cm}$.

Brown et al. (1984) définissent le débit d'échantillonnage (en $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) par les équations suivantes :

$$D_{\text{éch}} = \frac{D_{12} S}{L} = \frac{Q}{C \cdot t} \quad (5)$$

$D_{\text{éch}}$ ne dépend que des dimensions de l'échantillonneur (S et L) et du coefficient de diffusion moléculaire D_{12} .

CHAPITRE 2 : SYNTHÈSE DES RAPPORTS DES RÉSEAUX SUR LES CAMPAGNES PAR ÉCHANTILLONNAGE PASSIF DU NO₂

I. PRÉSENTATION

Le polluant le plus étudié par les AASQA est le NO₂. Il a fait l'objet de près de 100 campagnes de mesures entre 1989 et 1998, alors que leurs nombres pour d'autres polluants (O₃, SO₂, BTX) ne dépassaient pas 10 campagnes (Houdret, 1998). La synthèse de l'expérience acquise par les réseaux se limitera donc à la méthodologie d'échantillonnage du NO₂.

La mesure du NO₂ est réglementée par la directive européenne (du 7 mai 1985) et la législation française d'après la loi sur l'air de décembre 1996. La directive NO₂ de la CEE demande de réaliser des mesures dans les endroits où le risque de dépassement de la valeur limite est le plus fort. Cependant, cette directive distingue deux sortes de sites :

- les sites sous l'influence directe de la pollution automobile importante (rues canyons et carrefours)
- les sites se trouvant dans des zones plus étendues soumises aux émissions des sources fixes, sans exclure un impact possible de la pollution automobile.

À la demande de la commission européenne, certaines recommandations ont été élaborées par un groupe de travail afin d'appliquer parfaitement cette directive européenne dans un souci d'harmonisation des réseaux de mesure. Elles sont préconisées par Beier et al. (1989) :

- critère de maximum de population
- critère d'exposition (risque individuel d'exposition dans des zones fortement fréquentées)
- critère de représentativité (densité de stations NO₂ par rapport à la population - 1 station pour 16 km² ou pour 500 000 habitants).

Afin de réaliser des cartographies de pollution dans la zone à surveiller, les réseaux ont de plus en plus recours à l'échantillonnage passif, technique qui présente de nombreux avantages (cf. chapitre 1, § 4) et qui peut répondre à un nouveau besoin stipulé dans la loi sur l'air imposant une couverture de tout le territoire français à l'horizon 2000.

L'intérêt grandissant pour cette technique fait qu'il apparaît aujourd'hui essentiel de connaître les limites et la pertinence des valeurs affichées par les tubes à diffusion. Aussi,

une synthèse et une analyse de l'expérience acquise en France et au Centre Commun de Recherche (ERLAP¹) sont ici proposées. Nous avons fait la demande auprès de toutes les AASQA pour rassembler l'ensemble des rapports d'études sur les tubes à diffusion. Au total, 41 rapports ont été recensés servant de base à cette étude bibliographique, réalisés par 17 réseaux² et ERLAP (en collaboration avec 3 AASQA et 2 organismes européens). Ils présentent les résultats des campagnes de mesures réalisées sur 35 agglomérations.

II. OBJECTIFS DES CAMPAGNES DE MESURES PAR TUBE A DIFFUSION

Les objectifs des campagnes de mesure effectuées sont les suivants :

- estimation de la répartition spatio-temporelle régionale ou urbaine
- validation du choix d'un site
- étude de la distribution du NO₂ et caractérisation des stations existantes dans le cadre du PDU³ et du PRQA⁴
- définition de la structure d'un réseau d'une ville existant ou à venir avec l'implantation de nouvelles stations de mesure, avec caractérisation des types de sites (urbain de fond, de trafic)
- remplacement d'une ou plusieurs stations fixes, couverture d'une nouvelle zone
- élargissement de la zone de surveillance
- études d'impact sur la qualité de l'air :
 - impact de l'ouverture de la déviation d'une nationale, de la présence d'une autoroute, de tunnels
 - impact des retombées industrielles
- évolution de la distribution du NO₂ sur l'agglomération en 5 ans due au changement du réseau urbain (Oramip, 1996)
- comparaison inter-laboratoire (Ampadi LR, 1998c)
- intercomparaison des tubes commerciaux pour la mesure de NO₂, NO, SO₂ et O₃ (Airnormand)
- évaluation critique de la conception d'un réseau et détermination des risques individuels dans les zones fortement fréquentées et densément peuplées (ERLAP : De Saeger et Payrissat, 1991 ; Oramip et ERLAP : Della Massa et al., 1994 ; Arema LM, 1999) afin de

¹ European Reference Laboratory of Air Pollution : Laboratoire Européen de Référence de la Pollution de l'Air (Ispra, Italie)

² Aerform, Airlor, Airmaraix, Atmo Auvergne (ex Ampac), Ampadi LR (aujourd'hui Air LR), Arequa, Arpam, Arema LM (ex Arema LRT), Arsqq, Ascoparg, Aspa, Asqap, Coparly, Espac, Oramip, Airparif, Airnormand

³ Plan de Déplacement Urbain

⁴ Plan Régional de la Qualité de l'Air

cerner des zones susceptibles de dépasser les limites de la directive européenne (85/203/CEE) et de vérifier si le réseau couvre toutes les zones à risque pour la surveillance de NO₂.

La vérification des zones à risques en fonction des valeurs guides et limites de la directive européenne (cf. § III.3.5) est effectuée dans la majorité des cas, ce qui est le premier objectif pour un réseau européen. L'exploitation des données obtenues en fonction des saisons, des conditions météorologiques, des émissions issues du trafic, de zones industrielles et sources domestiques (l'hiver) permet d'expliquer l'évolution spatio-temporelle du NO₂.

III. MÉTHODOLOGIES DES MESURES DE NO₂ PAR ÉCHANTILLONNAGE PASSIF

Il ressort de l'enquête réalisée par Houdret (1998) sur les mesures par échantillonnage passif (de NO₂, SO₂, O₃, BTX, ...) effectuées par les réseaux que :

- les analyses et préparations des tubes à diffusion sont en majorité assurées par des laboratoires (municipaux, départementaux, privés, universitaires...), près de deux fois plus que les fournisseurs commerciaux de tubes (Gradko Ltd, Passam, Radiello, Ogawa) ;
- les sites choisis sont essentiellement urbains de fond, puis de façon moindres de trafic ;
- diverses études de contrôle de qualité des mesures ont été réalisées ;
- les tests statistiques utilisés sont variés et hétérogènes ;
- plusieurs systèmes d'exploitation ont été utilisés pour le traitement des données : logiciels, interpolation, cartographies.

Dans les rapports des AASQA étudiés, il existe une certaine hétérogénéité dans la présentation des études par tube à diffusion pour la mesure de NO₂. Cependant, il apparaît que dans la majorité des cas elles se sont inspirées ou ont directement appliqué la méthodologie d'utilisation des tubes développée par ERLAP qui nous servira donc de fil conducteur.

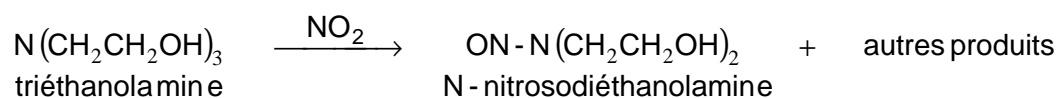
III.1. Méthode de préparation et d'analyse des tubes

Un protocole d'harmonisation pour la mesure de NO₂ par tube à diffusion est en cours de finalisation. Il a été édité à partir des protocoles utilisés dans les AASQA dont une première version a déjà été rédigée (Houdret, 1997).

Les échantillonneurs passifs les plus utilisés sont les tubes classiques de Palmes. Ils sont en plastique (acrylique) de dimensions connues (cf. § V), munis aux deux extrémités de

2 bouchons en polyéthylène. L'un est coloré pour identifier l'emplacement des grilles en acier inoxydable (2 ou 3) imprégnées de triéthanolamine (absorbant de NO₂) et l'autre translucide est retirée au début de l'échantillonnage (cf. Figure 3).

Bien que la chimie d'absorption du NO₂ soit encore mal connue, une stœchiométrie mole à mole existe entre NO₂ capté et NO₂⁻ présent dans la solution d'extraction. D'après Volhardt (1990), NO₂ mis en présence de TEA donne du N-nitrosodiéthanolamine :



Après extraction et analyse des ions NO₂⁻ formés, la concentration en NO₂ (en µg.m⁻³) est déterminée par la première loi de Fick précédemment présentée.

L'analyse des rapports des AASQA montre qu'une forte proportion de laboratoires (54%) et réseaux (32%) réalise la préparation et/ou l'analyse des tubes à diffusion (cf. Figure 2). Le mode opératoire source, lorsqu'il est cité, est en général issu de la méthodologie adoptée par ERLAP. Le principal fournisseur de tubes est Gradko (dans un seul cas Passam).

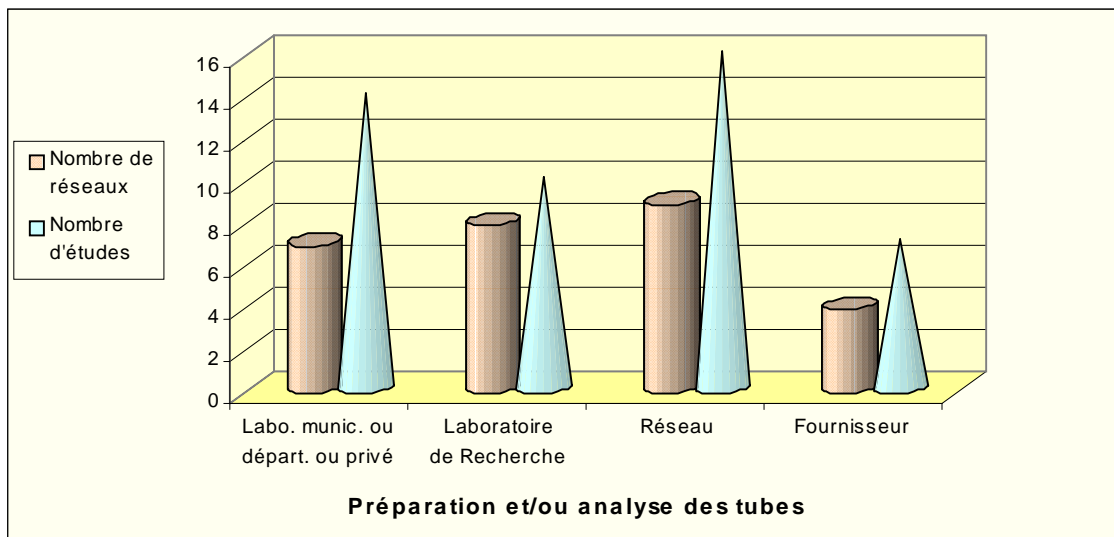


Figure 2 : Répartition des organismes assurant la préparation et/ou l'analyse des tubes à diffusion pour les réseaux¹

III.1.1. Préparation des tubes

Lors de la préparation des tubes avant l'exposition, l'ensemble du matériel le constituant est soigneusement nettoyé pour éviter toute contamination. Les modes de nettoyage varient. À titre d'exemple, le protocole de ERLAP (Atkins, 1978 ; Gerbolès et al., 1996) préconise un nettoyage des grilles par un traitement au détergent dans un bain aux ultrasons, puis un lavage à l'eau déminéralisée et un séchage à 100°C. Un autre exemple est donné par le protocole de l'EMD (Plaisance, 1998), pour lequel tous les composants du tube sont plongés dans un bécher rempli d'eau déminéralisée, placé sous agitation pendant 3 heures. L'eau est renouvelée 3 fois. Chaque partie est ensuite saisie à l'aide d'une pince brucelle, passée sous un jet d'eau déminéralisée avant d'être séchée à l'air comprimé. Cette opération de lavage et séchage est répétée 3 fois. Le tube est assemblé au fur et à mesure du nettoyage de ses composants.

La solution d'imprégnation est préparée juste avant son utilisation. Elle se compose d'une solution aqueuse de TEA, le réactif, de Brij 35², un composé hygroscopique ou mouillant qui a pour rôle de favoriser l'imprégnation de la solution sur les grilles. La solution préparée par les utilisateurs de tubes NO₂ a généralement la composition suivante

¹ Sous la dénomination réseaux, pour tous les graphes et tableaux présentés, sont pris en considération les réseaux français et homologues européens ayant collaboré avec ERLAP (5 collaborations dont 3 avec des réseaux français et 2 avec des organismes européens). Les travaux de ERLAP étant issus de collaborations différentes sont présentés individuellement.

² Nom commercial de l'éther laurique de polyoxyéthylène

(Plaisance, 1998 ; Atkins, 1978 ; Gerbolès et al., 1996)¹ :

- 11,2 g de TEA dans une fiole jaugée de 100 mL (TEA à 10% v/v)
- 0,309 g de Brij 35² (Brij 35 à 0,3% v/v)
- complément à 100 mL avec de l'eau déminéralisée
- fermeture hermétique de la fiole jaugée et agitation, puis placement dans un bain à ultrasons jusqu'à dissolution totale du Brij 35.

Un volume de 30 μL de solution réactive est déposé au centre des grilles à l'aide d'une micropipette. Cette quantité est suffisante pour imprégner toute la surface des grilles. Certains déposent jusqu'à 40 à 50 μL de solution. Pour une imprégnation efficace, le tube, une fois fermé hermétiquement, est placé verticalement bouchon rouge vers le bas pendant quelques minutes (45 min préconisées par Plaisance, 1998). D'après Hangartner et al. (1989), si leur exposition n'est pas immédiate, les tubes peuvent être conservés à 4°C au réfrigérateur jusqu'à leur utilisation.

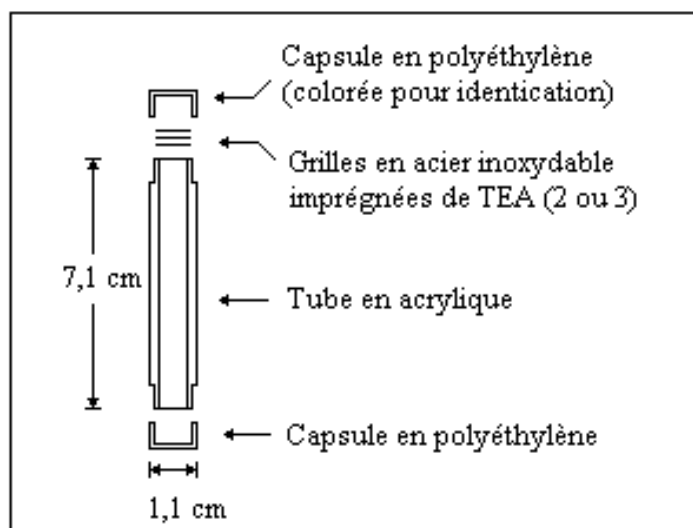


Figure 3 : Tube à diffusion de Palmes pour la mesure de NO_2

III.1.2. Extraction et analyse des tubes

Deux méthodes d'analyse des tubes sont proposées, l'une par colorimétrie et l'autre par chromatographie ionique. Elles ont toutes deux été utilisées directement ou indirectement par les réseaux. Les tubes Gradko sont les échantillonneurs commerciaux les plus employés dans les rapports des réseaux. Pour l'analyse des tubes, ce fournisseur a

¹ Le fournisseur Passam utilise des tubes commercialisés du même nom (longueur 7,35 cm, diamètre 1 cm) imprégnés de TEA/Glycérol dont la formulation n'est pas communiquée. Le fournisseur Gradko utilise les tubes de Palmes imprégnés de 50 μL d'une solution aqueuse de TEA à 50% en volume noté v/v et 0,75% v/v de Brij 35.

² Masse volumique : $\rho = 1,03 \text{ kg.L}^{-1}$

utilisé par le passé la méthode par chromatographie ionique, actuellement la méthode colorimétrique, alors que l'EMD a retenu la chromatographie et ERLAP la colorimétrie. Cette dernière méthode est la plus répandue du fait de son faible coût.

III.1.2.1. Méthode spectrométrique

L'analyse colorimétrique utilise une variante de la méthode de Griess-Saltzman (Atkins, 1978) retenue par ERLAP. Une fois la capsule translucide retirée, l'on ajoute à l'aide d'une micropipette 3,15 mL d'une solution de sulfanilamide à 2% (m/v¹) et de NEDA (naphtyléthylènediamine) à 0,007% (m/v) dans de l'acide orthophosphorique à 5% (v/v). Cette solution est préparée au moment de son usage. Le tube est refermé hermétiquement puis agité. Le NO₂⁻ formé à partir du NO₂ réagit avec l'acide et le sulfanilamide pour donner un sel de diazonium qui s'associe avec le dérivé de naphtalène pour former un colorant azoïque (complexe coloré). Après un temps de développement de la couleur de 30 min, la solution colorée est mesurée par spectrophotométrie à 542 nm. La quantité de NO₂⁻ (donc celle de NO₂) est mesurée à partir d'une courbe d'étalonnage, établie avec des solutions standards de NaNO₂, de la forme $A = f([NO_2^-])$ avec A l'absorbance de la solution et [NO₂⁻] la concentration en ions nitrite extraits. Compte tenu du fait qu'il se forme des ions nitrite dans les tubes témoins (tubes fermés), malgré les précautions prises, la quantité formée est prise en compte en la soustrayant systématiquement aux valeurs des tubes exposés.

La méthode colorimétrique utilisée par les réseaux fait cependant apparaître quelques variantes dans les proportions des réactifs de coloration, la longueur d'onde (540 ou 542 nm), ..., ce qui est pris en compte dans le protocole harmonisé cité au paragraphe III.1. Nous nous limitons uniquement à la présentation du protocole de ERLAP.

III.1.2.2. Méthode chromatographique

La méthode utilisée par l'École des Mines de Douai est basée sur une analyse chromatographique des ions NO₂⁻ formés (Plaisance, 1998). La chromatographie ionique est une méthode spécifique des ions en présence contrairement à la méthode colorimétrique qui détermine l'absorbance d'une solution colorée. La capsule translucide du tube est enlevée puis 2,5 mL d'eau déminéralisée sont ajoutés dans le tube, ce qui permet de solubiliser entièrement les produits d'absorption du NO₂. Le tube est refermé hermétiquement puis agité manuellement pendant 2 min. La quantité d'ions NO₂⁻ formée est ensuite déterminée par chromatographie ionique avec le matériel et selon les conditions analytiques suivantes :

¹ Masse/volume

- appareil DX 300 (Dionex)
- colonne AS4A-SC 4 mm
- éluant : 1,8 mmol.L⁻¹ de Na₂CO₃
1,7 mmol.L⁻¹ de NaHCO₃
- débit : 2 mL.min⁻¹
- volume d'injection : 100 µL.

