

ECOLE DES MINES DE DOUAI

DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

Etude n° 6

**ETUDE DES PERFORMANCES DU TUBE A DIFFUSION O₃ EN
CHAMBRE D'EXPOSITION**

Hervé PLAISANCE et Audrey MINGUY
avec la collaboration technique
de Emmanuel TISON et Daniel LARDILLIER
Novembre 2001

SOMMAIRE

RESUME	3
1- INTRODUCTION	4
2- PROCEDURE POUR LA PREPARATION ET L'ANALYSE DE TUBE OZONE	5
3- ESSAIS EN CHAMBRE D'EXPOSITION	10
3-1- Descriptif du dispositif expérimental	10
3-2- Estimation de l'efficacité de désorption (r)	12
3-3- Evaluation du débit d'échantillonnage ($D_{éch}$) en fonction du niveau de concentration et de la durée d'exposition.....	14
3-4- Effet de la température et de l'humidité relative	16
3-5- Effet de la vitesse du vent.....	20
4- CONTRIBUTION A LA REDACTION DU GUIDE D'UTILISATION DU TUBE A DIFFUSION NO_2	22
4-1- Stratégie d'échantillonnage pour la mesure du NO_2 à l'aide du tube à diffusion	22
4-2- Principaux résultats obtenus en chambre d'exposition pour le tube de Palmes NO_2 du protocole harmonisé.....	36
5- CONCLUSIONS	44
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	45

RESUME de l'étude n° 6 du rapport d'activités de l'EMD 2001**Etude suivie par Hervé PLAISANCE****Tel : 03 27 71 26 14****ETUDE DES PERFORMANCES DU TUBE A DIFFUSION OZONE
EN CHAMBRE D'EXPOSITION**

Ce rapport présente en premier lieu les résultats des essais en chambre d'exposition que nous avons réalisés pour évaluer les performances du tube à diffusion O₃, préparé selon la méthode au DPE. Le débit d'échantillonnage a été évalué en chambre d'exposition à 72,5 cm³.h⁻¹ pour une durée de prélèvement de 7 jours (durée habituellement choisie pour son utilisation).

Les paramètres : durée d'exposition, température, humidité relative et vitesse du vent ont tous, à des degrés divers, une influence significative sur le débit d'échantillonnage. La température apparaît comme le facteur le plus limitant à l'utilisation de ce tube pour des mesures dans l'air ambiant. Le débit d'échantillonnage diminue de moitié entre 20 et 30°C. Cet effet observé semble être lié à une modification du milieu absorbant (évaporation de l'acide acétique au cours de l'exposition du tube) entraînant un changement de stoechiométrie de la réaction entre le réactif (DPE) et l'ozone. Une relation établie à partir des résultats des tests en chambre d'exposition est proposée pour « corriger » l'influence de la température sur le débit d'échantillonnage. Ce rapport présente également deux documents, l'un portant sur une réflexion concernant la stratégie d'échantillonnage pour la réalisation de campagnes de mesures de tubes à diffusion NO₂ et l'autre sur les résultats complets obtenus en chambre d'exposition pour le tube à diffusion NO₂. Ces deux documents sont destinés à figurer dans le guide d'utilisation du tube à diffusion NO₂ en cours d'élaboration par le GT « Echantillonnage passif ». Ils représentent notre principale contribution aux activités 2001 de ce groupe de travail.

1. INTRODUCTION

Ce document porte sur l'avancé des travaux de l'EMD sur le thème de l'échantillonnage passif. L'étude principale concerne les résultats des essais en chambre d'exposition que nous avons réalisés pour évaluer les performances du tube à diffusion O_3 , préparé selon la méthode au DPE.

La procédure utilisée pour la préparation et l'analyse de ce tube est tout d'abord présentée. Le choix de l'instrumentation et la mise en place du dispositif expérimental pour les essais en chambre d'exposition font également l'objet d'une description détaillée.

Les effets de divers facteurs (température, humidité relative, vitesse du vent, temps d'exposition et niveau de concentration) sur le débit d'échantillonnage du tube ont ensuite été évalués. L'objectif est d'identifier les facteurs les plus influents et les domaines de validité du tube et d'apporter des solutions pratiques pour corriger, voire limiter les déviations de mesure liées à ces facteurs

Ce rapport présente également deux documents, l'un sur la stratégie d'échantillonnage pour la réalisation de campagnes de mesures de tubes à diffusion NO_2 et l'autre sur les principaux résultats obtenus en chambre d'exposition pour le tube de Palmes NO_2 . Ces deux documents sont destinés à figurer dans le guide d'utilisation du tube à diffusion NO_2 en cours d'élaboration par le GT « Echantillonnage passif ».

2. PROCEDURE POUR LA PREPARATION ET L'ANALYSE DE TUBE PASSAM OZONE

Principe

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

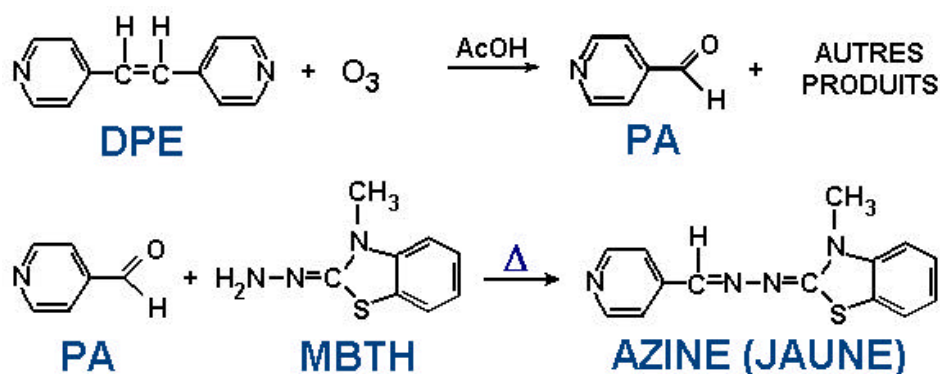


Figure 1 : Réactions probables impliquées dans la méthode d'échantillonnage passif au DPE

Le tube utilisé est commercialisé par la société Passam. Il est en polypropylène de couleur bleu, d'une longueur de 4,9 cm et d'un diamètre de 0,9 cm. La solution de réactif (DPE) imprègne un filtre en cellulose de 1 cm de côté, placé verticalement au fond du tube à diffusion.

Préparation de la solution d'imprégnation :

Placer 6 g de DPE (1,2-di-(4-pyridyl)-éthylène) dans une fiole jaugée de 100 mL

Ajouter 10 mL d'eau déminéralisée,

Ajouter 15 mL d'éthylène glycol,

Compléter à 100 mL avec de l'acide acétique glacial.

Cette solution est conservée à 4°C et à l'abri de la lumière (recouvrir la fiole de papier aluminium).

Imprégnation et conservation des filtres

Le filtre retenu est en cellulose de marque Sartorius (type 15403), de 47 mm de diamètre.

Les filtres doivent être manipulés avec une pince brucelle soigneusement nettoyée à l'eau déminéralisée avant utilisation.

10 filtres sont placés dans un bécher de 1L. Un volume de 50 mL de la solution d'imprégnation est versé dans le bécher. Agiter doucement le bécher.

Le bécher est fermé avec du parafilm pour éviter tout contact avec l'air ambiant et recouvert de papier aluminium pour garder le mélange à l'abri de la lumière. Le temps d'imprégnation des filtres est d'au moins 2 heures.

Les filtres sont ensuite sortis du bécher et séchés pendant 25 min sous hotte aspirante. Ils sont disposés sur un portoir vertical prévu à cet effet, entouré de papier aluminium avec des ouvertures latérales.

Une fois secs, ils sont découpés en carré de 1 cm×1 cm.

Ils peuvent être conservés dans un flacon PTFE à 4°C.

Le filtre de 1 cm de côté est placé verticalement au fond du tube à diffusion à l'aide d'une pince brucelle.

Préparation du réactif et de la solution mère standard:

La solution de MBTH (3-méthyl-2-benzothiazolinone hydrazone) à 0,2 % (m/v) :

Peser 0,2 g de MBTH dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter la fiole avec de l'eau déminéralisée. A repréparer à chaque série d'analyses

La solution mère standard : 4-pyridylaldéhyde (appelé PA) :

Dissoudre 50 μL (56,1 mg) de ce composé dans une fiole de 500 mL avec de l'acide acétique. Ajouter de l'acide acétique jusqu'au trait de jauge. Procéder par pesée pour connaître précisément la concentration massique de PA contenue dans la solution mère. Conserver la solution à 4°C à l'abri de la lumière. Refaire cette solution mère à chaque étalonnage.

Etalonnage

Sortir les solutions du frigo au moins 30 min avant le début des manipulations, afin qu'elles soient à la température ambiante.

A l'aide d'une micropipette, prélever 0, 20, 40, 60, 80 et 100 μL de la solution mère de PA et verser ces solutions dans des tubes à essai recouvert de papier aluminium.

Il est ensuite ajouté dans l'ordre :

- 0,2 mL de solution de MBTH à 0,2 % (m/v). Procéder à une première agitation manuelle de quelques secondes. Procéder à une première agitation manuelle de quelques secondes.

- 2 ml d'acide acétique. Le tube à essai est hermétiquement fermé par un bouchon à vis et agité pendant 1 min.

Pour un bon développement de la couleur ; le tube à essai est placé pendant 40 min dans un bain thermostaté à 55°C.

On allume ensuite le spectromètre et on fixe la longueur d'onde à 442 nm.

L'autozéro de l'appareil est effectué avec la cellule du spectrophotomètre remplie d'acide acétique.

Le tube à essai est ensuite retiré du bain marie et refroidi à température ambiante pendant environ 30 min à l'abri de la lumière avant le début des mesures.

La solution étalon est directement versée dans la cellule du spectrophotomètre. La mesure de la densité optique est effectuée lorsque la réponse est stabilisée. La droite d'étalonnage DO (en unité d'absorbance) en fonction de la concentration en PA ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)

¹) est ensuite établie. La figure 2 présente la droite d'étalonnage que nous avons obtenue le 3/09/2001 en suivant les recommandations précitées.