Afin de prendre en compte les quantités de produits initialement présents dans le tube, on soustrait systématiquement les valeurs des tubes témoins à celles de NO₂⁻ mesurées dans les tubes exposés.

Avec la méthode par chromatographie ionique, contrairement à la colorimétrie, il est possible de mesurer conjointement NO₂ et SO₂ avec un même tube. Pour cela, à la solution d'extraction du tube est alors ajouté H₂O₂ (30 µL à 30% v/v) qui permet d'assurer l'oxydation totale des ions SO₃²⁻ en SO₄²⁻ (Plaisance, 1998). Au préalable, il faut effectuer le nettoyage du corps du tube après exposition pour éliminer les particules contenant le plus souvent du soufre. Les quantités d'ions NO₂⁻ correspondent à [NO₂]_{ambiante}, et SO₄²⁻ à [SO₂]_{ambiante}.

III.2. Plan d'échantillonnage pour la réalisation d'une campagne de mesure (choix des sites, maillage, durée d'échantillonnage)

De nombreuses campagnes de mesures ont été réalisées par les réseaux et organismes européens en collaboration avec ERLAP dans de grandes agglomérations urbaines. Les nombreux rapports issus de ces travaux (De Saeger et al., 1995 ; Della Massa et al., 1994 ; Delmas et al., 1992 ; De Saeger et al., 1991 ; Atkins et Quirino, 1990) donnent des recommandations pour l'implantation des tubes à diffusion pour la mesure de NO₂ qui ont été rappelées dans des études récentes (Garcia-Fouqué, 1998).

III.2.1. Choix des sites et recommandations de placement des tubes

Les étapes préalables avant installation des tubes préconisées par ERLAP comprennent les points suivants (Della Massa et al., 1994 ; De Saeger et al., 1991 ; Atkins et Quirino, 1990) :

- quadrillage et premier repérage sur carte
- compromis résultant du rapport tubes/surface à couvrir (prise en compte du coût, nombre d'analyses)
- discussion et accord des responsables locaux
- inspection des sites pour le choix des points par maille à partir d'une réflexion sur le terrain (recherche des sites de fond voire également des sites de proximité) et prise de

décision

- installation des blocs supports des tubes ou systèmes de protection.

Les critères fondamentaux de placement des tubes à diffusion pour les campagnes de mesure (NO_2) sont les suivants :

- absence d'émissions industrielles proches
- pour l'évaluation des échanges avec les zones périphériques, des tubes sont placés en bordure d'agglomération
- direction du vent : échantillonneurs placés sous le vent de l'agglomération
- répartition de la population : couverture de la zone urbaine, centre ville et quartiers résidentiels, à l'exception des axes de circulation
- accès et sécurité : facilité d'accès et site peu exposé au vandalisme
- aucun obstacle à une bonne homogénéisation de l'air.

Les tubes sont placés verticalement, l'ouverture vers le bas (le bouchon rouge muni des grilles vers le haut), à une hauteur d'environ 3 à 4 m, sur un lampadaire, poteau électrique ou canalisation de gouttières. Des supports existent pour les fixer tout en laissant un espacement de quelques centimètres pour permettre à l'air de circuler convenablement autour du tube. Pour chaque période d'échantillonnage, il faut noter les dates et heures de début et de fin de prélèvement, les coordonnées géographiques du site. Un second tube servant de témoin aura été installé sur 5 sites de fond. Pour l'assurance qualité, des doublons sont placés sur 10 sites de fond, ces sites étant dans la mesure du possible changés à intervalle pendant la campagne. Les tubes recueillis après exposition doivent être refermés et être accompagnés de leurs témoins (tubes fermés), placés à proximité des tubes exposés. Après une durée d'échantillonnage fixe, généralement de 2 semaines, les tubes exposés doivent être remplacés par de nouveaux tubes (préparés au cours des semaines précédentes), sans décalage dans le jour de changement si possible.

III.2.2. Durée d'échantillonnage

La durée d'échantillonnage est fonction (De Saeger et al., 1991) :

- de la sensibilité de la méthode et des niveaux de concentration (prendre en considération la limite de détection de la technique passive : $\text{LD}_{\text{NO}_2} < 2 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour 2 semaines d'échantillonnage)
- des objectifs fonction de la nature des sources et de la résolution spatiale sachant que la méthode passive est plutôt adaptée à une pollution urbaine de fond
- des coûts de la méthode qui limitent le nombre de périodes d'échantillonnage.

La prise en compte de ces facteurs (essentiellement la sensibilité de la méthode)

conduit à préconiser une durée d'échantillonnage de 14 jours, valeur généralement retenue par les utilisateurs de tubes à diffusion pour la mesure de NO₂. Cette valeur est majoritairement choisie par les réseaux (cf. figure ci-dessous), elle varie néanmoins de 1 à 4 semaines.

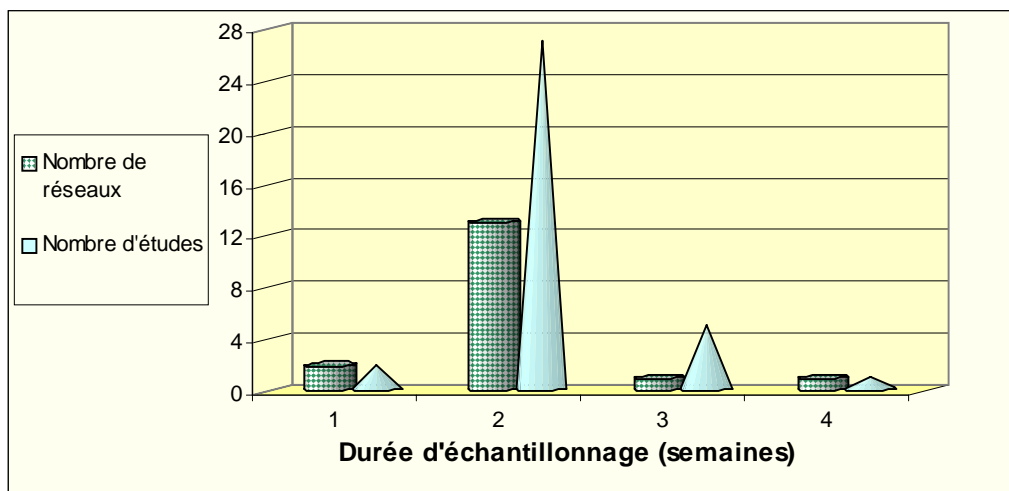


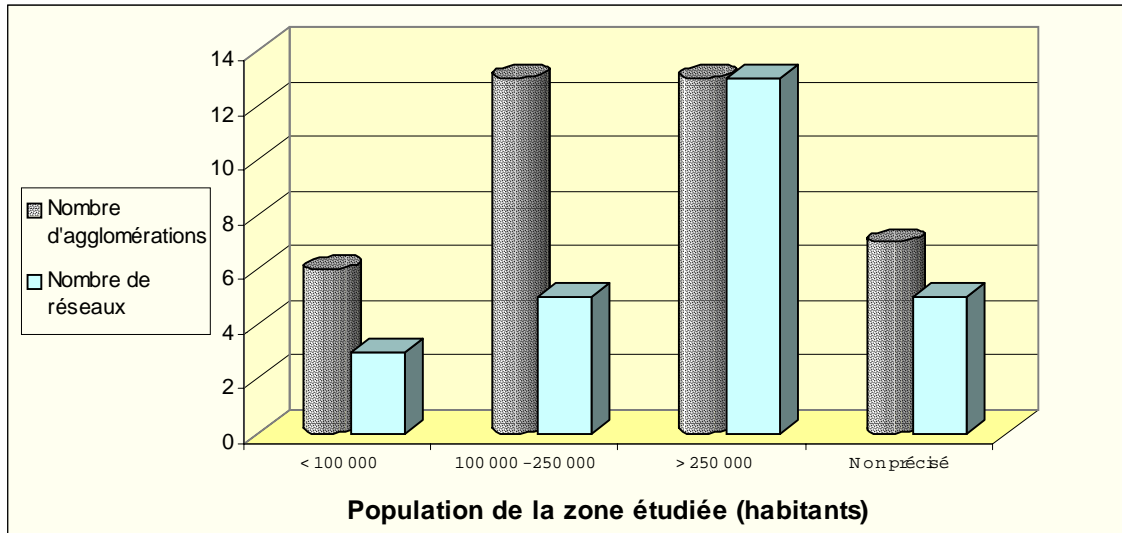
Figure 4 : Variation de la durée d'échantillonnage par réseau

Concernant la durée d'une campagne de mesure, la période d'étude, pour être représentative de l'année doit comporter une période en été et une autre en hiver, une durée de 3 mois étant la plus couramment utilisée (cf. § III.3.5).

III.2.3. Population et superficie des agglomérations étudiées par les réseaux

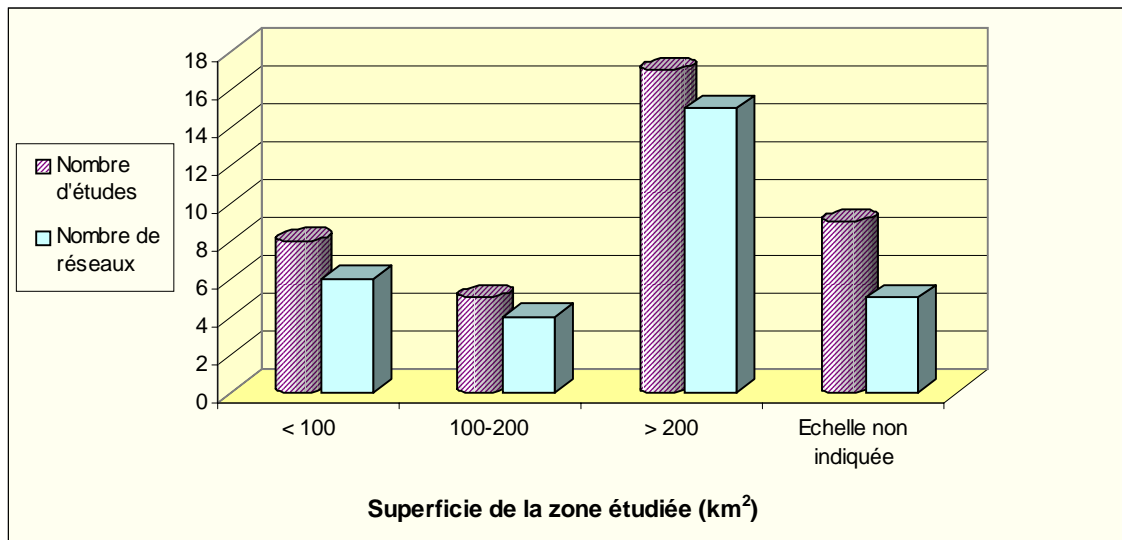
Les rapports des AASQA et de ERLAP ne précisent pas toujours la superficie de la zone à couvrir (pour au moins 9 études). Les grandes agglomérations sont les plus étudiées, elles comptent plus de 250 000 habitants¹ et sont d'une large superficie avec plus de 200 km² (cf. Figure 5). Parmi elles, figurent les 5 études réalisées en collaboration avec ERLAP. Les recommandations de la loi sur l'air demandant également une couverture des agglomérations de plus de 100 000 habitants (avant le 31 décembre 2001) commencent à être prises en compte, 13 agglomérations recensées de ce type ont été cartographiées (cf. Figure 6). On compte également 6 zones de moins de 100 000 habitants. La superficie des agglomérations de moins de 250 000 habitants est inférieure à 200 km², la majorité sous les 100 km².

¹ Cette information manque dans certains rapports, mais a pu être complétée dans la majorité des cas après recherche des données INSEE.



Sauf 1 cas (> 250 000 habitants) : nombre de sites de fond = 400 - 1 étude

Figure 5 : Nombre d'agglomérations et de réseaux par classe de population de la zone étudiée



Sauf 1 cas (> 200 km²) : nombre de sites de fond = 400 - 1 étude

Figure 6 : Nombre d'agglomérations et de réseaux par classe de superficie de la zone étudiée

III.2.4. Types de sites

Deux types de sites (De Saeger et al., 1991 ; Atkins et Quirino, 1990) sont choisis selon le but de l'étude :

➤ *les sites de fond*, placés en zone urbaine non influencée ou périurbaine en zone habitée. Ces sites permettent d'évaluer le risque « le plus fréquent » auquel est soumise la population. Ils sont situés à une distance supérieure à 50 m des sources de NO_x comme par exemple le fort trafic routier. En effet, le NO₂ issu des émissions d'origine automobile diminue sensiblement à partir du lieu de son émission (rue à grand trafic), jusqu'au lieu (50 à 100 m) où les processus de sa disparition (dispersion, absorption, réaction chimique...) équilibrent ceux de sa formation. Ce sont les sites pour lesquels les variations de concentrations en NO₂ avec la distance sont faibles. Les sites de fond sont utilisés pour réaliser une cartographie de la pollution.

➤ *les sites de proximité*, influencés par les sources locales de proximité comme les routes à fort trafic, les sources fixes importantes. Ces sites permettent d'évaluer le risque maximal auquel est soumise la population.

On peut également distinguer *les sites de forte fréquentation* qui sont des lieux dans les grandes agglomérations où les habitants peuvent passer plus de 10% de leur temps sans y résider en permanence. Ils peuvent également faire l'objet d'une étude spécifique.

III.2.5. Maillage et densité de tubes

Le nombre de sites de fond va de paire avec la superficie et la population des agglomérations étudiées (cf. Figures 7, Figures 8), contrairement au nombre de sites de proximité auxquels correspondent des événements de pollution plus variables dans le temps et qui en général ne font pas l'objet de cartographies de pollution. Cependant, des disparités importantes subsistent selon les réseaux : par exemple l'étendue est de 50 à 200 tubes (voire 400 dans un cas) en sites de fond pour des agglomérations de plus de 250 000 habitants.

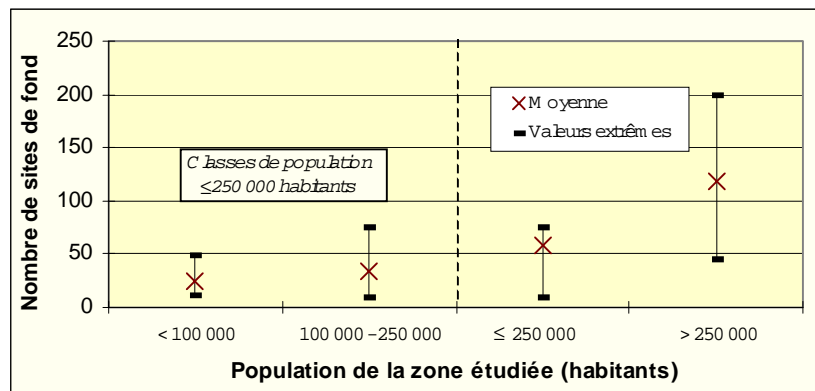
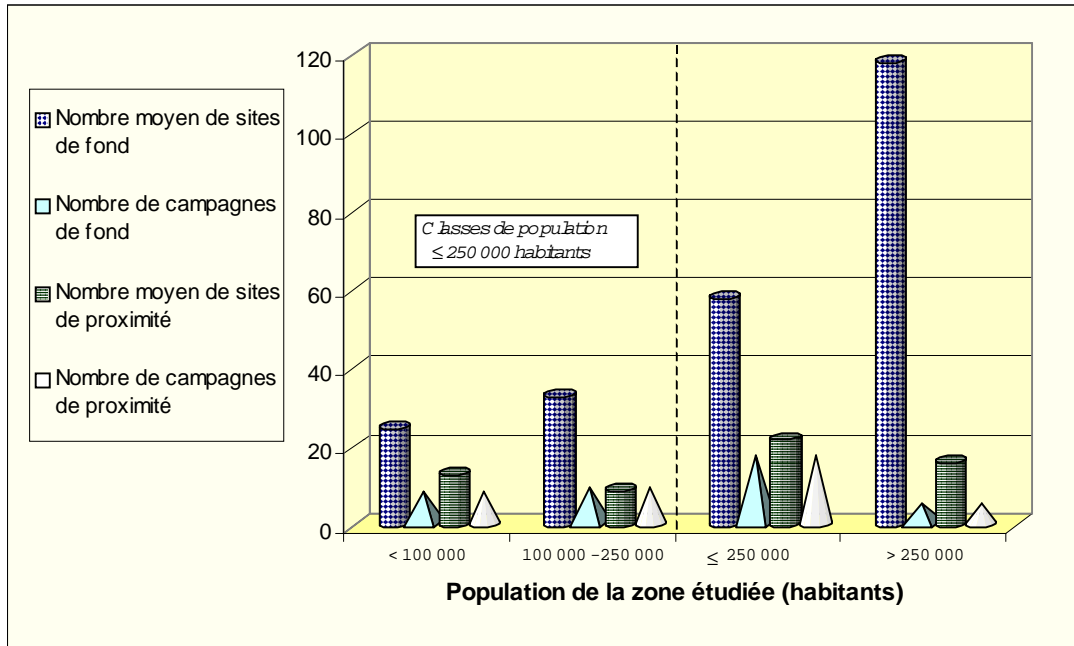
Comme le souligne ERLAP (Della Massa et al., 1994), un des problèmes qui se pose dans la surveillance de la qualité de l'air est la mise en place de capteurs tant en nombre qu'en emplacement, aucune directive de maillage national ou européen existant à ce jour. Un compromis doit être trouvé entre le nombre de tubes et la surface à couvrir. Si le nombre de tubes est élevé, cela peut augmenter la surface (d'où une meilleure connaissance de la distribution de la pollution) mais aussi le coût (nombre de tubes et d'analyses). Pour l'établissement d'une cartographie, seuls sont considérés les sites de fond, l'échantillonnage passif étant une technique adaptée à la mesure d'une pollution urbaine de fond. Certaines

études laissent apparaître des écarts plus élevés entre tubes et analyseurs pour des sites de proximité que pour des sites de fond. Une explication peut être donnée par les différences de circulation du fluide pour ces types de sites : renouvellement moins constant du polluant à l'entrée de l'air dans le tube et conditions plus turbulentes en situation de proximité donc qui s'écartent davantage des conditions idéales (laminaires) pour l'application de la loi de Fick. Par ailleurs, les sites de fond sont représentatifs d'une zone plus large que les sites de proximité.