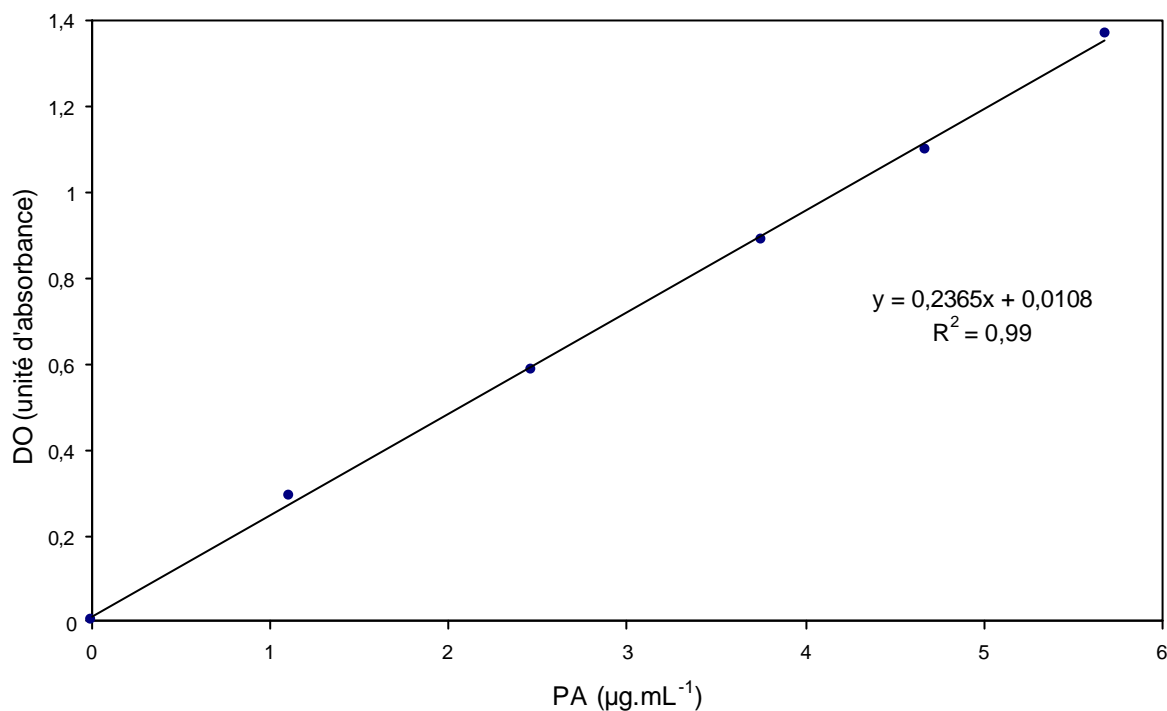


Figure 2 : Droite d'étalonnage utilisée pour la détermination de la concentration de PA (µg.mL⁻¹) dans la solution d'extraction du tube.

Extraction et analyse d'un tube

Après l'exposition, le filtre est retiré du tube à diffusion et placé dans un tube à essai fermé par un bouchon à vis. Recouvrir le tube à essai de papier aluminium.

Il est ensuite ajouté dans l'ordre :

- 0,2 mL de solution de MBTH à 0,2 % (m/v). Procéder à une première agitation manuelle de quelques secondes.
- 2 ml d'acide acétique glacial.

Le tube à essai est hermétiquement fermé par un bouchon à vis et passé sur un agitateur vortex pendant 1 min.

Pour un bon développement de la couleur ; le tube à essai est placé pendant 40 min dans un bain thermostaté à 55°C.

On allume ensuite le spectromètre et on fixe la longueur d'onde à 442 nm.

L'autozéro de l'appareil est effectué avec de l'acide acétique.

Le tube à essai est ensuite retiré du bain marie et refroidi à température ambiante pendant environ 30 min à l'abri de la lumière avant le début des mesures.

La solution de désorption du filtre est directement versée dans la cellule du spectrophotomètre. La mesure de la densité optique est effectuée jusqu'à stabilisation de la réponse, due à la décantation des particules de filtres nécessitant 10 à 15 min.

3 tubes non exposés, provenant du même lot, sont systématiquement analysés.

La moyenne des blancs est soustraite à la mesure du tube exposé. On obtient ainsi une densité optique nette pour le tube exposé.

La densité optique nette (en unité d'absorbance) est reportée sur la droite d'étalonnage pour déterminer la concentration correspondante de PA (en µg/mL).

Expression des résultats

D'après les travaux de thèse réalisés par Garcia-Fouqué (1998), la stochiométrie de réaction a été estimée à 1,03 mol de PA formée pour 1 mol d'ozone générée.

Pour calculer la masse d'O₃ échantillonnée, la relation suivante est appliquée :

$$m_{O_3} \text{ (en } \mu\text{g)} = \frac{C_{PA} \times (V_{MBTH} + V_{Ac})}{1,03} \times \frac{M_{O_3}}{M_{PA}} \times \frac{1}{r} \quad [1]$$

V_{MBTH} : volume (en mL) de solution de MBTH versé (environ 0,2 mL)

V_{Ac} : volume d'acide acétique versé (environ 2 mL)

M_{O_3} : masse molaire moléculaire de O₃ (= 48 g.mol⁻¹)

M_{PA} : masse molaire moléculaire du PA (= 107,11 g.mol⁻¹)

r : rendement d'extraction

La concentration en O₃ est donnée par la relation suivante :

$$C_{O_3} \text{ (en } \mu\text{g/m}^3\text{)} = \frac{m_{O_3}}{D_{\text{éch}} \times t} \quad [2]$$

t : durée d'exposition (en h)

$D_{\text{éch}}$: débit d'échantillonnage (en $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$).

Pour pouvoir appliquer ces relations, il nous faut estimer deux paramètres qui nous sont inconnus, à savoir le rendement d'extraction (r) et le débit d'échantillonnage ($D_{\text{éch}}$). Ceci fait l'objet des premiers essais réalisés, les résultats sont présentés dans les paragraphes 3-2 et 3-3.

3- ESSAIS EN CHAMBRE D'EXPOSITION

3-1- Descriptif du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental (figure 3) est composé de trois éléments principaux:

- **un système de génération et dilution de gaz** produisant de l'air à humidité relative et concentration en O_3 constantes,
- **une chambre d'exposition**, équipée de systèmes de régulation de la vitesse de l'air et de la température à l'intérieur de laquelle sont exposés les tubes à diffusion,
- **un analyseur d' O_3** qui fournit des mesures en continu de la concentration en ozone dans la chambre d'exposition.

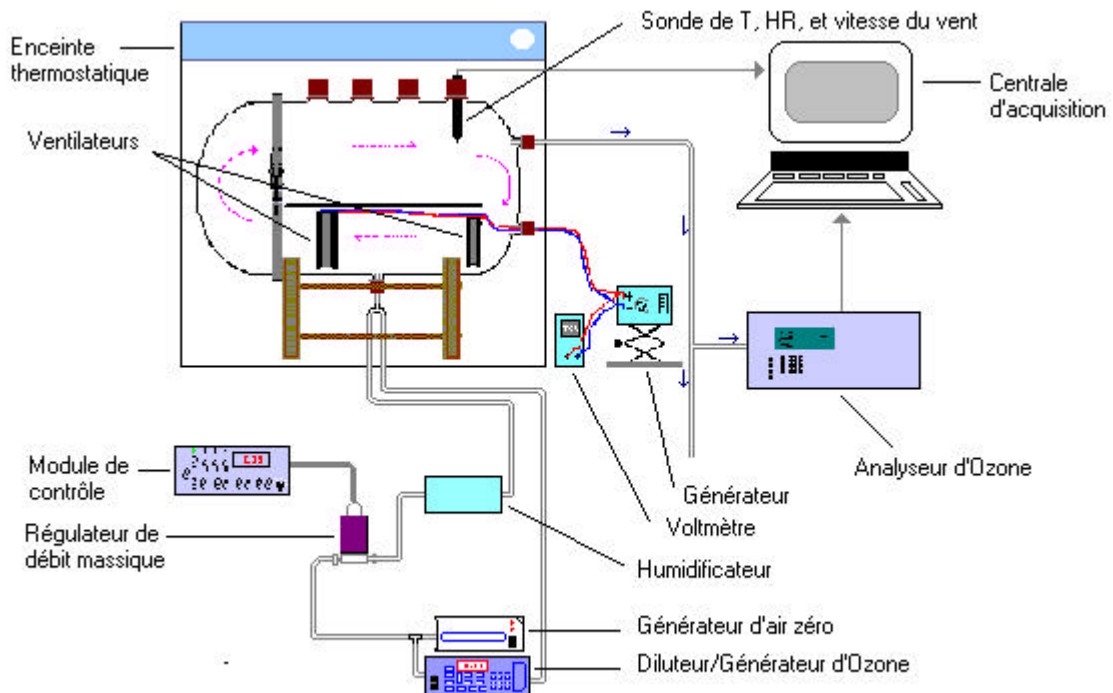


Figure 3 : Dispositif expérimental utilisé pour les essais en chambre d'exposition.

L'air entrant dans la chambre d'exposition est produit à partir de la dilution d'un air ozoné. Un générateur AS 80 signal, alimenté par de l'air comprimé assure la production d'air zéro. Un système intégré générateur d'O₃ et diluteur (EnviroNics series 100), relié au générateur AS 80, effectue le mélange dans les proportions voulues. Ce gaz est acheminé vers la chambre d'exposition par la voie 1. Le générateur AS 80 est également relié à une deuxième voie qui sert à produire de l'air zéro humide. L'humidification s'effectue par le passage de l'air dans un barboteur. Un régulateur de débit massique (MKS Instruments), contrôlé par un boîtier MKS, est placé en amont du barboteur pour maintenir un débit d'air constant sur la voie 2. Le mélange du gaz dilué et de l'air zéro humide est réalisé juste avant l'entrée dans la chambre d'exposition par la jonction des voies 1 et 2. On obtient ainsi en adaptant les débits des voies 1 et 2 de l'air reconstitué avec une humidité relative et une concentration en O₃ souhaitées.

L'enceinte d'exposition utilisée a été conçue par Garcia-Fouqué (1998) dans le cadre de sa thèse. Son volume est d'environ 35 L (longueur: 50 cm et diamètre: 30 cm).

Les parois sont en verre borosilicaté. Un couvercle permet d'ouvrir aisément l'enceinte. Un plateau en verre sur lequel sont placés les tubes à diffusion sépare la partie supérieure de l'enceinte où se réalise l'exposition, de la partie inférieure où l'air est mis en mouvement par trois ventilateurs. Ces derniers permettent d'obtenir différentes vitesses de vent dans l'enceinte selon la tension à laquelle ils sont soumis (de 0 à 13 V). La chambre d'exposition est elle même placée dans une enceinte thermostatique permettant une régulation de la température de 0°C à +40°C.

La chambre d'exposition est reliée à un analyseur d'O₃ (Seres Oz 2000) qui permet de mesurer en continu la concentration en O₃ à l'intérieur de la chambre d'exposition tout au long de l'essai. La moyenne des données quart horaires de l'analyseur pour la période d'exposition des tubes est considérée comme la valeur de référence. Tous les quinze jours, un étalonnage de l'analyseur d'O₃ est effectué à l'aide d'un générateur relié à la chaîne nationale d'étalonnage. Une sonde à trois fonctions de chez Testo est placée à l'intérieur de la chambre d'exposition. Elle nous permet de réaliser des mesures en continu dans la chambre d'exposition des trois paramètres physiques (température, humidité relative et vitesse du vent). La gamme de vitesse de vent mesurable est comprise entre 0 et 20 m/s. Pour la température, elle va de -20°C à +70°C et pour l'humidité relative, de 0 à 100%. Le constructeur affiche une précision de $\pm 2,5\%$ pour la vitesse de vent, $\pm 2\%$ pour l'humidité et $\pm 0,1^\circ\text{C}$ pour la température.

Des essais de qualification du dispositif expérimental ont été réalisés et ont permis de montrer une bonne stabilité des différents paramètres: température, humidité relative, vitesse du vent et concentration en O₃. Une partie de ces essais de qualification figure dans notre précédent rapport (Plaisance et Minguy, 2000).

3-2- Estimation de l'efficacité de désorption (r)

3 séries de 5 filtres imprégnés sont dopés par des masses différentes de PA qui couvrent la gamme d'étalonnage présentée précédemment. La PA est directement déposé sur le filtre imprégné en utilisant une micro seringue étalonnée de 100 μL . Le volume de dopage est de 30 μL et 3 solutions de PA dans de l'acide acétique, à des

concentrations de 398, 175 et 69 mg/L sont utilisées. Le dopage est réalisé directement dans des tubes à essai servant à l'extraction. 3 filtres imprégnés non dopés sont également préparés. La moyenne de leur réponse sera soustraite des mesures de densité optique obtenue pour les filtres dopés. Les filtres sont conservés pendant 24 h à 4°C. L'extraction et l'analyse des échantillons sont ensuite réalisés en suivant la procédure décrite dans le paragraphe 2 de ce document. Les filtres imprégnés sont conservés tout au long de la manipulation à l'abri de la lumière. Le rendement d'extraction est calculé en divisant la masse mesurée de PA dans le solution d'extraction par la masse de PA déposée sur le filtre imprégné. Les résultats sont présentés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Rendement de désorption de PA correspondant à des différents niveaux de dopage des filtres imprégnés.