Dans le cas d'agglomérations comme Paris, Toulouse, Bruxelles, Madrid, Rouen, Lille, ce sont entre 140 et 200 tubes qui ont été placés avec un quadrillage moyen d'un tube tous les 1,5 km². Dans les zones où le trafic automobile et/ou la densité de population est élevée, la densité de tubes est augmentée, la représentativité des sites en centre-ville couvrant une zone plus restreinte qu'en zones périurbaine ou rurale. Des informations supplémentaires concernant le choix du nombre et de la densité de tubes pour cartographier la pollution sont données au paragraphe III.4.

Les gradients de concentration doivent être pris en compte du fait de la variation de la densité de population, du trafic automobile voire des émissions industrielles. Comme le rappelle Airmaraix (1998a ; 1998b), les critères d'appréciation de ces gradients sont basés sur l'hétérogénéité des sites :

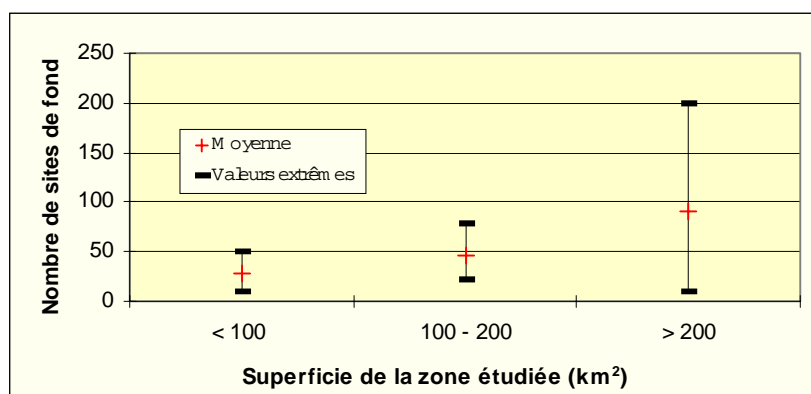
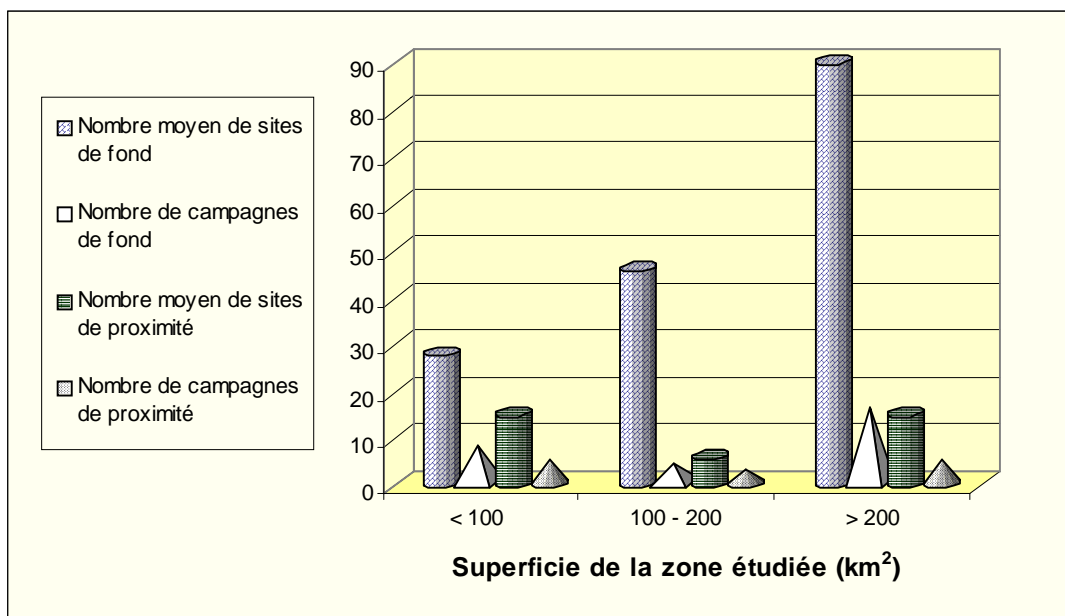
- zones plus hétérogènes en centre-ville nécessitant un grand nombre de points d'échantillonnage
- zones périphériques plus homogènes ayant une représentativité plus large d'où un nombre de points plus faible.



Figures 7 : Nombre de sites de fond et de proximité en fonction de la population de la zone d'étude - Sauf cas de Coparty (> 250 000 habitants) : nombre de sites de fond = 400 (1 étude)

À titre d'exemple, dans une étude récente, l'Arema LM (1999) en collaboration avec l'EMD, a considéré un maillage systématique comprenant 170 mailles (dans une zone de 621 km²) avec une densité de tubes fonction de la densité de population :

- 1 tube pour 1 km² dans les centre-villes
- 1 tube pour 4 km² en périphérie.



Figures 8: Nombre de sites de fond et de proximité en fonction de la superficie de la zone d'étude - Sauf 1 cas (> 200 km²) : nombre de sites de fond = 400 (1 étude)

Un autre exemple est donné par l'étude réalisée à Mulhouse (Gerbolès et al., 1996 ; Aspa, 1995) dans une zone de plus faible surface (40 km²) avec une densité de tubes moyenne supérieure à 1 tube/km² et variable suivant la densité de population :

- 0,4 x 0,4 km² (25 mailles) en centre ville
- 0,8 x 0,8 km² (12 mailles) en 1^{ère} couronne
- 1 km² (12 mailles) en 2^{ème} couronne.

Dans cette étude, il est placé un tube par maille et quelques tubes en-dehors des limites de la zone de quadrillage.

Les émissions industrielles doivent également être prises en compte, en augmentant le nombre de tubes à proximité. En particulier, dans l'agglomération toulousaine 11 tubes ont été placés dans une surface de 3 km² couvrant la zone industrielle émettant de l'acide nitrique (Oramip, 1997 ; Della Massa et al., 1994).

Pour les campagnes de mesures dans de grandes agglomérations, les collectes de tubes sont généralement effectuées en deux jours, compte tenu du nombre élevé de tubes.

III.3. Suivi de la qualité des mesures (justesse, répétabilité des mesures...)

III.3.1. Critères d'acceptation des données

III.3.1.1. Duplication des tubes (doublons)

Sur certains sites, les mesures des tubes sont dupliquées. La précision de ces mesures est définie par la moyenne des écart-relatifs (ER) calculés pour chaque mesure dupliquée. L'écart-relatif (ER) pour chaque couple exposé est calculé d'après la formule (De Saeger et al., 1991) :

$$ER (\%) = \frac{m - A}{m} \times 100$$

avec m : valeur moyenne des deux mesures dupliquées A et B des tubes à diffusion

La figure 9 illustre la disparité du nombre de doublons utilisé pendant les campagnes de mesures. Par campagne, ce sont 7 sites de fond en moyenne qui ont été équipés de doublons soit 11%, avec des valeurs extrêmes allant de 1 à 83 tubes soit 1 à 48% des sites.

La moyenne des écart-relatifs moyens est de 7,3% (0,8 à 13,6%), celles des valeurs minimales de 2,4%, et 26,0% pour les valeurs maximales. Les valeurs extrêmes recensées des écart-relatifs s'étendent de 0 à 56,1%.

Ces résultats sont cohérents avec les études de ERLAP qui donnent de 3 à 15 doublons par campagne sauf dans un cas (25), avec des écart-relatifs moyens généralement inférieurs à 10%.

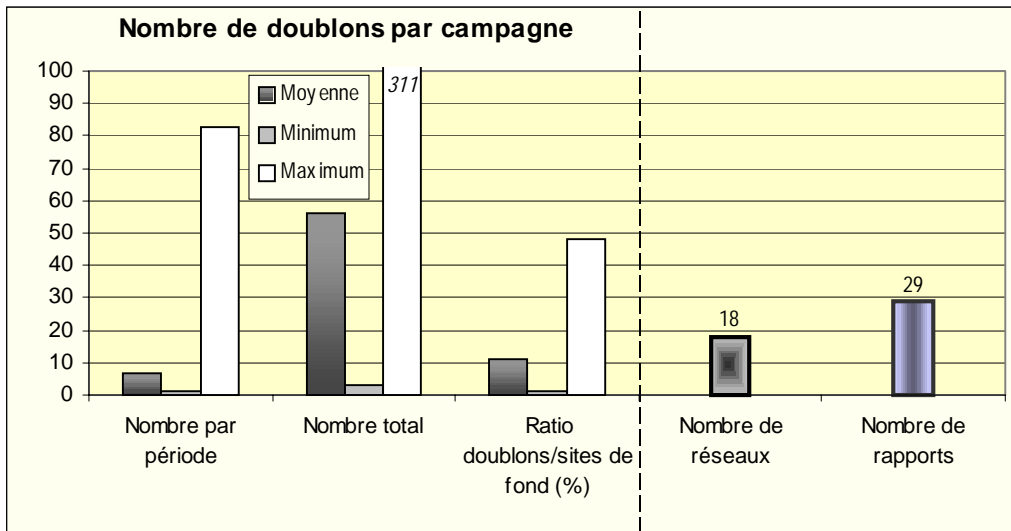


Figure 9 : Variation du nombre de doublons en fonction des organismes de surveillance de la qualité de l'air (Valeur totale maximale de doublons = 311)

III.3.1.2. Relation entre tube à diffusion et analyseur

La validation des mesures effectuées à l'aide de tubes à diffusion passe en toute rigueur par le placement de ces derniers à proximité de plusieurs analyseurs automatiques. Les données issues des méthodes dynamique et passive sont alors comparées. Ceci permet de vérifier la validité des mesures passives. Mais cette démarche n'est pas appliquée systématiquement et le type de relation utilisée pour la comparaison diffère selon les réseaux.

Seuls 3 cas sont comptabilisés présentant l'écart-relatif entre tubes et analyseurs (en moyenne ER < 10%), 1 d'entre eux étant complété par la droite d'étalonnage tubes/analyseurs, un autre par le ratio tube/analyseur (T/A). Les réseaux ayant collaboré avec ERLAP fournissent généralement le graphe de la droite de régression établie par ce dernier (De Saeger et al., 1991). La présentation des résultats sous forme de ratio tube/analyseur ou inversement, est la plus répandue. Sur 9 études effectuées par 9 réseaux, le ratio T/A moyen est de 1,07, avec une amplitude allant de 0,87 à 1,33.

L'utilisation et l'affichage du ratio entre tubes et analyseurs doivent cependant être considérés avec prudence, puisque ce rapport peut présenter des variations d'autant plus élevées que l'on s'approche des limites de détection et de quantification de la méthode passive (définies au § III.3.4). D'autre part, l'erreur sur la méthode n'est plus négligeable pour les faibles concentrations, elle a été estimée à $\pm 7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ($\pm 5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ avec système de protection) (Garcia-Fouqué et al., 1999a). Or, certains réseaux utilisent le ratio T/A (ou inversement) pour faire des corrections sur les mesures délivrées par les tubes à diffusion.

Pour valider ces valeurs, les utilisateurs de la technique passive recensés dans la bibliographie préconisent d'établir la droite d'étalonnage entre les mesures issues des tubes et celles délivrées par les analyseurs et ceci à partir d'un nombre important de comparaisons (par exemple une cinquantaine) afin de couvrir une large gamme de concentration et être statistiquement significatives. Or, les réseaux utilisent généralement un nombre de tubes qui apparaît faible, puisque sur 28 études ayant fait cette comparaison, le nombre moyen de comparaisons est de 21 (1-90). Afin d'établir une droite de régression applicable à toutes les mesures réalisées, des tubes sont placés à plusieurs stations fixes du réseau pendant toute la durée des campagnes de mesures. Les résultats fournis par ERLAP et l'EMD (De Saeger et al., 1991 ; Garcia-Fouqué et al., 1999a) montrent que les mesures des tubes sont corrélées avec celles de l'analyseur (coefficient de corrélation > 0,9) et qu'il n'existe pas de différence significative entre les deux techniques¹.

III.3.1.3. Nombre minimum de tubes

Lors de l'établissement des cartographies de pollution, le critère d'acceptation des données pour l'exploitation des résultats des tubes, d'après Atkins et al. (1992), est de ne retenir que les sites d'échantillonnage pour lesquels 2/3 des mesures sont disponibles (avec au minimum 3 mesures) lors des campagnes d'été ou d'hiver.

III.3.1.4. Coefficient de variation par site de mesure

La validité des mesures successives effectuées sur un même site peut être étudiée à l'aide du coefficient de variation (CV). Il est calculé individuellement pour tous les sites à partir des mesures validées des campagnes, lorsqu'au moins 5 résultats² sont disponibles (Atkins et Quirino, 1990).

La formule prise en compte est posée comme suit :

$$CV_i (\%) = \frac{\sigma_i}{m_i} \times 100$$

CV_i : coefficient de variation du site i

σ_i : écart-type des mesures des différentes campagnes pour le site i

m_i : moyenne des mesures pour le site i

La valeur du CV varie en fonction des conditions météorologiques et du niveau de des émissions de polluants. Ainsi, une variation de l'ordre de 15% peut être observée entre

¹ La pente de la droite d'étalonnage n'est pas significativement différente de 1 et l'ordonnée à l'ordonnée à l'origine différente de 0

² Ce nombre de valeurs peut être considéré comme représentant le nombre minimal de périodes d'une campagne de mesure.

chaque période d'échantillonnage (Gerbolès et al., 1996). Le CV est :

- plus faible en centre ville du fait de l'homogénéité du NO₂ arrivant de toutes les directions
- plus élevé en zone périurbaine où les sites sont plus influencés par la direction du vent, tantôt sous les vents dominants des sources, tantôt non exposés.

Un CV élevé traduit une variation importante de l'influence des sources locales, ou de modifications de sources météorologiques.

À partir de l'expérience acquise lors des nombreuses campagnes de mesure réalisées, ERLAP préconise d'avoir une attention particulière sur les CV supérieurs à 30% ou inférieurs à 10%. Les sites à retirer de la base de données le sont à l'aide des résultats de leurs sites avoisinants. Tous les sites dont le CV est compris entre 10 et 30% sont directement validés. ERLAP a défini 4 cas pour désigner les valeurs se trouvant hors de ce domaine :

Cas n°1 : CV > 30%	[NO ₂] faible	Sites en périphérie, loin des sources
Cas n°2 : CV < 10%	[NO ₂] fort	Site de centre-ville, influencé de manière homogène
Cas n°3 : CV < 10%	[NO ₂] faible	Site éloigné de toute source
Cas n°4 : CV > 30%	[NO ₂] fort	Site en périphérie, soumis à une source fixe selon le vent

Les tubes non compris entre 10 et 30% sont réexaminés un à un, et dans certaines études non pris en compte dans l'exploitation des données s'ils correspondent à l'un des cas définis par ERLAP. Dans le cas contraire, ils sont invalidés sauf si l'ensemble des sites équipés de tubes présentent un CV important.

La signification du calcul d'un CV n'est valable que si le nombre de mesures est suffisant, comme l'indique Atkins (minimum 5 valeurs), ce qui n'est pas toujours respecté par les réseaux lorsque ce critère est étudié.

Il ne faut pas oublier la théorie de formation du NO₂ et les critères de dispersion/concentration des teneurs formées. Aussi, pour chaque campagne de mesure, l'analyse des résultats des tubes au regard des conditions météorologiques (conditions anticycloniques ou dépressionnaires, pluviométrie, direction et vitesse de vent, inversions de température, température, ...), de la variation du trafic automobile et des émissions industrielles est une étape nécessaire. Elle permet souvent d'expliquer des valeurs de tubes anormalement élevées ou basses lors d'une même campagne de mesure et/ou entre campagnes. Cependant cette analyse n'est pas systématiquement effectuée par les AASQA.

Une autre méthode de validation qui complète ou remplace la notion de CV est de

tracer le suivi temporel des concentrations pour les différents sites de mesure. Ceci peut permettre de détecter des valeurs atypiques n'évoluant pas de la même manière que la tendance générale et qui pourraient être dues à des problèmes de préparation et/ou analyse des tubes.

III.3.2. Problèmes de validation des données

Avant la réalisation de toute cartographie ou d'analyse des résultats, il est nécessaire de s'assurer de l'homogénéité de la base de données obtenues. Les valeurs sont généralement éliminées lorsqu'elles ont peu de représentativité (cas des sites de proximité) ou qu'elles sont liées à des problèmes de préparation, d'analyse ou de conservation. Diverses raisons sont avancées :

- défaut d'échantillonnage (révélé par un coefficient de variation trop élevé sur la série de mesures)
- oubli de l'ouverture du tube
- obstruction du tube (présence d'insecte, de poussières, d'eau...)
- tubes endommagés (capsule fendue...)
- tubes perdus et/ou volés
- retards postaux (entre laboratoire d'analyse et zone d'étude)
- mauvaise imprégnation des tubes donnant des résultats :
 - soit sous-estimés du fait d'une répartition incomplète de la solution de TEA sur la surface des grilles
 - soit surestimés (anormalement élevés par rapport à ceux des sites les plus proches) suite à la diminution de la longueur de diffusion entraînée par le dépôt accidentel de TEA sur les parois internes du tube
- erreurs analytiques dues à des problèmes de contamination de l'échantillon ou des réactifs. Les problèmes des réactifs peuvent être identifiés lors de la préparation des solutions de NO_2^- effectuée à chaque campagne pour l'établissement de la droite d'étalonnage ($\text{Absorbance} = f([\text{NO}_2^-])$).
- exposition des tubes dans des zones où l'air est stagnant (cause de sous-estimations du fait de l'augmentation de la longueur de diffusion et de la déposition sèche locale de NO_2)
- site éliminé car apparaissant représentatif d'un site de proximité alors qu'un site de fond était recherché (le rapport entre site de proximité et de fond est généralement compris entre 1,5 et 2,0 d'après Atkins et al., -1986-).