Niveau de dopage	Masse de PA déposée sur le filtre (µg)	Masse de PA mesurée (µg)	Absorbance mesurée	Rendement d'extraction et écart-type (%)
1	2,33	2,16	0,30	93 ± 5
2	5,42	5,50	0,65	101 ± 2
3	12,23	12,15	1,34	99 ± 2

Le rendement de désorption est proche de 100 %; sa valeur semble légèrement diminuer pour les faibles masses de PA déposées (1^{er} niveau de dopage). La moyenne des efficacités de désorption obtenus sur l'ensemble des dopages réalisés est de : 98 ± 5 %. On choisit de prendre une valeur de rendement d'extraction de 100 % pour les expériences suivantes, la moyenne des estimations de ce paramètre n'étant pas significativement différente de 100 %.

3-3- Evaluation du débit d'échantillonnage en fonction du niveau de concentration et de la durée d'exposition

Quand un tube est exposé dans l'enceinte à une concentration en O_3 connue durant un temps t . La réponse du tube en terme de quantité de PA formée permet de donner une estimation du débit d'échantillonnage $D_{éch}$ (formules [1] et [2]). Les travaux de thèse menés par Garcia-Fouqué (1998) sur cette méthode d'échantillonnage ont montré que le débit de prélèvement du tube diminuait avec le temps d'exposition. Deux hypothèses peuvent expliquer cette évolution : un effet de dose liée à une saturation partielle de la surface d'absorption durant l'exposition du tube (un large excès de réactif doit être maintenu par rapport à l'ozone échantillonné sur toute la surface du filtre) ou une modification du milieu absorbant (évaporation de constituants) entraînant un changement d'efficacité de piégeage.

Pour rendre compte de ces deux effets, nous avons exposé des séries de six échantillonneurs sous différentes conditions combinées de concentrations en O_3 (200 et 800 $\mu g.m^{-3}$) et de durées d'exposition (1, 3 et 7 jours). Les autres paramètres sont maintenus constants: $T = 20 \pm 1^\circ C$, $HR = 50 \pm 3 \%$ et vitesse du vent = 0,01 – 0,15 $m.s^{-1}$. Les tubes à diffusion sont exposés dans une boîte de protection de couleur grise, proposée par la société Passam ag. Pour chaque essai, trois tubes témoins (tubes non ouverts) sont placés dans la chambre d'exposition et analysés. La moyenne de leur réponse est soustraite aux valeurs des tubes exposés. Le tableau 2 présente les résultats des valeurs du débit d'échantillonnage obtenues sous différentes conditions d'exposition. Le tableau 3 donne le résultat de l'analyse de variance obtenue sur les données de ces essais.

Tableau 2 : Moyennes et écart-types du débit d'échantillonnage du tube ($\text{cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) en fonction de la durée d'exposition en jours et de la concentration en O_3 en $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

Nombre d'échantillons	Durée d'exposition (j)	Niveau de concentration en O_3 ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	Débit d'échantillonnage ($\text{cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	
			Moyenne	Ecart-type
2 séries de 6	1	800	118,9	8,3
2 séries de 6	3	800	95,2	8,2
1 série de 6	7	200	74,2	2,4
1 série de 6		800	70,8	1,8

Tableau 3 : Analyse de la variance de l'influence du niveau de concentration et de la durée d'exposition sur le débit d'échantillonnage.

Facteurs	Somme des carrés des écarts	Degré de liberté	Variance	F	p
Niveau de concentration	35,36	1	35,36	0,69	0,4138
Durée d'exposition	8935,08	2	4467,54	86,78	0,0000
Résidus	1544,51	30			
Total	13391,1	33			

Les effets significatifs à un niveau de confiance de 95% ($p < 0,05$) sont notés en gras.

Les résultats montrent clairement que la durée d'exposition a un effet significatif sur le débit d'échantillonnage. On observe une diminution du débit de prélèvement d'environ 6% par jour d'échantillonnage. En comparant les résultats obtenus pour les deux essais de 7 jours, aucun effet significatif ne semble être associé au niveau de concentration en O_3 . Il semble donc que la diminution du débit d'échantillonnage soit plutôt liée à une modification du milieu absorbant. L'acide acétique, composé majoritaire dans la solution de piégeage, va avoir tendance à s'évaporer au cours de l'échantillonnage (pression de vapeur de 20 mbar à 20°C). Comme le mentionnent Hauser et Bradley (1967) dans leur étude, l'efficacité de piégeage diminue lorsque la teneur en eau dans

le milieu absorbant augmente. La perte d'acide acétique et donc l'augmentation de la teneur en eau sur le filtre pourrait expliquer la diminution observée du débit d'échantillonnage.

Par ailleurs, le débit d'échantillonnage estimé pour 7 jours d'exposition est proche de $67 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, valeur trouvée par Garcia-Fouqué (1998) dans ses travaux de thèse.

3-4- Effet de la température et de l'humidité relative

Dans ces tests, des séries de 6 échantillonneurs furent exposés à des conditions combinées de température (5, 20 et 30°C) et d'humidité relative (20, 50 et 80 %). L'objectif est d'estimer l'influence séparée de chaque facteur et leur effet combiné sur le débit d'échantillonnage. Les autres paramètres sont maintenus constants: $C_{O_3} = 800 \pm 40 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, une durée d'exposition d'une journée et une vitesse du vent de $0,01 - 0,15 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Les tubes à diffusion sont placés dans la boîte de protection de couleur grise commercialisée par Passam ag. Trois tubes témoins (tubes non ouverts) sont positionnés également dans la chambre d'exposition et analysés. La moyenne de leur réponse est soustraite aux valeurs des tubes exposés. Le tableau 4 présente les résultats des valeurs du débit d'échantillonnage obtenues sous différentes conditions de température et d'humidité relative. Le tableau 5 fournit le résultat de l'analyse de variance obtenue sur les données des essais réalisés aux quatre sommets du plan d'expérience (5°C, 20%; 5°C, 80% ; 30°C, 20% et 30°C, 80%).

Les résultats sont ensuite exprimés en terme de taux de variation du débit d'échantillonnage (appelé ici Fonction de Pondération) en prenant comme référence la valeur trouvée dans les conditions standard ($T=20^\circ\text{C}$ et $HR=50\%$). La Fonction de Pondération (FP) est égale au rapport du débit d'échantillonnage estimé dans les conditions de l'essai sur la valeur de ce débit d'échantillonnage trouvée dans les conditions standard. Un ajustement à l'aide d'une régression non-linéaire est ensuite réalisé selon la méthode itérative de Marquardt (1963). Cette modélisation permet d'établir une surface de réponse $FP = f(T, HR)$, qui traduit l'évolution du débit d'échantillonnage suivant les deux paramètres météorologiques étudiés (voir figure 4).

Tableau 4 : Moyennes et écart-types du débit d'échantillonnage du tube (cm³.h⁻¹) en fonction de la température en °C et de l'humidité relative en %.

Nombre d'échantillons	Température (°C)	Humidité Relative (%)	Débit d'échantillonnage (cm ³ .h ⁻¹)	
			Moyenne	Ecart-type
2 séries de 6	5	20	104,0	7,6
2 séries de 6	5	80	76,2	11,3
2 séries de 6	20	50	118,9	8,3
2 séries de 6	30	20	70,6	10,0
2 séries de 6	30	80	79,0	9,9

Tableau 5 : Analyse de la variance de l'influence de la température et l'humidité relative sur le débit d'échantillonnage.

Facteurs	Somme des carrés des écarts	Degré de liberté	Variance	F	p
Humidité relative	1123,27	1	1123,27	10,61	0,0022
Température	2806,02	1	2806,02	26,49	0,0000
Interactions T et HR	3920,47	1	3920,47	37,01	0,0000
Résidus	4660,34	44	105,917		
Total	12510,1	47			

Les effets significatifs à un niveau de confiance de 95% (p<0,05) sont notés en gras.

Nonlinear Regression

Dependent variable: FP

Independent variables:

T

HR

Function to be estimated: $(a*(T)^2)+(b*(HR)^2)+(c*(T)*(HR))+(d*(T))+(e*(HR))+f$

Initial parameter estimates:

a = 0,1

b = 0,1

c = 0,1

d = 0,1

e = 0,1

f = 0,1

Estimation method: Marquardt

Estimation stopped due to convergence of parameter estimates.

Number of iterations: 6

Number of function calls: 43

Estimation Results

Parameter	Estimate	Asymptotic Standard Error	Asymptotic 95,0% Confidence Interval	
			Lower	Upper
a	-0,00333161	0,00050981	-0,00435462	-0,0023086
b	0,000277137	0,000110572	0,000052569	0,000499017
c	0,000337935	0,000050681	0,000236236	0,000439634
d	0,0985062	0,0169435	0,0645065	0,132506
e	-0,0360435	0,0117432	-0,0596081	-0,012479
f	1,13522	0,157737	0,818699	1,45175

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square
Model	33,6929	6	5,61548
Residual	0,309884	52	0,00595931
Total	34,0028	58	
Total (Corr.)	1,71183	57	

R-Squared = 81,8975 percent

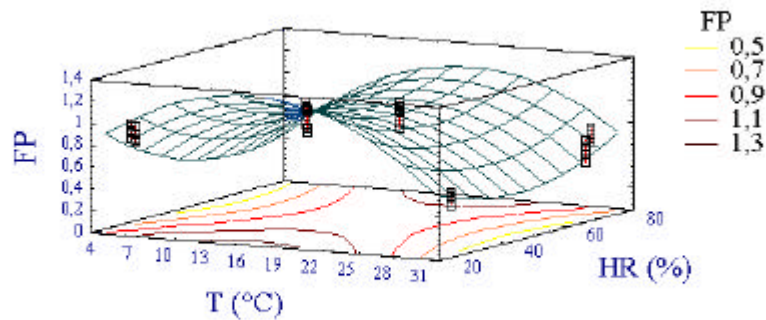
R-Squared (adjusted for d.f.) = 80,1568 percent

Standard Error of Est. = 0,0771966

Mean absolute error = 0,0584289

Durbin-Watson statistic = 2,03649

Représentation en 3D des résultats et surface de réponse



Contours de la surface de réponse

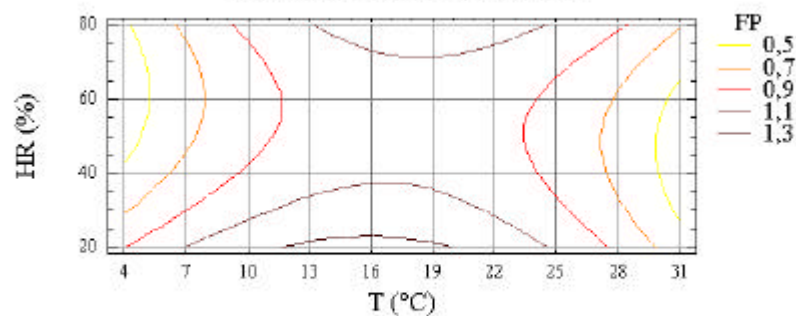


Figure 4 : Résultats de la régression non-linéaire réalisée sur les données expérimentales portant sur les effets de la température et de l'humidité relative.