Seuls 19 rapports issus de 9 réseaux donnent la proportion des tubes invalidés par rapport au nombre total de tubes : la moyenne est de 9% (1 à 20%).

Des améliorations de résultats peuvent être apportées grâce à une meilleure

méthodologie d'utilisation des tubes comme cela a été observé lors de la campagne de mesure à Madrid (De Saeger et al., 1991), suite à des recommandations supplémentaires concernant :

- la pose des tubes sur site
- la diminution des temps de transport entre la ville d'étude et le laboratoire d'analyse
- la vérification de la procédure de préparation.

III.3.3. La précision de la méthode

La précision (ou fidélité ou répétabilité) de la méthode est évaluée au travers d'un test de répétabilité qui consiste à exposer et à analyser une série d'un nombre significatif de tubes dans l'air ambiant, sur un même site, pendant une même période. ERLAP considère 5 à 8 valeurs de tubes, l'EMD 6 à 7. Le coefficient de variation, CV (rapport de l'écart-type sur la moyenne en %) est calculé à partir des valeurs de mesure obtenues pour chacune des séries. Ce paramètre traduit la variation des mesures autour de leur moyenne et représente une estimation de l'erreur aléatoire de la méthode.

Pour les tubes de Palmes NO₂, les résultats ont donné des CV moyens de 2 à 9% (Garcia-Fouqué et al., 1999a ; De Saeger et al., 1991 ; Atkins et al., 1986). Les campagnes de mesures à grande échelle effectuées par ERLAP et par les AASQA ont nécessité un grand nombre de sites de mesures, et seul un tube est placé par site. Dans un souci d'assurance qualité, des doublons sont placés sur 3 à 15 sites par campagne de mesure. Un second tube fermé est placé sur le même nombre de sites, pour servir de témoin.

La précision des mesures est rarement étudiée dans les rapports recensés sauf dans quelques cas de collaborations avec ERLAP. Il s'agit pourtant d'un critère essentiel pour détecter d'éventuels problèmes dans la préparation et/ou l'analyse de la série de tubes au cours de la campagne. D'autre part, afin de vérifier la justesse de la méthode passive, il serait judicieux de placer des tubes à proximité d'analyseurs en continu. Si des différences sont observées entre les mesures tubes/analyseurs, on peut être amené à invalider les résultats de la campagne.

III.3.4. Les limites de détection et de quantification

III.3.4.1. La limite de détection

La limite de détection est la « plus petite quantité d'une substance à examiner dans un échantillon pouvant être détectée, mais non quantifiée comme une valeur exacte » (Caporal-Gautier et al., 1992). Elle peut être calculée à partir de la relation¹ de Mc Clenny et al. (1991)

$$LD = \frac{t \sigma}{s}$$

avec LD : limite de détection de la méthode exprimée en concentration de NO₂ (µg.m⁻³)

σ : écart-type de n mesures répétées de témoins (7 mesures minimum de 7 tubes mis en parallèle)

s : sensibilité² de l'analyse du composé étudié

t : coefficient de Student - test unilatéral de (n-1) degrés de liberté et niveau de confiance de 99%.

Une autre méthode de calcul est utilisée par Monn et Hangartner (1990) et Caporal-Gautier et al. (1992), avec l'approximation du coefficient de Student : t = 3.

Pour déterminer la limite de détection des tubes NO₂, la sensibilité est prise égale à 1 (car une mole de NO₂⁻ analysé correspond à une mole de NO₂ capté), hypothèse qui a été vérifiée par Garcia-Fouqué et al. (1999a). La limite de détection, exprimée en µg.m⁻³ de NO₂, peut ainsi être calculée d'après la formule :

$$LD = t \cdot \sigma \quad \text{ou} \quad LD = 3 \cdot \sigma$$

La limite de détection est un paramètre peu étudié par les réseaux et dans certains cas, la formule de calcul est mal utilisée.

La limite de détection de NO₂ calculée par Garcia-Fouqué et al. (1999a) est de 2,3 µg.m⁻³ (durée d'échantillonnage de 14 jours), valeur conforme à celle trouvée dans la littérature par Hangartner et al. (1992). En respectant des durées d'échantillonnage longues (plusieurs jours), la méthode passive apparaît ainsi suffisamment sensible pour être appliquée à la mesure de NO₂ dans l'air ambiant.

III.3.4.2. La limite de quantification

¹ Unités que nous avons adaptées à la mesure de NO₂ par tubes à diffusion

² De façon simplifiée, s peut être assimilée au ratio entre la quantité des ions NO₂⁻ formé dans les tubes et la quantité de NO₂ piégé par les tubes

La limite de quantification LQ de la méthode est « la plus petite quantité de substance à examiner pouvant être dosée », définie par la relation (Caporal-Gautier et al., 1992) :

$$LQ = \frac{10 \sigma}{s}$$

avec LQ : limite de quantification de la méthode exprimée en concentration de NO₂ (µg/m³)
 σ : l'écart-type de n mesures répétées de témoins (7 mesures minimum de 7 tubes mis en parallèle)

Comme pour la limite de détection, la limite de quantification peut être calculée à partir de la formule :

$$LQ = 10 \cdot \sigma$$

La limite de quantification n'est jamais calculée par les réseaux (sauf dans un cas où la formule n'a pas été correctement utilisée).

À partir des résultats de Garcia-Fouqué et al. (1999a), la limite de quantification de la méthode est de 7,7 µg.m⁻³.

III.3.5. Le rapport aux valeurs limites

III.3.5.1. Relation entre normes et mesures par tube à diffusion

La valeur limite fixée par la directive européenne est la suivante : le percentile 98 des moyennes horaires (P98) ne doit pas dépasser 200 µg.m⁻³ (à 293 K et 101,3 kPa)¹ pour une station donnée sur l'année civile, soit pas plus de 175 heures par an. L'objectif de qualité donne 135 µg.m⁻³ comme valeur guide² annuelle pour P98.

Les mesures par tube à diffusion ne peuvent pas être directement comparées aux valeurs limites données dans les normes. Mais d'après les études d'Atkins et Quirino (1992), les concentrations délivrées par les analyseurs de chimiluminescence ont montré un ratio : P98³/Moyenne_{annuelle} = 2 à 3 dans des situations urbaines. Ainsi un ratio fixé à 2,5 est pris comme référence, valeur proche de celle calculée à partir des travaux de Kühner (1983) issus d'un grand nombre de réseaux européens : ratio moyen = 2,6 (1,9 - 3,8)⁴. Une certaine variabilité de ce ratio existe. Il fluctue autour de la valeur 2,5 suivant les sites considérés

¹ "en vue de contribuer spécifiquement à la protection des êtres humains contre les effets du NO₂ dans l'environnement"

² "destinée à améliorer la protection de la santé de l'homme et à contribuer à la protection à long terme de l'environnement"

³ P98 des moyennes horaires annuelles

⁴ À noter que la plupart des AASQA et ERLAP indiquent que la valeur de Kühner est de 2,5 (2,3 à 2,8), ce qui ne se vérifie pas d'après le calcul effectué à l'aide des valeurs données dans le rapport de cet auteur.

(plus élevé pour les sites de proximité que pour les sites de fond notamment).

Dans l'hypothèse où P98/Moyenne est égal à 2,5, la *valeur limite* à ne pas dépasser par site est alors de $200/2,5$ soit $80 \mu\text{g.m}^{-3}$ et la *valeur guide* à ne pas dépasser est de $135/2,5$ soit $54 \mu\text{g.m}^{-3}$. On estime ainsi que les sites de concentration supérieure à $80 \mu\text{g.m}^{-3}$ ont une forte probabilité de dépasser la valeur limite, ceux dépassant $54 \mu\text{g.m}^{-3}$ présentent un important risque de dépassement de la valeur guide.

Afin de considérer le rapport P98/Moyenne le plus proche de la réalité, il apparaît préférable de le calculer à partir des données d'un ou plusieurs analyseurs se trouvant dans la région à cartographier. Afin de comparer les valeurs des tubes aux normes européennes, une approximation est souvent faite : la moyenne de la période de mesures sur chaque site est égale à sa moyenne annuelle.

III.3.5.2. Durée d'une campagne de mesure

La période d'étude pour des mesures par tube à diffusion, pour être représentative de l'année, doit comporter de préférence une période en hiver et une période en été, par exemple de 3 mois chacune. Pour des agglomérations de taille moyenne, une durée de 3 mois semble acceptable mais la procédure d'évaluation devrait être testée pour les sites de proximité (problèmes d'homogénéité des sites de mesure) pour lesquels la question de validation se pose (Delmas et al., 1992). Dans tous les cas, il faut s'assurer que la moyenne sur la période d'étude est proche de la moyenne annuelle.

7 réseaux (15 études) ont pris en compte le ratio P98/Moyenne_{annuelle} issu des données de l'analyseur pour la comparaison des mesures des tubes avec les valeurs limites des normes : de 3 mois à 12 ans de données en moyenne par réseau. Les campagnes de mesures se sont déroulées pour 30 études en hiver, 24 en été, dont 18 études comportent les deux saisons, une sur 1 an. Seuls quelques réseaux tiennent compte de l'effet saison. À cet effet, ils comparent la moyenne sur la période d'étude à la moyenne annuelle, tout en appliquant ce ratio aux données des tubes. Pour 6 études issues de 6 réseaux, le rapport P98/Moyenne_{annuelle} considéré est de 2,3-2,8 ou 2,5.

III.4. Interpolation des données pour l'établissement d'une cartographie de la pollution

Les méthodes de cartographie et/ou d'interpolation de la pollution utilisées par les réseaux sont variables. Nous trouvons parmi les logiciels de cartographie (cf. Figure 10) utilisés :

- SURFER
- IDRISI
- MAPINFO
- INTERPOL (utilisation en parallèle avec Idrisi)
- FLUYDIN-PANROAD
- GEOCONCEPT
- SAS¹/GRAPH (procédures G3 Grid qui permet d'extrapoler des données et G Contour pour visualiser)

Les modes d'interpolation proposés (cf. Figure 11) sont :

- le krigeage (ou kriging en anglais)
- la pondération des valeurs proportionnelle à $1/r$ (avec r la distance entre sites)
- la pondération des valeurs proportionnelle à $1/r^2$
- la méthode des moindres carrés
- la triangulation
- la procédure G3 Grid (du logiciel SAS/GRAPH)
- la courbature minimum
- la fonction Spline

Le logiciel SAS/GRAPH associé à la procédure G3 Grid est en réalité utilisé par ERLAP uniquement. Surfer est le logiciel le plus utilisé par les réseaux.

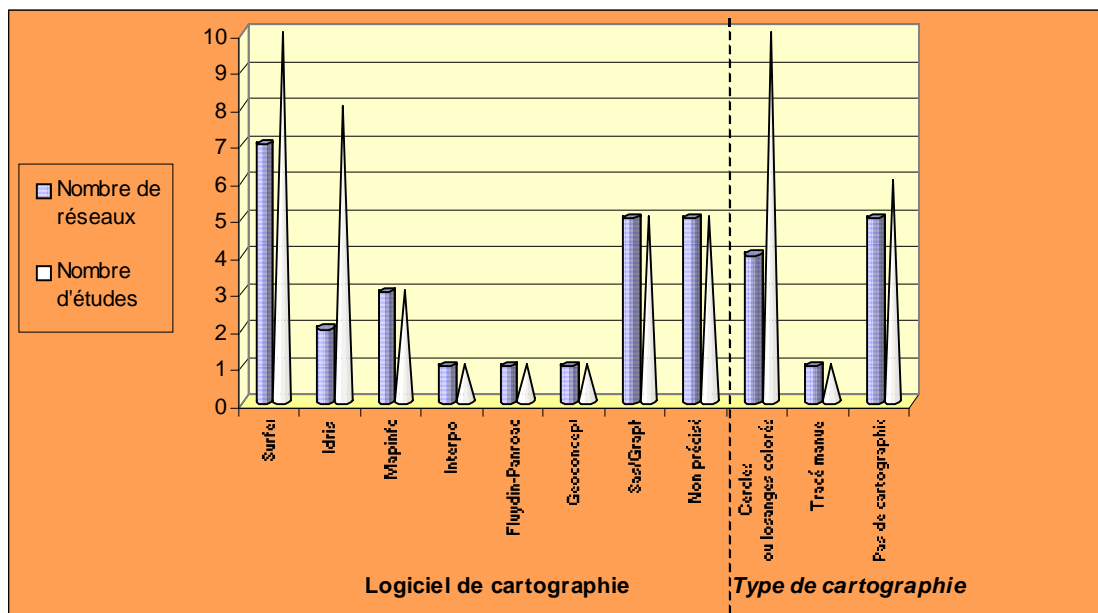


Figure 10 : Logiciels et types de cartographie utilisés par les réseaux

Certains réseaux utilisent des cartes avec cercles ou losanges colorés (appelés aussi

pastilles), avec un code de couleurs en fonction d'une gamme de concentration mesurée, voire dans un cas une cartographie tracée manuellement (!). D'autres n'effectuent pas de cartographie et pour un certain nombre, le logiciel utilisé n'est pas précisé.

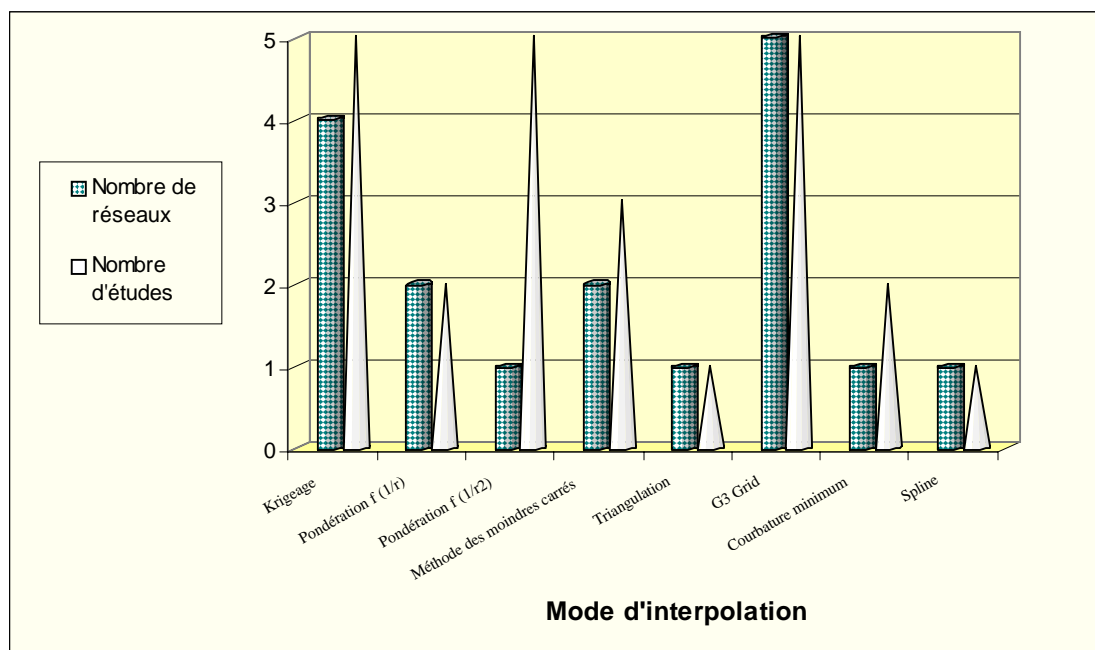


Figure 11 : Mode d'interpolation considéré pour cartographier la pollution par NO₂

D'après la synthèse des rapports d'études et la consultation de l'ensemble des réseaux réalisée par Airmaraix (1998b), il apparaît que le logiciel le plus utilisé est Surfer avec le krigeage comme mode d'interpolation.

En général, la cartographie de la pollution est réalisée à partir des résultats validés des tubes en sites de fond, et elle comporte 2 phases :

- création d'une grille de concentrations en NO₂ régulièrement espacée (intervalles réguliers) après interpolation des données des tubes de la base de données,
- tracé des lignes d'isoconcentration à l'aide de coupes d'une représentation en 3 D [(concentration = f (latitude, longitude)] par des plans horizontaux donnant la valeur des isocourbes.

Les isocourbes de concentrations en NO₂ peuvent être tracées de 10 en 10 ou de 5 en 5 µg.m⁻³ par exemple. Les isocourbes éloignées de la zone d'échantillonnage doivent être considérées comme approximatives.

D'après le tableau 1, il existe une grande disparité dans le choix du nombre et de la densité de tubes pris en compte pour réaliser l'interpolation des données des tubes à

¹ Statistical Application System

diffusion. Si l'on excepte un cas, en moyenne ce sont 61 points qui ont été interpolés alors que les études sans cartographie présentent un nombre moyen de sites de fond bien plus faible, avec 31 points qui peut expliquer la non interpolation des données. Parmi les cas où la cartographie a été effectuée avec cercles ou losanges, deux d'entre eux comptent plus de 70 points : dans l'un, les sites étaient trop espacés, placés dans tout un département, dans l'autre la cartographie a été tracée à la main et aurait méritée une interpolation des données. Certains tracés d'isoconcentrations avec interpolation des données ont été réalisés à partir d'un nombre restreint de points, avec des exemples comportant une base de données de moins de 20 valeurs, donnant une densité de tubes très faible. Leur cartographie apparaît des plus approximatives.

La densité moyenne des sites interpolés est de 1 tube pour 2,4 (\pm 2,7) km². Ces valeurs moyennes ne tiennent pas compte des différences entre sites, prises en compte en fonction notamment de la densité de population (cf. § III.2.1). Cependant, peu d'études comparent la cartographie de la population effectuée à celle de la densité de population.