Les résultats de ces essais montrent que les deux paramètres (humidité et température), ainsi que leur interaction, ont un effet significatif sur le débit d'échantillonnage. En comparaison, ces deux facteurs ont une influence beaucoup plus importante sur l'échantillonnage du tube O₃ que sur celui du tube NO₂ (voir paragraphe 4-2). Dans des conditions comprises entre 5 et 30°C pour la température et 20 et 80% pour l'humidité relative, une déviation du débit d'échantillonnage au delà de l'intervalle de $\pm 10\%$ est observée sur plus de 55% du domaine (figure 4). Pour le tube NO₂, seul 12 % du domaine est concerné par cette déviation élevée du débit d'échantillonnage.

La forte décroissance du débit d'échantillonnage de 5 % par °C observée entre 20 et 30 °C (figure 5), constitue un facteur limitant à l'utilisation de cette méthode sur le terrain. Cet effet est sans doute lié à l'évaporation de l'acide acétique du support absorbant, entraînant une modification de l'efficacité de piégeage de O₃. Il apparaît nécessaire d'opter pour une correction systématique des mesures qui peut être réalisée en appliquant la fonction de pondération (FP) établie dans ces travaux.

Cette fonction se définit de la façon suivante :

$$FP = 2,77 \times 10^{-4} \times (HR)^2 - 3,33 \times 10^{-3} \times (T)^2 + 3,38 \times 10^{-4} \times (T) \times (HR) - 3,60 \times 10^{-2} \times (HR) + 9,85 \times 10^{-2} \times (T) + 1,135$$

avec HR : humidité relative (%)

T : température (°C)

Pour appliquer cette fonction, il suffit d'utiliser un débit d'échantillonnage « corrigé » D'_{éch} qui se définit par la relation suivante:

$$D'_{éch} = \frac{D_{éch}}{FP}$$

D_{éch} : débit d'échantillonnage estimé en chambre d'exposition à 72,5 cm³.h⁻¹ pour une durée de prélèvement de 7 jours, une température de 20 °C et une humidité relative de 50% (voir paragraphe 3-3).

FP : fonction de pondération

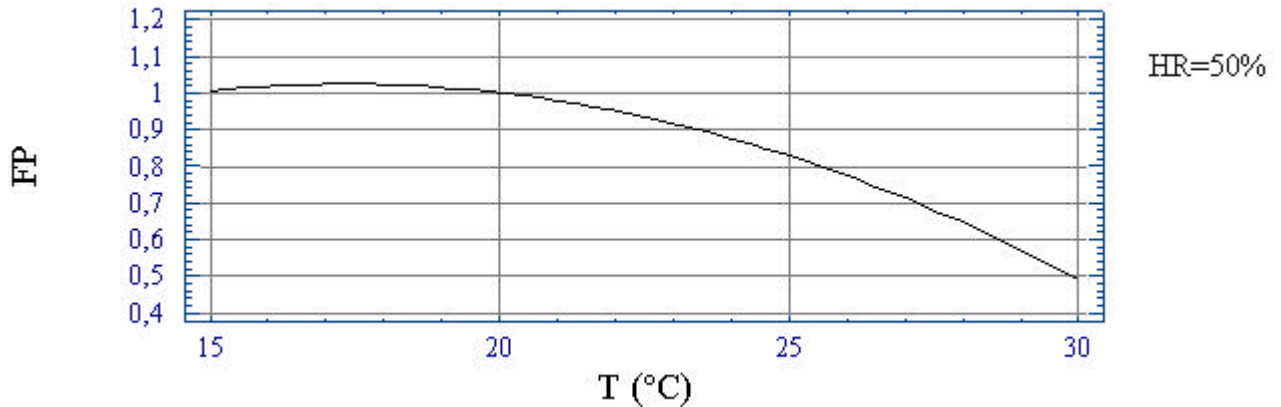


Figure 5 : Représentation du modèle $FP = f(T, HR)$ pour une humidité relative de 50%.

3-5- Effet de la vitesse du vent

La chambre d'exposition dans sa configuration actuelle ne permet pas d'exposer le dispositif d'échantillonnage (boîte de protection+tubes à diffusion) à une vitesse de vent constante en tout point de la boîte. Des travaux antérieurs (Plaisance et Minguy, 2000) ont montré qu'il existait une hétérogénéité de la vitesse du vent dans la partie haute de la chambre d'exposition. Nous avons néanmoins fait varier la puissance des ventilateurs et réaliser des mesures de vent à l'aide d'une sonde anémométrique au niveau des deux ouvertures de la boîte. La mesure du vent est réalisé en cinq points équidistants le long de chaque ouverture, soit un total de dix mesures pour chaque puissance de ventilateurs. Quatre vitesses des ventilateurs ont été successivement imposées. Les autres paramètres sont maintenus constants: $C_{O_3} = 800 \pm 40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$, $HR = 50 \pm 3 \%$ et une durée d'exposition d'une journée. Pour chaque essai, six tubes exposés dans la boîte de protection et trois témoins ont été placés dans la chambre d'exposition. Les résultats sont présentés dans le tableau 6. Le tableau 7 donne le résultat de l'analyse de variance obtenue sur les données de ces essais.

Tableau 5 : Moyennes et écart-types du débit d'échantillonnage du tube ($\text{cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) en fonction de des vitesses du vent ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) mesurées dans l'enceinte d'exposition.

Puissance des ventilateurs	Nombre d'échantillons	Vitesses du vent mesurées ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	Débit d'échantillonnage ($\text{cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) Moyenne \pm écart-type
Position 1	2 séries de 6	A l'ouverture haute : 0,05-0,16 A l'ouverture basse : 0,01-0,02 Moyenne des mesures: 0,09	118,9 \pm 8,3
Position 2	1 séries de 6	A l'ouverture haute : 0,11-0,36 A l'ouverture basse : 0,03-0,07 Moyenne des mesures: 0,22	119,3 \pm 9,6
Position 3	1 série de 6	A l'ouverture haute : 0,26-0,68 A l'ouverture basse : 0,13-0,32 Moyenne des mesures: 0,50	134,5 \pm 7,7
Position 4	1 série de 6	A l'ouverture haute : 0,75-1,67 A l'ouverture basse : 0,43-1,10 Moyenne des mesures: 1,30	142,0 \pm 12,8

Tableau 7 : Analyse de la variance de l'influence des niveaux de vent dans la chambre d'exposition sur le débit d'échantillonnage.