Tableau 1 : Nombre et densité de sites de fond pris en compte pour l'interpolation des concentrations mesurées

	Nombre de sites de fond			Densité de tubes	
	Avec interpolation		Sans interpolation (avec cartographie ¹ ou non)	Avec interpolation	Sans interpolation
	Tous les cas	Sauf 1 cas (400 points)			
Moyenne	70	61	31	1 tube / 2,4 km² (± 2,7 km ²)	1 tube / 2,9 km ² (± 2,7 km ²)
Minimum	16	16	10	1 tube / 367 km ²	1 tube / 41 km ²
Maximum	400	200	117	> 1 tube / 1,3 km ²	> 1 tube / 1,1 km ²
Nombre d'agglomérations	36	35	12	14	3
Nombre d'études	16	15	7	21	8

Une interrogation essentielle se pose : quel est le nombre (de sites de mesure) et la densité de tubes minima devant être pris en compte pour réaliser l'interpolation des données afin d'aboutir à une cartographie significative et représentative de la pollution ? L'autre réflexion qui doit être engagée paraît se situer sur le choix du logiciel et mode d'interpolation les plus adéquats.

IV. CONCLUSION

Cette synthèse s'appuie sur les rapports d'études des AASQA, des travaux réalisés par ERLAP et l'EMD. De nombreuses campagnes de mesures sont en cours de réalisation et en prévision par les réseaux, essentiellement pour la mesure de NO₂. Une diversification des polluants mesurés est cependant engagée, avec notamment l'ozone, les BTX... Cette étude fait un point sur la mesure du NO₂ par échantillonnage passif par les AASQA.

Il ressort de la synthèse de l'expérience des réseaux français et de ERLAP des différences significatives dans la méthodologie d'utilisation des tubes à diffusion notamment au niveau du suivi de l'assurance qualité. Or, le crédit à apporter à la mesure par échantillonnage passif en dépend. Avec la constitution du groupe de travail sur l'échantillonnage passif, des informations entre réseaux ont pu circuler, ce qui constitue un point positif. Afin de s'assurer d'une démarche objective et rigoureuse, les articles scientifiques restent la source d'information principale. À ce titre, le rapprochement des AASQA et les laboratoires de recherche spécialisés en pollution atmosphérique constitue

¹ Cartographie avec cercles ou losanges colorés et un tracé manuel

une source d'échanges et de collaborations fructueux.

Cette synthèse s'appuie sur une méthodologie issue de recherches bibliographiques, tout en restant perfectible dans les critères pris en compte. Chaque rapport laisse apparaître des lacunes par rapport au schéma choisi, et ne présente que rarement l'ensemble des informations citées. La méthode passive, comme toute technique métrologique, présente des limites, qu'il est nécessaire de connaître, par le biais d'études et/ou de résultats issus de la bibliographie. Des résultats obtenus sans la maîtrise de la technique ne doivent pas condamner l'échantillonnage passif. Aujourd'hui, il a en effet été démontré que la méthode était fiable pour la mesure de NO₂, avec peut-être quelques points encore à explorer comme par exemple l'influence d'interférents chimiques ou des paramètres météorologiques. Certaines réponses sont déjà apportées dans la littérature, dans d'autres cas des recherches doivent être entreprises qui parfois nécessitent quelques mois voire plus.

La technique passive qui permet de cartographier la pollution à l'échelle d'une ville est très répandue, aujourd'hui rares sont les réseaux qui ne l'ont pas utilisée ou envisagée de le faire. Un effort dans la qualité des mesures doit être engagé pour certains et poursuivi pour d'autres afin d'afficher des cartographies les plus fiables possibles. Cette assurance qualité passe par une bonne maîtrise de la préparation et de l'analyse des tubes, par un choix rigoureux des sites de mesures, par un suivi métrologique de la méthode par rapport à la référence que constitue l'analyseur en continu... et par le choix d'une bonne répartition des tubes sur la zone étudiée. Ceci permet d'obtenir une cartographie significative et réaliste de la pollution. Ce dernier point doit être exploré, ainsi que la méthode d'interpolation à utiliser.

CHAPITRE 3 : ÉTUDE D'INTERCOMPARAISON DES TUBES À DIFFUSION POUR LA MESURE DU NO₂

En 1999, un Groupe de Travail "échantillonnage passif" regroupant plus d'une dizaine de réseaux et de laboratoires de recherche a été créé. Suite à sa demande, une campagne d'intercomparaison des mesures de NO₂ à l'aide de tubes à diffusion a été pilotée par l'École des Mines de Douai. Cette étude est inspirée de travaux d'intercomparaison suisses du Cercl'Air (1997) qui ont pour but de tester les tubes à diffusion pour la mesure de NO₂ et sont "destiné[s] à fournir une base pour l'assurance qualité interne des laboratoires" participants. Ils se sont déroulés sur une année (du 31 mars 1995 au 26 mars 1996), avec la participation de 13 laboratoires différents. La comparaison des tubes était réalisée auprès de 3 stations fixes (en zone urbaine dans une rue encaissée, en zone rurale, en zone urbaine de fond) avec un placement des tubes en parallèle avec des analyseurs en continu. Pour chaque laboratoire, un lot de trois tubes placé dans une boîte de protection était exposé pendant une durée d'échantillonnage de 2 semaines environ. Les mesures effectuées ont montré que les tubes à diffusion donnent des valeurs fiables pour des concentrations moyennes annuelles de 40 µg.m⁻³ et moins (de 22 à 49 µg.m⁻³ sur le site urbain de fond), la concordance étant très bonne sur le site rural testé ($10 \leq [\text{NO}_2] \leq 37 \text{ µg.m}^{-3}$) pour 10 laboratoires sur 13. Pour des taux de pollution plus élevés (de 45 à 67 µg.m⁻³), observés dans les rues encaissées, les tubes surestiment sensiblement les teneurs mesurées par les analyseurs, en moyenne de 20%.

Cette étude réalisée dans le cadre du GT "échantillonnage passif", a été ouverte à tous les réseaux intéressés, ainsi qu'à ERLAP, le LHVP¹, le LCPP¹. L'EMD participe au même titre que les réseaux. Au total 19 participants font partie de cette intercomparaison dont 15 réseaux de surveillance de la qualité de l'air.

« Si la méthode des échantillonneurs passifs est bien appropriée au problème de la conception des réseaux, sa facilité d'utilisation est contrebalancée par des difficultés analytiques, qui sont maîtrisées à l'aide du programme de maîtrise de la qualité et de la procédure de validation développées par ERLAP » (Gerbolès et al., 1996). Ce programme s'attache particulièrement au contrôle de la préparation et de l'analyse des tubes et permet d'estimer la répétabilité et la justesse des mesures passives, critères d'évaluation retenus dans cette étude.

¹ Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris

I. OBJECTIFS

La méthode passive comprend 3 étapes essentielles :

- la préparation des tubes à diffusion
- l'exposition des tubes dans l'air ambiant
- l'analyse des tubes.

L'étude distingue les phases de préparation et d'analyse des tubes (cf.§ II). Cette démarche se démarque de l'étude du Cercl'air par le nombre d'échantillons pris en compte (6 tubes exposés + 1 témoin au lieu de 3 tubes uniquement) et par la distinction faite entre les 2 phases préparation et analyse. Dans le cadre de cette étude d'intercomparaison, on se propose de réaliser l'exposition des tubes à diffusion sur un camion laboratoire et des stations d'un réseau du Nord-Pas-de Calais, de manière à bénéficier pour chaque série d'une mesure de référence donnée par un analyseur de NO_x. La durée d'échantillonnage est de 14 jours.

Chaque phase est effectuée sur une station différente (incluant un site rural et deux sites urbains de fond) afin d'obtenir plusieurs niveaux de concentrations en NO₂. Deux paramètres sont examinés dans l'analyse de ces résultats :

- la justesse estimée par l'écart des mesures des tubes par rapport à la valeur de référence donnée par l'analyseur de NO_x
- la répétabilité des mesures des tubes²

L'exploitation des résultats permet d'estimer l'incertitude globale des mesures par tube à diffusion réalisées par les réseaux tout en identifiant l'étape de la méthode (préparation ou analyse des tubes) qui présente potentiellement le plus de sources d'erreurs.

II. DÉROULEMENT DE LA CAMPAGNE D'INTERCOMPARAISON

Un lot de 7 tubes de Palmes par participant (1 tube servant de témoin et 6 tubes exposés) est placé sur le site de mesure (cf. Figure 3). Ces derniers sont installés dans une boîte de protection (cf. Figure 12) et le témoin dans une autre boîte à part à proximité de la première. La boîte de protection commercialisée par la société Passam est en PVC de couleur grise.

¹ Laboratoire Central de la Préfecture de Police (Paris)

² Paramètre non étudié par Cercl'air du fait du nombre trop faible d'échantillons (3) par exposition

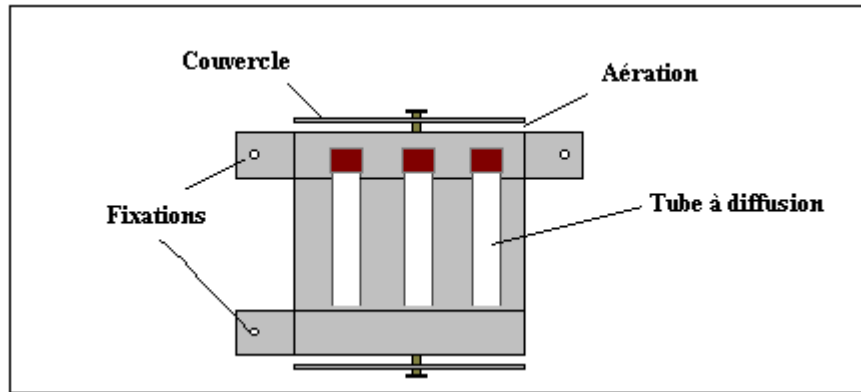


Figure 12 : Boîte de protection utilisée pour les tubes à diffusion

La vingtaine de boîtes de protection (correspondant aux 19 participants de l'étude) ont été placées dans un rayon de 2 m autour de la canne de prélèvement de l'analyseur de NO_x . Une station différente par phase est choisie ce qui permet d'exposer les tubes à 3 niveaux de concentrations différents.

Pour chaque phase de la campagne d'intercomparaison, un étalonnage de l'analyseur pris comme référence est réalisé 3 fois afin de s'assurer de la justesse des mesures en continu : 2 semaines avant la pose des tubes, lors de leur pose et à la fin de la période d'exposition. On utilise pour cela deux mélanges d'étalons gazeux comprimés contenant pour l'un une basse teneur en NO dans de l'azote et pour l'autre une basse teneur en NO_2 dans de l'air reconstitué. Ces mélanges étalons sont raccordés à la référence nationale détenue par le Laboratoire National d'Essai (LNE). Les incertitudes des concentrations délivrées par les bouteilles sont estimées à $\pm 5\%$ ce qui est donc l'incertitude minimale retenue pour les mesures délivrées par l'analyseur.

La campagne d'intercomparaison décrite ci-dessous s'est déroulée sur 3 périodes de 2 semaines chacune, entre la fin août et la mi-novembre 1999.

II.1. Phase 1 : test de l'analyse des tubes

7 tubes de Palmes par participant sont préparés par l'EMD. Il s'agit de tubes contenant 3 grilles, imprégnées de 30 μL de TEA à 10% v/v selon le protocole de Plaisance (1998) rappelé au chapitre 2 (cf. § III.1.1).

L'ensemble des boîtes de protection contenant les tubes est placé sur le camion laboratoire du Nord-Pas de Calais équipé d'un analyseur de NO_x , sur un site urbain de fond à l'École des Mines de Douai. Les capteurs passifs ont été exposés à Douai du 30 août au 13 septembre 1999. Un lot de 7 tubes (6 tubes exposés dans une même boîte et 1 tube témoin) est ensuite envoyé à chaque participant pour analyse.

II.2. Phase 2 : test de la préparation des tubes

7 tubes de Palmes sont préparés par chaque participant. L'ensemble des tubes a été placé sur une station de l'AREMA LM de type urbain de fond¹ (située à Faidherbe). L'exposition des tubes s'est déroulée du 20 septembre au 4 octobre 1999. L'analyse des échantillonneurs a ensuite été réalisée à l'EMD par chromatographie ionique selon le protocole de Plaisance (1998).

II.3. Phase 3 : test de la préparation et de l'analyse des tubes

Un lot de 7 de tubes a été préparé par chaque participant, exposés par l'EMD sur une station de l'AREMA LM de type rural (située à Wervicq), du 3 au 17 novembre 1999. Chaque lot est ensuite renvoyé à chaque participant pour analyse. Pour cette dernière phase, les tubes préparés par les fournisseurs Passam et Radiello ont également été testés.

II.4. Les participants

Les organismes participants comprennent les 3 principaux fournisseurs (Gradko, Passam et Radiello), 4 organismes de recherche (ERLAP, EMD, LHVP, LCPP) et 15 AASQA (cf. Tableau 2). Deux des associations représentent en réalité 2 fournisseurs différents (Passam, Gradko), le LCPP testant pour sa part Radiello, ces organismes sont de ce fait indiqués entre crochets dans le tableau ci-après.

Les tubes Passam sont en polypropylène translucide alors que les tubes de Palmes commercialisés par Gradko sont en acrylique transparent. Les tubes Radiello diffèrent des formes classiques des tubes de types Palmes, ils sont à géométrie radiale (Cocheo et al., 1996). Ces derniers comprennent un corps cylindrique creux en polyéthylène et polycarbonate, de couleur blanche, qui contient en son centre une cartouche absorbante microporeuse en polyéthylène, chargée de TEA. Par ailleurs, le système de protection (boîte rectangulaire) est spécifique aux tubes Radiello. Vendu par le fournisseur, il peut contenir 2 tubes Radiello.

Tableau 2 : Liste des organismes participant à la campagne d'intercomparaison des tubes NO₂

ORGANISME	VILLE
-----------	-------

¹ Il s'avère que la déviation d'une rocade à proximité de la station a fait chuté les niveaux en NO et NO₂, la typologie de la station au départ urbaine de proximité (ce qui était recherché pour cette étude) est devenue urbaine de fond.

AIR BREIZH	Cesson-Sévigné (Rennes)
AIRLOR	Vandoeuvre-les-Nancy (Nancy)
AIR PAYS DE LA LOIRE	Nantes
AIR-LR	Montpellier
ARSQA	Reims
ARPAM	Montbelliard
ASQAB	Besançon
ASQAP	Amiens
ATMO-AUVERGNE	Clermont-Ferrand
COPARLY	Lyon
L'AIR DES DEUX SAVOIES	Annecy
OPAL'AIR	Gravelines (Dunkerque)
ORAMIP	Colomiers (Toulouse)
ERLAP	Ispra (Italie)
LHVP	Paris
EMD	Douai
GRADKO <i>[Qualitair '06]</i>	Grande-Bretagne <i>[Nice]</i>
RADIELLO (3 ^{ème} phase) <i>[LCPP]</i>	Italie <i>[Paris]</i>
PASSAM (3 ^{ème} phase) <i>[Ascoparg]</i>	Suisse <i>[Grenoble]</i>

L'analyse des tubes Radiello est réalisée par le LCPP à partir du mode opératoire donné par le fournisseur lors de l'envoi des échantillonneurs.

III. EXPLOITATION DES RÉSULTATS

La concentration en NO₂ mesurée par les tubes à diffusion est calculée à l'aide de la loi de Fick (cf. formule 4, § V du chapitre 1), avec les dimensions indiquées par Gradko pour les tubes de Palmes. Pour les tubes Passam, les dimensions considérées ont été mesurées à l'École des Mines de Douai (Département Métrologie Qualité) à l'aide d'un appareil 3 D. Les mesures réalisées donnent des dimensions moyennes du tube : un diamètre de 9,79 mm et une longueur de 73,45 mm (Plaisance, 1999). Dans cette étude d'intercomparaison, les résultats délivrés par le fournisseur Passam tiennent ainsi compte de ces dimensions.

Pour les tubes Radiello, le fournisseur considère un débit d'échantillonnage de 72 cm³.min⁻¹ et donne ainsi à partir de la loi de Fick, la concentration en NO₂ (en µg.m⁻³)

d'après la formule :

$$C = 13900 \frac{m_{\text{NO}_2}}{t}$$

avec 13900 : $1/D_{\text{éch}}$ (en $\text{min} \cdot \text{cm}^{-3}$)

m_{NO_2} : la masse de NO_2 contenue dans la cartouche d'échantillonnage (en μg)

t : durée d'exposition (en min)

Si la température T est en dessous de 20°C ou au-dessus de 30°C, le fournisseur conseille de corriger la valeur précédente en la multipliant par le facteur correctif suivant :

$$\left(\frac{298}{273 + T} \right)^{1,5}$$

Le fournisseur des tubes Radiello ne prend pas en compte le paramètre de porosité de la membrane et considère un débit d'échantillonnage propre à la géométrie du tube de Palmes ce qui est étrange.

Les paramètres recherchés dans cette étude d'intercomparaison sont la répétabilité et la justesse de la méthode passive, estimées respectivement par le coefficient de variation (CV en %) et l'écart-relatif (ER en %) rappelés ci-dessous. Les résultats des 6 tubes exposés sont corrigés de la valeur du tube témoin.

$$CV = \frac{\sigma_{\text{Tubes}}}{\bar{C}_{\text{Tubes}}} \times 100 \qquad ER = \frac{\bar{C}_{\text{Tubes}} - \bar{C}_{\text{Analyseur}}}{\bar{C}_{\text{Analyseur}}} \times 100$$

avec σ_{Tubes} et \bar{C}_{Tubes} : écart-type et moyenne respectives des concentrations en NO_2 mesurées par 6 tubes

$\bar{C}_{\text{Analyseur}}$: moyenne intégrée des concentrations horaires en NO_2 délivrée par l'analyseur

III.1. Résultats

Tous les résultats des tubes à diffusion délivrés par chaque participant ont été vérifiés et recalculés si nécessaire en utilisant les mêmes dimensions du tube de Palmes données par Gradko, à l'exception des tubes Passam et Radiello. Les mesures des tubes et des analyseurs correspondants sont exprimées pour une exposition moyenne de 14 jours pleins soit 336 heures. Les noms des laboratoires de recherche ont été affichés avec leur accord, ainsi que ceux des fournisseurs de tubes.

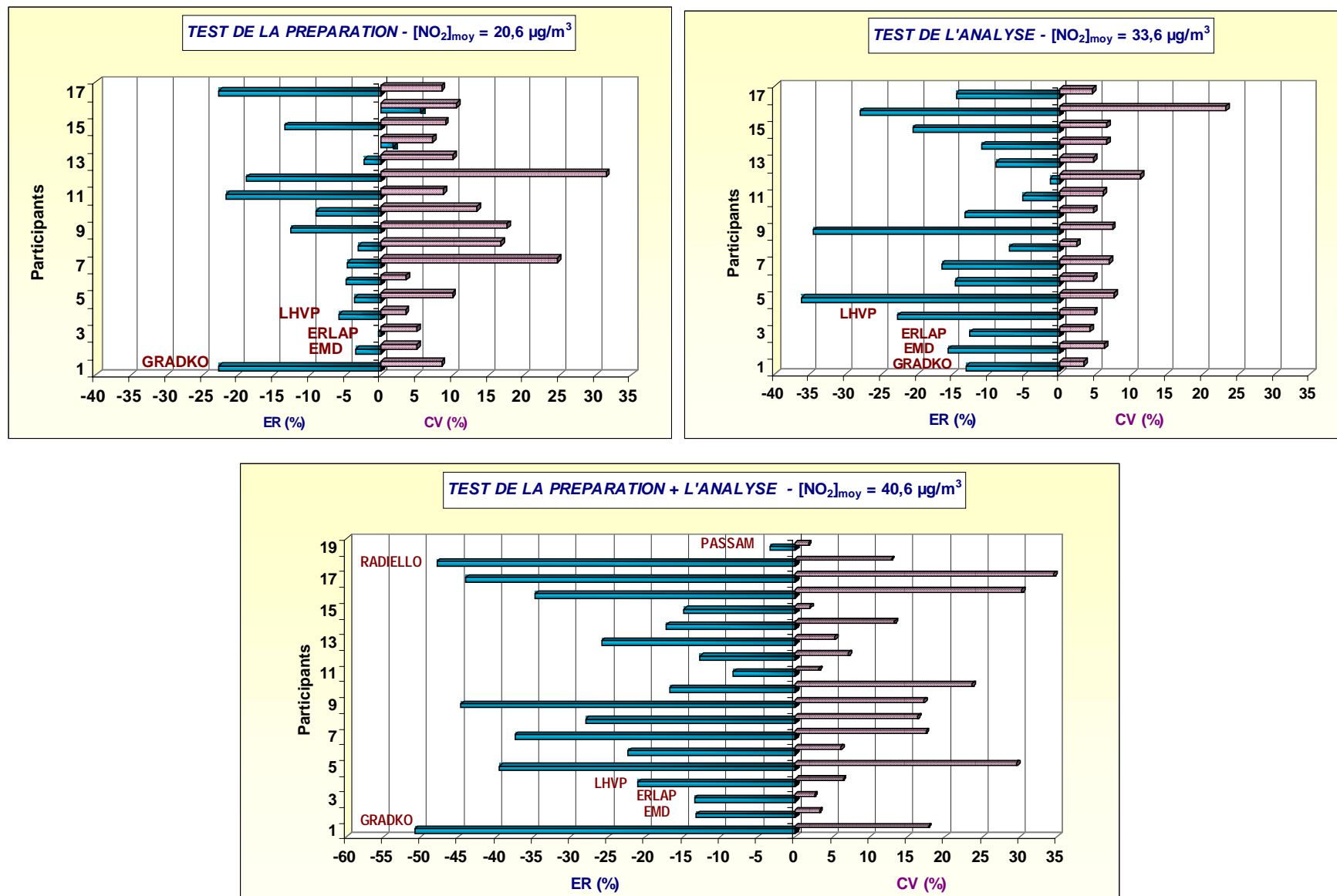
Les résultats des 19 participants de l'étude sont représentés sur les figures 13 et 14 et leurs détails sont donnés en Annexe (Tableau B). 17 organismes étant communs aux 3 phases testées, leurs résultats moyens sont pris en considération afin de les comparer aux résultats de chacune des phases (cf. Annexe, Tableau A).

D'après les figures 13, des problèmes de répétabilité apparaissent surtout pour les tests sur la préparation et sur la préparation + l'analyse. En effet, les résultats moyens calculés à partir des mesures des participants communs aux 3 phases (cf. Tableau A de l'Annexe) indiquent que le coefficient de variation moyen reste acceptable pour le test de l'analyse avec 6,9% (2,3-23,2%), il est nettement plus élevé pour le test sur la préparation avec 11,3% (3,4-31,5%) et pour celui de la préparation + l'analyse avec 13,9% (1,9-34,6%). Pour la phase 3, l'écart relatif moyen de -26,1% ($-50,8 \leq ER \leq -8,3\%$) est plus élevé que pour chaque phase séparée de l'analyse avec -16,4% ($-36,2 \leq ER \leq -1,5\%$) et de la préparation avec -8,4% ($-22,8 \leq ER \leq +5,5\%$).

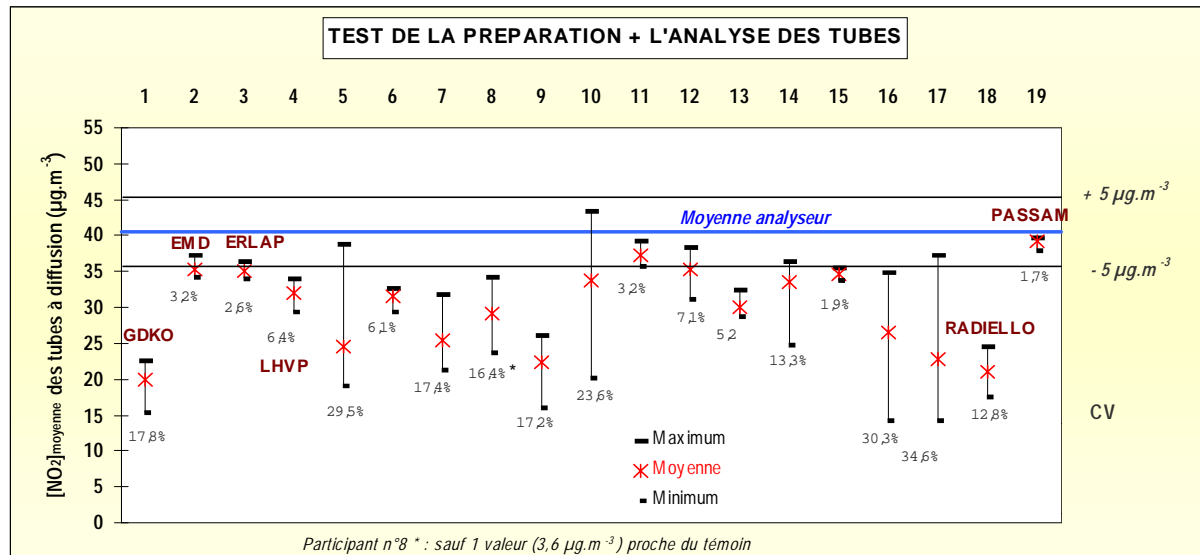
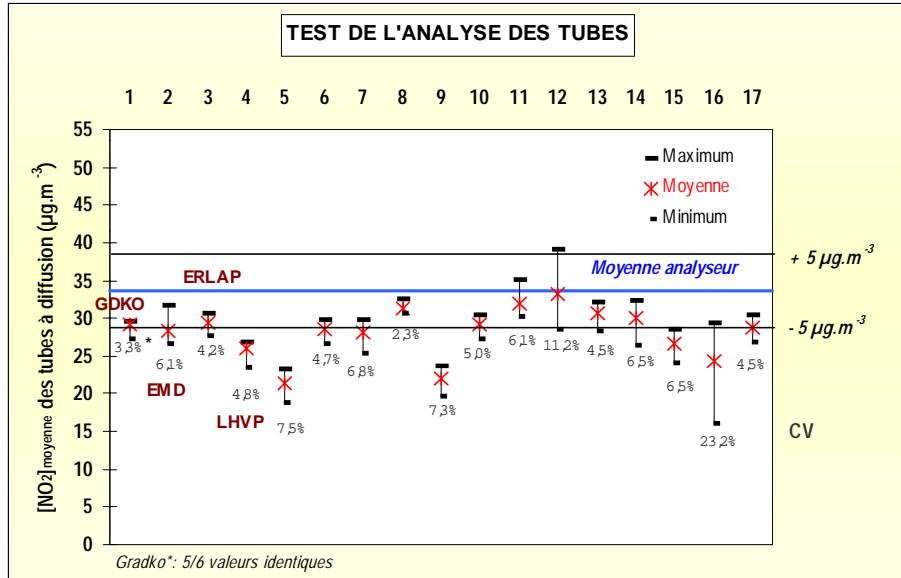
Les figures 14 permettent de visualiser la dispersion des mesures des tubes à travers les écarts entre les valeurs extrêmes des tubes (minimum - maximum). Ces derniers vont de paire avec les CV indiqués précédemment, mais ils apportent une information complémentaire. En effet, il est d'autant plus intéressant de prendre en considération les valeurs extrêmes que, lors de campagnes de mesures, un seul échantillon est placé par site de mesures (du fait du nombre élevé de sites).

Les bornes indiquées à $\pm 5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de part et d'autre de la valeur moyenne de l'analyseur représentent l'estimation de l'erreur globale d'une mesure de $[\text{NO}_2]$ réalisée avec un tube à diffusion placé dans une boîte de protection (Plaisance, 1998). L'erreur a été calculée à partir de l'intervalle de prévision à 95% (Saporta, 1990) et traduit la dispersion des points de mesure autour de la droite d'étalonnage " $[\text{NO}_2]_{\text{Tubes à diffusion}} (\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}) = f([\text{NO}_2]_{\text{Analyseur}} (\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}))$ ". Ces limites permettent d'affiner la justesse des mesures par tube à diffusion, en complément des valeurs d'écarts relatifs présentés précédemment. Pour la phase de test de la préparation, un plus grand nombre de réseaux se situait dans ces

limites, alors que pour la phase de test de l'analyse et la phase préparation + analyse, les résultats sont plus écartés de ces bornes. En moyenne, les mesures des tubes sont plus justes lors de la phase testant la préparation que pour celle testant l'analyse. Les plus forts écarts sont trouvés lors de la phase testant la préparation + l'analyse.



Figures 133 : Résultats globaux des CV et ER des trois phases de la campagne d'intercomparaison



Figures 144 : Résultats globaux des trois phases de la campagne d'intercomparaison

Ainsi, l'analyse de l'écart-relatif associé au coefficient de variation calculés pour chacune des phases séparées (1 & 2) et pour la dernière phase (3) permet de mettre en évidence que :

- le test sur la préparation est surtout marqué par des problèmes de répétabilité (dispersion des mesures autour de leur moyenne) ($CV_{moy} = 11,3\%$)
- le test sur l'analyse donne des mesures répétables ($CV_{moy} = 6,9\%$) mais assez éloignées de la valeur de référence ($ER_{moy} = -16,4\%$)
- le test associant la préparation et l'analyse donne logiquement des mesures peu répétables ($CV_{moy} = 13,9\%$) et assez éloignées de la valeur de référence ($ER_{moy} = -26,1\%$).

Deux cas lors du test de l'analyse sont à souligner : celui du réseau n°13 et celui de Gradko. Le réseau n°13 fournissait une concentration moyenne des tubes de $[NO_2] = 41,8 \mu g.m^{-3}$, celle de l'analyseur étant de $33,6 \mu g.m^{-3}$, et constituait ainsi le seul participant pour lequel les tubes surestimaient la valeur de l'analyseur tout en présentant l'un des plus forts écart-relatifs. Lors de l'envoi des résultats, il a été demandé à chaque participant de donner quelques compléments d'information comme l'équation de la droite d'étalonnage $Absorbance = f([NO_2^-])$ utilisée en colorimétrie (méthode d'analyse utilisée par tous les participants à l'exception de l'EMD). Il s'est avéré que la droite d'étalonnage établie par ce réseau présentait une pente anormalement faible. Après consultation, l'erreur était due à une mauvaise conservation de la solution mère de NO_2^- ($1 g.L^{-1}$) servant à la préparation des droites d'étalonnage. Après préparation d'une solution mère à $1 g.L^{-1}$, une nouvelle droite d'étalonnage correcte a pu être déterminée et les concentrations mesurées par les tubes donnaient alors une moyenne de : $[NO_2] = 30,6 \mu g.m^{-3}$.

Le cas de Gradko est présenté dans le tableau 4. Les résultats d'analyse sont étrangement identiques pour 5/6 valeurs pour le test sur l'analyse donnant bien entendu une répétabilité excellente avec 3,3%. Les valeurs délivrées pour la phase 3 présentent deux groupes de valeurs identiques, 3 tubes d'une part à $22,51 \mu g.m^{-3}$, 2 tubes d'autre part (à $15,40 \mu g.m^{-3}$).

Tableau 3 : Résultats détaillés des tubes du fournisseur Gradko

	Tubes exposés	1	2	3	4	5	6	CV (%)	ER (%)
$[NO_2]$ corrigée du témoin ($\mu g.m^{-3}$)	Préparation ⁽¹⁾	14,5	17,1	16,9	17,5	15,0	14,8	8,4	- 23
	Analyse ⁽²⁾	27,25	29,62	29,62	29,62	29,62	29,62	3,3	- 13,1
	Préparation + Analyse ⁽²⁾	15,40	21,33	22,51	15,40	22,51	22,51	17,8	- 50,8

(1) : analyse réalisée par l'EMD - (2) : analyse réalisée par Gradko

III.1. Résultats des laboratoires de recherche et des principaux

fournisseurs

Les mesures des laboratoires de recherche (cf. Tableau 4) sont répétables avec un CV allant de 2,6 à 6,4% pour l'ensemble des phases testées. Les écarts moyens E_{moy} ¹ ne dépassent pas la valeur absolue de $6 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour ERLAP et l'EMD et sont au maximum de $8,5 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour le LHVP, pour des niveaux en NO_2 de 20 à $40 \mu\text{g.m}^{-3}$. Ces résultats montrent les performances qu'il est possible d'atteindre avec des tubes à diffusion. Notons que seul un réseau, le n°6, atteint ce niveau de performances.

Tableau 4 : Résultats des Laboratoires de Recherche

		Préparation	Analyse	Préparation + Analyse
ERLAP	CV (%)	5,0	4,2	2,6
	ER (%)	- 0,4	-12,7	- 13,5
	$E (\mu\text{g.m}^{-3})$	- 0,1	-4,3	- 5,5
EMD	CV (%)	5,0	6,1	3,2
	ER (%)	- 3,6	- 15,7	- 13,2
	$E (\mu\text{g.m}^{-3})$	- 0,7	- 5,3	- 5,4
LHVP	CV (%)	3,4	4,8	6,4
	ER (%)	- 5,9	- 22,9	- 21,0
	$E (\mu\text{g.m}^{-3})$	- 1,2	- 7,7	- 8,5

Les mesures réalisées par les fournisseurs sont présentées uniquement pour la phase 3. C'est la seule étape où l'on a des résultats pour les 3 fournisseurs (cf. Tableau 5).

Tableau 5 : Résultats des fournisseurs pour la phase commune de préparation et d'analyse (phase 3)

	Gradko	Passam	Radiello ²
CV (%)	18,2	1,7	12,8
ER (%)	- 50,8	- 3,4	- 47,9
$E (\mu\text{g.m}^{-3})$	- 20,6	- 1,4	- 19,4

Les tubes Passam sont les plus fiables : très bonne répétabilité et excellente justesse des mesures. Passam a réalisé le calcul de $[\text{NO}_2]$ à l'aide des dimensions du tube mesurées à l'EMD et non du débit d'échantillonnage (établi en chambre par Passam) qui était la méthode préalablement retenue et qui donnait des écarts systématiques élevés surestimant les mesures de l'analyseur (Plaisance, 1999 ; 1998 ; Airnormand, 1998b).

Les résultats des tubes Radiello apparaissent insatisfaisants en terme de répétabilité

¹ Ecart entre la concentration moyenne des tubes et la concentration moyenne de l'analyseur

² Lors de l'exposition des tubes, 4/6 tubes ont été retrouvés au sol avec leur système de protection. Cependant, les 2 tubes correctement

mais surtout de justesse. Ces valeurs sont à confirmer mais il semble que ces tubes donnent des mesures très sous-estimées, ce qui confirme les résultats d'Airnordmand (1998b) lors d'études d'intercomparaison des tubes Passam, Ogawa et Radiello. La question se pose de savoir si la valeur du débit d'échantillonnage donnée par Radiello (cf. § III) est correcte. Le CV reste cependant élevé.

Les résultats des tubes Gradko apparaissent les moins fiables : peu justes et peu répétables. Les valeurs sont très sous-estimées, ce qui peut s'expliquer par des problèmes relatifs à une *imprégnation des grilles non homogène et incomplète*.

L'ensemble de ces mesures effectuées par les principaux fournisseurs semble montrer que le meilleur fournisseur est Passam, ce qui confirme les études menées par Plaisance (1999, 1998) lors d'intercomparaisons répétées des tubes Gradko, Passam et EMD.

III.2. Discussion

Les participants de la campagne d'intercomparaison, à l'exception des fournisseurs commerciaux de tubes et de l'EMD, ont utilisé soit le protocole ERLAP, soit le protocole harmonisé (Houdret, 1997) mis à jour en 1999. Quelques variantes du protocole de ERLAP ont cependant été observées. Les écarts des mesures entre réseaux montrent qu'ils ne sont pas liés au type de protocole utilisé (cf. Annexe, Tableau B). Le critère essentiel semble résider dans le soin apporté à la préparation et à l'analyse des tubes. La méthode par chromatographie ionique n'a été appliquée que par l'EMD, les autres participants utilisant la méthode colorimétrique. Les résultats de l'EMD étant parmi les plus satisfaisants avec ceux de ERLAP, il apparaît que les deux techniques, chromatographie ionique et colorimétrie fournissent des résultats équivalents (cf. Tableau 4).

Si l'on compare cette étude avec celle proposée par Cercl'air (1997), l'intercomparaison ici proposée a permis de séparer les phases de préparation et d'analyse des tubes tout en évaluant la méthode passive dans sa globalité, alors que la première étude porte sur le seul test de la méthode complète, préparation associée à l'analyse. Le rapport suisse indique que seuls 3 tubes par laboratoire sont testés sans préciser si un ou plusieurs témoins ont été placés, alors que notre étude propose d'exposer 6 tubes accompagnés d'un témoin. La fiabilité des mesures dépend du nombre de tubes testés, 3 tubes ne permettent pas de calculer un CV, la valeur de l'ER étant par ailleurs moins fiable. Or pour expliquer les écarts relatifs observés, la répétabilité des mesures doit être prise en considération, ce que 6 tubes ont permis d'estimer. À la différence de l'étude suisse, nous

exposés ont donné des résultats qui n'étaient pas significativement différents des autres. Tous les résultats ont de ce fait été conservés.

n'avons pas étudié le comportement des tubes sur un site de proximité, ceci est dû à la nature de la station de mesure choisie (au départ de proximité puis devenue urbaine de fond du fait de la déviation du périphérique situé à proximité). D'autre part, notre étude a été effectuée sur 3 périodes de 2 semaines entre été et automne, celle proposée par Cercl'air dure toute une année. Cette dernière a ainsi pu montrer le comportement des tubes pour des gammes plus larges de concentrations et dans des conditions climatiques différentes (plusieurs saisons). Une telle étude pourrait s'inscrire dans les perspectives de développement de nos travaux d'intercomparaison.

Les hypothèses avancées pour expliquer l'erreur systématique (mise en évidence par la phase d'analyse) sont :

- l'erreur de la méthode passive, c'est-à-dire un non respect de loi de Fick du fait d'une diffusion non homogène du polluant dans le tube. Les raisons pouvant être avancées sont des variations des paramètres météorologiques, des concentrations en NO_2^- ...
- un problème d'établissement de la droite d'étalonnage à l'aide de solutions de NO_2^- (méthode colorimétrique). Une solution périmée peut donner une équation de droite erratique, ce qui a été mis en évidence avec un participant (n°13), puis corrigé. D'autres sources d'erreurs pourraient provenir du vieillissement du spectrophotomètre entraînant un décalage des mesures effectuées. À cet effet, il est préconisé, lors de l'analyse de chaque série de tubes, de refaire la droite d'étalonnage de NO_2^- et de vérifier la constance de l'absorbance d'une solution étalon de NO_2^- .

Les hypothèses pouvant expliquer l'erreur aléatoire (mise en évidence pour la phase de préparation) sont :

- un mauvais nettoyage des tubes pouvant entraîner des surestimations ;
- un problème d'imprégnation :
 - imprégnation non homogène des grilles pouvant expliquer un captage incomplet du polluant diminuant la surface réactive et donnant des valeurs sous-estimées
 - dépôt de solution sur les parois internes des tubes étant à l'origine d'une diminution de la longueur de diffusion (théoriquement fixée par la longueur du tube) du fait d'un captage du polluant sur les parois internes qui s'ajoute à la quantité devant être piégée sur les grilles uniquement. La conséquence est une surestimation des valeurs.

IV. DISCUSSION ET CONCLUSION

La campagne d'intercomparaison pour la mesure de NO₂ à l'aide de tubes à diffusion a permis de tester séparément les phases de préparation et d'analyse des échantillonneurs. La préparation des tubes présente le plus de sources d'erreurs de caractère aléatoire, tandis que la phase d'analyse est marquée par des erreurs systématiques. La technique testée dans sa globalité a permis logiquement de mettre en évidence des erreurs plus conséquentes que pour les deux phases séparées, montrant l'effet de l'association des deux sources d'erreurs.

Pour diminuer l'erreur aléatoire, un soin particulier doit être apporté à la préparation des tubes par :

- *un nettoyage poussé* des tubes et des grilles
- une imprégnation *homogène* de la solution de TEA *sur les grilles* uniquement en évitant des dépôts sur les *parois des tubes*.

Pour diminuer l'erreur systématique, des améliorations peuvent être apportées à l'analyse des tubes par :

- la préparation de solutions d'étalonnage *fraîches* pour l'analyse des ions NO₂⁻ formés et l'établissement de la *droite d'étalonnage* à *chaque série* de mesure
- la correction des valeurs des tubes par l'établissement d'une *droite d'étalonnage* « *Tubes = f(Analyseurs)* » à partir des résultats issus de plusieurs campagnes de mesures.

Cette étude a fait l'objet d'une collaboration avec un nombre conséquent de réseaux ce qui montre leur intérêt pour la technique passive, mais aussi avec des laboratoires de recherche. Les résultats obtenus constituent pour les AASQA une base de travail afin de connaître la fiabilité des mesures lors de campagnes réalisées antérieurement et de proposer des améliorations pour les études à venir. Les mesures effectuées par les laboratoires de recherche ont montré que la méthode passive utilisée donne des mesures justes et répétables. Le comportement des tubes à diffusion sur plusieurs saisons, notamment en période hivernale, et pour des gammes plus larges de concentrations en NO₂ mériterait cependant d'être étudié. Des études en chambre d'exposition menées en parallèle permettraient de contrôler l'effet des paramètres météorologiques.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

La mesure de la pollution atmosphérique par échantillonnage passif se généralise dans les réseaux. L'expérience acquise pour le NO₂ tend à se diversifier pour d'autres polluants compte tenu des impératifs de mesure des AASQA. Néanmoins, il subsiste encore quelques interrogations sur la mesure du NO₂, soulevées notamment lors des réunions du GT "échantillonnage passif". La synthèse de l'expérience acquise par les réseaux en matière d'échantillonnage passif du NO₂, au travers d'une étude bibliographique des rapports et de la campagne d'intercomparaison des tubes à diffusion, met en lumière la nécessité d'une plus grande rigueur dans :

- la méthodologie d'utilisation des tubes pour la réalisation de campagnes de mesure, aboutissant notamment à l'établissement de cartographies de la pollution
- le suivi de la qualité des mesures, notamment au niveau de la préparation des tubes à diffusion.

Il est à souligner que les teneurs en NO₂ captées sont de l'ordre de 1 ng/tube, constituant des mesures de traces. Que les réseaux travaillent avec des fournisseurs commerciaux de tubes ou avec des laboratoires non spécialisés dans la pollution de l'air, la méthode de la "boîte noire" constitue un risque pour la qualité des mesures réalisées. Par exemple, les tubes préparés et analysés par Gradko ont donné des résultats médiocres ce qui doit inciter les AASQA à assurer un suivi de la qualité des mesures quel que soit le laboratoire qui assure la préparation et l'analyse des tubes. La fiabilité des mesures dépend des précautions prises, la méthode passive n'est pas à remettre en cause comme les résultats des laboratoires de recherche l'ont montré.

Le GT "échantillonnage passif", initiateur de ce projet, permet de rassembler et d'échanger les expériences des réseaux membres, des laboratoires de recherche en pollution atmosphérique, tout en s'ouvrant à l'ensemble des AASQA. Ce rapport de synthèse, notamment à travers l'étude d'intercomparaison des tubes NO₂, constitue un exemple concret de la volonté de maîtriser des mesures réalisées à l'aide d'échantillonneurs passifs. De telles études scientifiques, dans le cadre du GT, devraient être encouragées et amenées à se développer sur des questions qui restent encore en suspens. Le rapprochement avec des laboratoires de recherche de pollution atmosphérique devrait permettre aux réseaux de bénéficier de leur expérience et constituer ainsi une aide pour une meilleure connaissance et maîtrise de la technique passive.

BIBLIOGRAPHIE

1. **Atkins D.H.F. and Quirino I.** A survey of nitrogen dioxide in Paris - July 1989 - January 1990. Commission of the European Communities Report EUR 13369 EN, Joint Research Centre Ispra Establishment (Italy), Bruxelles 1990 : 1-59.
2. **Atkins D.H.F., Sandalls J., Law D.V., Hough A.M. and Stevenson K.** The measurement of nitrogen dioxide in the outdoor environment using passive tube samplers. Report AERE R 12133 Environmental and medical Sciences Division, Harwell Laboratory, Oxfordshire, 1986.
3. **Atkins D.H.F., Healy C. and Tarrant J.B.** The use of simple diffusion tubes for the measurement of nitrogen dioxide levels in homes using gas and electricity for cooking. Environmental and Medical Sciences Division - UK Atomic Energy Authority Report AERE R 9184 Harwell, 1978, 1-14.
4. **Beier R., Gonzales P.L., McInnes G., Muylle E., Stevenson K. and Zierock K.H.** A study of network design and measurement methods in member states for the EC air quality directive for nitrogen dioxide. Report N° CR 2880 (AP), Warren Spring Laboratory, Departement of trade and industry, UK - Stevenage 1986.
5. **Brown R.H., Harvey R.P., Purnell C.J. and Saunders K.J.** A diffusive sampler evaluation protocol. American Industrial Hygiene Association Journal 1984 ; vol. 45, n° 2 : 67-75.
6. **Cercl'Air** (Société suisse des responsables de l'hygiène de l'air) **en collaboration avec l'OFEPF** (Office Fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage). Étude comparative des mesures d'immissions de NO₂ au moyen de capteurs passifs. Rapport de **U. Steinemann**, Genève (Suisse) Mai 1997 : 1-33.
7. **Cocheo V., Boaretto C. and Sacco P.** High uptake rate radial diffusive sampler suitable for both solvent and thermal desorption. American Industrial Hygiene Association, 1996 ; 57 : 897-904.
8. **Della Massa J.P., Gerbolès M. et Payrissat M.** Étude de la distribution du dioxyde d'azote dans l'agglomération toulousaine par la méthode des échantillonneurs passifs. Rapport de la Commission des Communautés Européennes EUR 15567 FR, Bruxelles 1994 : 1-73.
9. **Delmas V., Atkins D.H.F., De Saeger E., Gerbolès M. et Payrissat M.** Mesure du dioxyde d'azote en Basse-Seine par la méthode des échantillonneurs passifs et analyse des résultats au regard de la directive européenne. Rapport de la Commission des Communautés Européennes EUR 14512 FR, Bruxelles 1992 : 1-78.
10. **De Saeger E., Gerbolès M., Perez-Ballesta P., Amantini L. and Payrissat M.** Air quality measurements in Brussels (1993-94) NO₂ and BTX campaigns by diffusive samplers. European Commission, Environment Institut, EUR 16310, Bruxelles 1995 : 55 p.
11. **De Saeger E., Gerbolès M. et Payrissat M.** La surveillance du dioxyde d'azote à Madrid au moyen d'échantillonneurs passifs. Évaluation critique de la conception du réseau. Rapport de la Commission Européenne, Institut de l'Environnement EUR 14175, 1991 : 60 p.
12. **Garcia-Fouqué S., Plaisance H., Houdret J.-L., Mathé F., Galloo J.-Cl. et Guillermo R.**

Performances des tubes à diffusion pour la mesure de l'ozone, du dioxyde d'azote et du dioxyde de soufre dans l'air ambiant, *Pollution Atmosphérique*, n° Juillet-Septembre 1999a : 89-96.

13. **Garcia-Fouqué S., Plaisance H., Houdret J.-L., Mathé F., Galloo J.-Cl. et Guillermo R.** Improvements of passive sampling techniques for the measurements of ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide in ambient air. Poster présenté à la Conférence Internationale de Venise " Air quality in Europe : Challenges for the 2000s ", 19-21 Mai, Session *Monitoring techniques and standardization*, Poster *Sampling and analysis* 1999b.
14. **Garcia-Fouqué S.** Étude de la mesure de l'ozone par tube à diffusion - Application sur le terrain. Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Compiègne. Travaux menés à l'École des Mines, Douai 1998 : 331 p.
15. **Gerbolès M., Amantini L., Payrissat M., Wybrecht E.J. et Robettet P.** Étude de la distribution du dioxyde d'azote à Mulhouse au moyen d'échantillonneurs passifs. Rapport de la Commission des Communautés Européennes EUR 16427 FR, Bruxelles 1996 : 45 p.
16. **Hangartner M., Burri P., Monn C. and Truessel B.** Diffusive sampling of different pollutants in the environment. Spec. Publ. - Royal Society of Chemistry 108 (Clean Air Work) 1992 ; vol. 108 : 176-178.
17. **Houdret J.L.** Échantillonnage passif par tube à diffusion. Communication orale aux Journées Atmo'98, Caen 1998.
18. **Houdret J.L.** Échantillonnage passif par tube à diffusion. Application au dioxyde d'azote. Rapport d'activités n°2 de l'École des Mines, Douai 1997.
19. **Kühner D.** Comparative study on measurement data of nitrogen oxides. Commission of the European Communities Report EUR 8613 EN, Bruxelles 1983 : 83 p.
20. **Palmes E.D., Gunnison A.F., Dimattio J. and Tomczyk C.** Personal sampler for nitrogen dioxide. *American Industrial Hygiene Industrial Journal* 1976 ; vol. 37 : 570-577.
21. **Palmes E.D. and Gunnison A.F.** Personal monitoring device for gaseous contaminants. *American Industrial Hygiene Association Journal* 1973 ; vol. 32 : 78-81.
22. **Plaisance H.** Établissement d'un protocole d'utilisation des tubes à diffusion - Intercomparaison de tubes à diffusion NO₂ et tests de méthodes géostatistiques d'interpolation. Rapport d'activités n°7 de l'École des Mines, Douai 1999.
23. **Plaisance H.** Techniques d'échantillonnage passif pour mesurer NO₂ et SO₂ dans l'air ambiant. Rapport d'activités n°1 de l'École des Mines, Douai 1998.
24. **Saporta G.** Probabilités, analyse des données et statistique. Éditions Technip, Paris 1990 : 493 p.
25. **Volhardt K.P.C.** Traité de chimie organique. Éditions Universitaires, Paris 1990.

26. **AIR NORMAND.** Élaboration d'un protocole de mesure de la diffusion des polluants atmosphériques dans les bâtiments. Rapport de stage de N. Lepelley pour l'obtention du DESS Qualité Chimique et Biologique des Atmosphères, Université de Paris VII, Rouen 1998(a).
27. **AIR NORMAND.** Essais comparatifs de tubes à diffusion passive pour les trois polluants suivants : ozone, oxydes d'azote, dioxyde de soufre. Rapport d'étude de Nicolas LEPELLEY, Rouen 1998(b): 15 p.
28. **AIRLOR.** Étude de la distribution du dioxyde d'azote sur Vandoeuvre par la méthode des tubes passifs. Rapport d'étude de S. Gandar, Vandoeuvre Les Nancy 1998(a) :10 p.
29. **AIRLOR.** Étude de la distribution du dioxyde d'azote sur Saint Max par la méthode des tubes passifs : recherche d'un emplacement pour une future station fixe. Rapport d'étude de S. Gandar, Vandoeuvre Les Nancy 1998(b) : 9 p.
30. **AIRLOR.** Étude de la distribution du dioxyde d'azote sur Maxeville par la méthode des tubes passifs : recherche d'un emplacement pour une future station fixe. Rapport d'étude de S. Gandar, Vandoeuvre Les Nancy 1998(c) : 20 p.
31. **AIRLOR.** Étude de la distribution du dioxyde d'azote au moyen de tubes capteurs passifs sur l'agglomération de Nancy - Été - Hiver 1996-97. Rapport d'étude d'AIRLOR en collaboration avec J.P. Mougel (faculté de pharmacie de Nancy I), Vandoeuvre Les Nancy 1998(d) : 180 p.
32. **AIRMARAIX.** Campagne de tubes à diffusion passive NO₂ en centre urbain marseillais. Rapport d'étude, Marseille 1998(a) : 33 p.
33. **AIRMARAIX.** Étude de la distribution du dioxyde d'azote en Avignon au moyen d'échantillonneurs passifs. Rapport d'étude, Marseille 1998(b) : 43 p.
34. **AMPAC**¹. La qualité de l'air dans l'agglomération clermontoise et en Auvergne. Rapport d'étude, Clermont-Ferrand 1998(a) : 24 p.
35. **AMPAC.** Campagne de mesure du dioxyde d'azote sur la ville d'Issoire par la méthode des échantillonneurs passifs. Rapport d'étude, Clermont-Ferrand 1998(b) : 25 p.
36. **AMPAC.** Campagne de mesure du dioxyde d'azote dans l'agglomération du Puy-en-Velay par la méthode des échantillonneurs passifs. Rapport d'étude, Clermont-Ferrand 1997(a) : 27 p.
37. **AMPAC.** Campagne de mesure du dioxyde d'azote sur la ville de Montluçon par la méthode des échantillonneurs passifs. Rapport d'étude, Clermont-Ferrand 1997(b) : 25 p.
38. **AMPAC.** Campagne de mesure du dioxyde d'azote sur la ville d'Aurillac par la méthode des échantillonneurs passifs. Rapport d'étude, Clermont-Ferrand 1996 : 25 p.
39. **AMPAC.** Campagne de mesure du dioxyde d'azote dans l'agglomération clermontoise par la

¹ Nom du réseau actuel : Atmo-Auvergne

méthode des échantillonneurs passifs. Rapport d'étude, Clermont-Ferrand 1995 : 35 p.

40. **AMPADI-LR**¹ en collaboration avec le Groupe de Travail (GT). Zonage d'une commune en vue de créer un réseau de mesure fixe et/ou d'orienter des campagnes de mesures - Expérience d'AMPADI LR. Montpellier 1999.
41. **AMPADI-LR**. Campagne de mesure du dioxyde d'azote Sète-Bassin de Thau Eté 1998. Rapport d'étude, Montpellier 1998(a) : 29 p.
42. **AMPADI-LR**. Campagne de mesure du dioxyde d'azote Agglomération de Nîmes Hiver 1997/1998. Rapport d'étude, Montpellier 1998(b) : 30 p.
43. **AMPADI-LR**. Campagne de mesure du dioxyde d'azote Agglomération de Perpignan Hiver 1997-98. Rapport d'étude, Montpellier 1998(c) : 30 p.
44. **AMPADI-LR**. Tubes à diffusion NO₂ Comparaison inter-laboratoire. Rapport d'étude, Montpellier 1998(d) : 33 p.
45. **AMPADI-LR**. Campagne de mesure du dioxyde d'azote Agglomération de Perpignan Eté 1997. Rapport d'étude, Montpellier 1997(a), 31 p.
46. **AMPADI-LR**. Campagne de mesure du dioxyde d'azote - Agglomération de Nîmes Eté 1997. Rapport d'étude, Montpellier 1997(b) : 30 p.
47. **AMPADI-LR**. Campagne de mesure du dioxyde d'azote Site d'Uchaud. Rapport d'étude, Montpellier 1996 : 23 p.
48. **AMPADI-LR**. Le dioxyde d'azote à Montpellier (hiver/été 1994) - Répartition de la pollution urbaine par la méthode des tubes passifs. Rapport d'étude, Montpellier 1994 : 41 p.
49. **AREMA LM**. Étude de la répartition de la pollution urbaine par le dioxyde d'azote sur l'agglomération lilloise par la méthode des échantillonneurs passifs - Eté 1998 - Hiver 1999 - Évaluation critique de la conception d'un réseau. Rapport d'étude, Lille 1999 : 35 p.
50. **AREQUA**. Mesure du dioxyde d'azote sur l'agglomération de la Rochelle par la méthode des échantillonneurs passifs et analyse des résultats au regard de la directive européenne. Rapport d'étude, La Rochelle 1998 : 31 p.
51. **ARPAM**. Évaluation du dispositif de surveillance en NO₂ sur le nord Franche-Comté par tubes de diffusion passifs - Hiver 1997-1998. Rapport d'étude de L. Dupin, Montbelliard 1998, 54 p.
52. **ARSQA**. Répartition spatiale du NO₂ sur l'agglomération troyenne à l'aide des tubes à diffusion. Rapport d'étude, Reims 1998(a) : 2 p.
53. **ARSQA**. Répartition spatiale du NO₂ sur l'agglomération rémoise à l'aide des tubes à diffusion. Rapport d'étude, Reims 1998(b) : 3 p.

¹ Nom du réseau actuel : Air-LR

54. **ARSQA**. Campagne par laboratoire mobile à Troyes. Rapport d'étude, Reims 1998(c) : 2 p.
55. **ARSQA**. Résultats de la campagne d'hiver de l'étude des teneurs en dioxyde d'azote sur le district de Reims. Rapport d'étude, Reims 1998(d) : 15 p.
56. **ARSQA**. Étude des teneurs en dioxyde d'azote au niveau de la place d'Erlon, et de la rue Condorcet à Reims. Rapport d'étude, Reims 1998(e) : 7 p.
57. **ASCOPARG**. Campagne estivale d'investigation de la qualité de l'air Agglomération valentinoise - été 1998. Rapport d'étude de G. Martin et C. Teissier, Grenoble 1998 : 109 p.
58. **ASCOPARG**. Campagne estivale de mesure de l'ozone au sud de l'agglomération grenobloise été 1996. Rapport de stage de F. Cavoret (E.S.I.G.E.C), Grenoble 1996 : 109 p.
59. **ASCOPARG**. Campagne estivale de mesure du NO₂ de l'agglomération urbaine de Chambéry. Grenoble. Rapport de stage de M.-P. Vagnot (E.S.I.G.E.C), Grenoble 1993 : 42 p.
60. **ASPA**. Campagne de mesure de la qualité de l'air sur le domaine régional de la plaine d'Alsace et des Vosges. Rapport d'étude, Strasbourg 1999.
61. **ASPA**. Campagne de mesure de la qualité de l'air sur le domaine régional des Vosges et de la plaine d'Alsace - Analyse comparative des mesures réalisées par tubes passifs. "Source d'information ASPA 98101401-I-D", rapport d'étude, Strasbourg 1998 : 15 p.
62. **ASPA**. Étude de la distribution du dioxyde d'azote dans l'agglomération mulhousienne par la méthode des échantillonneurs passifs. Rapport d'étude, Strasbourg 1995 : 60 p.
63. **ASQAP**. Cartographie du dioxyde d'azote (NO₂) Agglomération de Saint-Quentin. Rapport d'étude de S. Taillant, Amiens 1997.
64. **COPARLY**. Étude de la distribution du dioxyde d'azote dans Lyon et sa banlieue par la méthode des échantillonneurs passifs. Étude réalisée par Département Écologie Urbaine - Laboratoire de l'Environnement / financée par COPARLY. Rapport d'étude, Lyon 1998 : 111 p.
65. **ESIP** (École Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers) en collaboration avec **I'AREQUA**. Étude de la dispersion de NO₂ aux abords d'une autoroute. Rapport de stage de D. Lherm, H. Loge et C. Moreau, Poitiers 1998 : 41 p.
66. **ESIP** en collaboration avec **I'AREQUA**. Mesure du NO₂ de l'agglomération niortaise - Utilisation du logiciel Fluydin-Panroad pour modéliser la dispersion de la pollution atmosphérique. Rapport de stage de R. Couineau, L. Lebegue et F. Rubin-Delanchy, Poitiers 1997, 16 p.
67. **ESIP** en collaboration avec **I'AREQUA**. Mesure du NO₂ sur le district d'Angoulême par la méthode des échantillonneurs passifs. Rapport de stage de N. Toscani, O. Geveaux, Y. Nogue et C. Petit, Poitiers 1996, 20 p.
68. **ESIP** en collaboration avec **I'AREQUA**. Mise en place d'un réseau de mesure de la pollution atmosphérique sur le district de Poitiers. Rapport de stage de E. Gourmaud, E. Papin et C. Rouy, Poitiers 1995 : 11 p.

69. **ESPAC**. Campagne de mesure du NO₂ sur le Calvados et l'agglomération caennaise par l'utilisation de tubes à diffusion passive. Rapport d'étude, Hérouville St-Clair 1998 : 15 p.
70. **LECES Environnement** en collaboration avec **AERFORM**. Évaluation des niveaux de concentration en NO₂ sur l'agglomération messine. Rapport d'étude, Maizières-les-Metz 1999 : 31 p.
71. **ORAMIP**. Étude de la distribution du dioxyde d'azote dans l'agglomération toulousaine par la méthode des échantillonneurs passifs - Évolution sur 5 ans : 1991/92-1996/97. Rapport d'étude de M. Parpazian Meybeck et J.-P. Della Massa, Colomiers 1997 : 68 p.
72. **ORAMIP**. Étude de la distribution du dioxyde d'azote dans l'agglomération toulousaine par la méthode des échantillonneurs passifs. Rapport d'étude, Colomiers 1994.

LISTE DES ABBRÉVIATIONS

AASQA : Association Agréée de Surveillance de la Qualité de l'Air

EMD : École des Mines de Douai

ERLAP : European Reference Laboratory of Air Pollution (Laboratoire Européen de Référence de la Pollution de l'Air)

LCSQA : Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

LNE : Laboratoire National d'Essai

OFEFP : Office Fédéral de l'Environnement, des Forêts et du Paysage

PDU : Plan de Déplacement Urbain

PRQA : Plan Régional de la Qualité de l'Air

Liste des AASQA citées

AERFORM : Association pour l'Exploitation du Réseau de mesures de la qualité de l'air des vallées de la Fensch, de l'ORne et de la Moselle (Metz)

AIRBREIZH : Association pour la surveillance de la qualité de l'aIR de la Région Bretagne (Cesson Sévigné, Rennes)

AIRLOR : Association pour la surveillance et l'étude de la pollution de l'aIR en LORraine (Vandœuvre Les Nancy, Nancy)

AIRMARAIX : Association pour la gestion de réseau automatique de surveillance de la pollution de l'aIR dans l'est des Bouches du Rhône (Marseille)

AIR NORMAND : Observatoire de la qualité de l'AIR/ ALPA-REMAPPa (Le Havre-Rouen)

AIRPARIF : Association pour la surveillance de la qualité de l'aIR en Iles de France (Paris)

AMPAC : Association pour la Mesure de la Pollution Atmosphérique de l'agglomération Clermontoise et d'Auvergne (Clermont-Ferrand) - Actuellement ATMO AUVERGNE

AMPADI-LR : Association pour la Maîtrise de la Qualité de l'Air en Languedoc-Roussillon (Montpellier) - Récemment AIR LR

AREMA-LM (ex-AREMA LRT) : Association pour la mise en œuvre du Réseau d'Étude, de Mesure et d'Alerte pour la prévention de la pollution atmosphérique dans la zone de Lille Métropole (Lille)

AREQUA : Association RÉgionale pour la mesure de la QUALité de l'Air en Poitou-Charente (La Rochelle)

ARPAM : Association Régionale de mesure de la Pollution Atmosphérique Nord Franche Comté (Voujeaucourt, Montbelliard)

ARSQA Champagne Ardenne : Association Régionale pour la Surveillance de la Qualité de l'Air en

Champagne Ardenne (Reims)

ASCOPARG : Association pour le COntrôle et la Préservation de l'Air dans la Région Grenobloise (Grenoble)

ASPA : Association pour la Surveillance et l'étude de la Pollution atmosphérique en Alsace (Schiltigheim, Strasbourg)

ASQAB : Association pour la Surveillance de la Qualité de l'Air dans l'agglomération Bisontine et le sud Franche-Comté (Besançon)

ASQAP : Association pour la Surveillance de la Qualité de l'Air en Picardie (Amiens)

ATMOSF'AIR : Association pour la Surveillance de la qualité de l'air sur le département Saône et Loire (Châlon sur Saône)

COPARLY : Comité pour le contrôle de la qualité de l'air sur la région lyonnaise et le département du Rhône (Lyon)

L'AIR DES DEUX SAVOIES : Surveillance de la Qualité de l'air sur les deux départements savoyards (Chambéry)

LOIRESTU'AIR : Réseau de Surveillance de la Pollution de l'Air Nantes-Estuaire de la Loire (Nantes) - Actuellement AIR PAYS DE LA LOIRE

OPAL'AIR : Association de surveillance de la qualité de l'air Flandres - Côte d'Opale (Gravelines, Dunkerque)

ORAMIP : Observatoire Régional de l'Air en Midi-Pyrénées (Colomiers, Toulouse)

QUALITAIR'06 : Association pour la Gestion du Réseau Automatique de Mesure de la Qualité de l'Air des Alpes-Maritimes (Nice)

Tableau A : Résultats moyens sur 17 participants communs aux 3 phases

Phase testée	Phase 2 PREPARATION	Phase 1 ANALYSE	Phase 3 PREPARATION + ANALYSE
[NO ₂] moyenne de l'analyseur (µg.m ⁻³)	20,6	33,6	40,6 ¹
Type de site	Urbain de fond	Urbain de fond	Rural
CV _{moyen} (%)	11,3	6,9	13,9
ER _{moyen} (%)	- 8,4	- 16,4	- 26,1
E _{moyen} (µg.m ⁻³)	- 1,7	- 5,5	- 10,6

Tableau B : Résultats détaillés des participants de la campagne d'intercomparaison

PHASES ⁽¹⁾		P	A	P+A	P	A	P+A	P	A	P+A	P	A	P+A	P	A	P+A
[NO ₂] moyenne de l'analyseur sur 336 h (µg/m ³) ⁽²⁾		20,6	33,6	40,6	20,6	33,6	40,6	20,6	33,6	40,6	20,6	33,6	40,6	20,6	33,6	40,6
N° de l'organisme participant		1 (GRADKO)			2 (EMD)			3 (ERLAP)			4 (LHVP)			5		
Résultats des tubes à diffusion	[NO ₂] (µg.m ⁻³) Moyenne	15,9	29,2	19,9	19,9	28,4	35,2	20,6	29,4	35,1	19,4	26,0	32,0	19,9	21,4	24,5
	Minimum	14,5	27,3	15,4	18,5	26,7	34,1	19,2	27,8	34,1	18,6	23,5	29,4	17,1	18,9	19,0
	Maximum	17,5	29,6	22,5	21,5	31,8	37,2	22,1	30,6	36,3	20,3	26,8	33,9	22,3	23,3	38,8
	Ecart-type	1,3	1,0	3,5	1,0	1,7	1,1	1,0	1,2	0,9	0,7	1,2	2,0	2,0	1,6	7,2
	CV (%)	8,4%	3,3%	17,8%	5,0%	6,1%	3,2%	5,0%	4,2%	2,6%	3,4%	4,8%	6,4%	9,9	7,5	29,5
	ER (%)	-22,8%	-13,1%	-50,8%	-3,6%	-15,7%	-13,2%	-0,4%	-12,7%	-13,5%	-5,9%	-22,9%	-21,0%	- 3,8	- 36,2	- 39,5
E (µg.m ⁻³)	-4,7	-4,4	-20,6	-0,7	-5,3	-5,4	-0,1	-4,3	-5,5	-1,2	-7,7	-8,5	- 0,8	- 12,2	- 16,0	
Protocole opératoire		GRADKO			EMD			ERLAP			ERLAP			ERLAP		

(1) Phases de la campagne d'intercomparaison :

P : préparation (phase 2)

A : analyse (phase 1)

P+A : préparation + analyse (phase 3)

(2) Incertitude sur la mesure de l'analyseur : ± 5%

Phase de préparation : 20,6 ± 1,0 µg.m⁻³

Phase d'analyse : 33,6 ± 1,7 µg.m⁻³

Phase de préparation + analyse : 40,6 ± 2,0 µg.m⁻³

¹ Une concentration plus élevée est obtenue sur ce site, de type rural que sur les deux autres sites de type urbain de fond ce qui s'explique par les conditions climatiques de la période d'étude (novembre pour la première station et entre fin août et début octobre pour les deux autres).

PHASES		P	A	P+A	P	A	P+A	P	A	P+A ⁽³⁾	P	A	P+A	P	A	P+A
<i>[NO₂] moyenne de l'analyseur sur 336 h (µg/m³)</i>		20,6	33,6	40,6	20,6	33,6	40,6	20,6	33,6	40,6	20,6	33,6	40,6	20,6	33,6	40,6
N° de l'organisme participant		6			7			8			9			10		
Résultats des tubes à diffusion	[NO ₂] (µg.m ⁻³) Moyenne	19,6	28,7	31,5	19,6	28,0	25,4	20,0	31,3	29,2	18,0	22,0	22,5	18,7	29,1	33,7
	Minimum	18,7	26,6	29,3	15,6	25,5	21,3	15,2	30,7	23,7	11,7	19,6	16,0	14,1	27,2	20,2
	Maximum	20,5	29,8	32,6	28,0	29,9	31,8	23,5	32,5	34,1	20,5	23,8	26,1	21,3	30,5	43,4
	Ecart-type	0,7	1,3	1,9	4,8	1,9	4,4	3,4	0,7	4,8	3,2	1,6	3,9	2,5	1,4	8,0
	CV (%)	3,4	4,7	6,1	24,7	6,8	17,4	16,8	2,3	16,4	17,5	7,3	17,2	13,4	4,7	23,6
	ER (%)	- 5,0	- 14,8	- 22,4	- 4,8	- 16,6	- 37,5	- 3,3	- 7,1	- 28,0	- 12,7	- 34,6	- 44,6	- 9,2	- 13,4	- 16,8
E (µg.m ⁻³)	- 1,0	- 5,0	- 9,1	- 1,0	- 5,6	- 15,2	- 0,7	- 2,4	- 11,4	- 2,6	- 11,6	- 18,1	- 1,9	- 4,5	- 6,8	
Protocole opératoire		<i>Protocole harmonisé</i>			<i>Protocole harmonisé</i>			<i>Protocole harmonisé</i>			<i>ERLAP</i>			<i>ERLAP</i>		

(3) Participant n°8 : sauf une valeur (3,6 µg.m⁻³) proche du témoin

PHASES		P	A	P+A	P	A	P+A	P	A	P+A	P	A	P+A	P	A	P+A
<i>[NO₂] moyenne de l'analyseur sur 336 h (µg/m³)</i>		20,6	33,6	40,6	20,6	33,6	40,6	20,6	33,6	40,6	20,6	33,6	40,6	20,6	33,6	40,6
N° de l'organisme participant		11			12			13			14			15		
Résultats des tubes à diffusion	[NO ₂] (µg.m ⁻³) Moyenne	16,2	31,9	37,2	16,8	33,1	35,4	20,2	30,6	30,1	21,0	30,0	33,6	17,9	26,7	34,5
	Minimum	13,7	30,2	35,8	7,7	28,6	31,1	16,5	28,4	28,6	19,3	26,5	24,7	14,9	24,1	33,7
	Maximum	17,5	35,1	39,3	20,8	39,1	38,4	22,4	32,2	32,3	23,4	32,3	36,5	19,0	28,5	35,5
	Ecart-type	1,4	1,9	1,2	5,3	3,7	2,5	2,0	1,4	1,6	1,5	1,9	4,4	1,6	1,7	0,7
	CV (%)	8,7	6,1	3,2	31,5	11,2	7,1	10,0	4,6	5,2	7,2	6,5	13,3	8,9	6,5	1,9
	ER (%)	- 21,7	- 5,3	- 8,3	- 18,8	- 1,5	- 12,8	- 2,4	- 8,9	- 25,9	1,7	- 10,9	- 17,2	- 13,5	- 20,7	- 14,9
E (µg.m ⁻³)	- 4,5	- 1,8	- 3,4	- 3,9	- 0,5	- 5,2	- 0,5	- 3,0	- 10,5	0,3	- 3,7	- 7,0	- 2,8	- 7,0	- 6,0	
Protocole opératoire		<i>ERLAP</i>			<i>ERLAP</i>			<i>ERLAP</i>			<i>ERLAP</i>			<i>ERLAP</i>		

PHASES		P	A	P+A	P	A	P+A	P	P
<i>[NO₂] moyenne de l'analyseur sur 336 h (µg/m³)</i>		20,6	33,6	40,6	20,6	33,6	40,6	20,6	20,6
N° de l'organisme participant		16			17			18 (RADIELLO)	19 (PASSAM)
Résultats des tubes à diffusion	<i>[NO₂] (µg.m⁻³)</i> Moyenne	21,8	24,2	26,5	15,9	28,7	22,7	21,1	39,2
	Minimum	17,3	16,0	14,1	14,5	26,8	14,2	17,6	37,9
	Maximum	23,6	29,3	34,8	17,5	30,4	37,3	24,5	39,7
	<i>Ecart-type</i>	2,3	5,6	8,0	1,3	1,3	7,9	2,7	0,7
	CV (%)	10,5	23,2	30,3	8,4	4,5	34,6	12,8	1,7
	ER (%)	5,5	- 28,0	- 34,7	- 22,8	- 14,6	- 44,0	- 47,9	- 3,4
<i>E (µg.m⁻³)</i>	1,1	- 9,4	- 14,1	- 4,7	- 4,9	- 17,8	- 19,4	- 1,4	
Protocole opératoire		<i>Protocole harmonisé</i>			<i>Protocole harmonisé</i>			<i>RADIELLO</i>	<i>PASSAM</i>