Source	Somme des carrés des écarts	Degré de liberté	Variance	F	p
Intergroupe	2690,76	3	896,80	7,42	0,0011
Intragroupe	2901,76	24	120.91		
Total	5592 ,17	27			

L'effet significatif à un niveau de confiance de 95% ($p < 0,05$) est noté en gras.

Les résultats de ces essais montrent que la vitesse du vent a un effet significatif sur le débit d'échantillonnage. Ce dernier est augmenté au maximum de 19% pour le régime de vent le plus élevé obtenu en chambre d'exposition. Cette influence semble néanmoins modérée si on la compare à celle obtenue pour le tube de Palmes NO_2 utilisé sans boîte de protection (augmentation du débit d'échantillonnage de 75 % en passant d'une vitesse de vent de 0,2 à 2,3 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$). Ces résultats soulignent l'importance

de l'utilisation d'une boîte de protection pour atténuer l'influence de ce facteur sur l'échantillonnage du tube.

4- CONTRIBUTION A LA REDACTION DU GUIDE D'UTILISATION DU TUBE A DIFFUSION NO₂

4-1- Stratégie d'échantillonnage pour la mesure du NO₂ à l'aide du tube à diffusion

Ce document a été révisé aux réunions du GT « Echantillonnage Passif » du 12 avril 2001 et du 14 juin 2001

Introduction

Le choix des échelles d'approche pour une campagne de mesures résulte d'un compromis entre les échelles de travail, définies en fonction de l'objectif de l'étude et des contraintes humaines et financières et les échelles de variabilité qui sont caractéristiques du polluant étudié sur la zone concernée. Ces échelles de variabilité sont différentes d'un polluant à l'autre. La répartition d'un composé dans l'air peut, en effet, être relativement homogène dans l'espace et dans le temps, tandis que d'autres polluants présenteront une forte hétérogénéité, avec l'existence "d'îlots" de fortes concentrations de tailles variables ou non, ou encore l'existence de gradients.

Une stratégie d'échantillonnage devra donc être élaborée en fonction de l'objectif à atteindre et de la situation du terrain. Elle sera aussi fonction de contraintes matérielles, financières (coûts), humaines et analytiques (mesures et analyse statistique des données). C'est dans cet esprit qu'une réflexion a été menée sur la définition des plans d'échantillonnage à adopter pour la réalisation de campagnes de mesures du NO₂ à l'aide de tubes à diffusion.

Choix des échelles d'approche

Problématique et échelles de travail

Quels sont les objectifs de l'étude? S'agit-il d'estimer la répartition spatiale du NO_2 sur un quartier, sur une ville ou sur une région ? S'agit-il d'une zone multi influencée (présence de zones urbaines, d'axes routiers ou d'émetteurs industriels) ou d'une zone rurale (absence de sources majeures) ? S'agit-il de réaliser une étude d'impact d'un émetteur industriel ou d'un ouvrage d'art (pont, autoroute,...) ? Ou encore, s'agit-il de trouver un site représentatif d'une zone en vue d'installer une nouvelle station fixe ?

Suivant les cas, on s'intéressera à des types de site et à des zones de tailles variées. Il faut donc définir a priori un choix d'échelle de travail (voir le paragraphe 5).

Pollution de l'air et échelles de variabilité

La pollution de l'air impose d'elle-même des échelles d'observation significatives. En effet, la variabilité spatiale ou temporelle du polluant étudié implique de réaliser des mesures répétées à plusieurs échelles, de manière à obtenir une estimation fiable de la concentration, assortie d'une évaluation de l'hétérogénéité. Pour un composé donné, il faudra estimer la valeur moyenne sur l'ensemble de la zone, mais aussi s'interroger sur la répartition spatiale. La moyenne est-elle la même dans chacune des unités d'aire? Les concentrations sont-elles très variables à l'intérieur d'une unité d'aire? La pollution est-elle diffuse ou concentrée dans quelques endroits particuliers?

Compte tenu des résultats des campagnes de mesures déjà réalisées, ces échelles de variabilité pour le NO_2 sont relativement bien connues. Quatre déterminants principaux vont conditionner ces échelles de variabilité:

- îlots de fortes concentrations liés à la présence d'émetteurs industriels de NO_x sur la zone d'étude,
- gradients de concentration entre les zones rurales et les pôles urbains liés au cumul de différents facteurs (augmentation du trafic automobile en centre-ville, accroissement des émissions dues au chauffage domestique et diminution de l'aération due à l'augmentation de la densité de l'habitat),
- gradient de concentration en fonction du relief (diminution progressive de la concentration avec l'altitude),

- îlots de fortes concentrations présents au niveau des principaux axes routiers et échangeurs présents sur la zone.

La connaissance de la zone d'étude en terme d'émissions et de densité de l'habitat apparaît essentielle pour définir de façon correcte les échelles probables auxquelles s'exprime cette variabilité, mais, en toute rigueur, ce n'est qu'après une première campagne d'échantillonnage (ou pré-échantillonnage) que des échelles d'observation significatives pourront être déterminées. Ces échelles d'observation ne sont pas les mêmes pour tous les polluants.

Choix des échelles d'approche et stratégie d'échantillonnage

Parmi les choix qui président à la définition du plan d'échantillonnage, on peut distinguer deux points importants:

- **le choix des échelles spatio-temporelles d'approche:** il s'agit d'un compromis entre les échelles de travail imposées par la problématique (voir plus haut) et les échelles d'hétérogénéité de la concentration du polluant sur la zone d'étude (contraintes internes).
- **le choix des méthodes de traitement des données:** le plan d'échantillonnage doit être compatible avec les méthodes d'analyse statistique des données (interpolation par exemple) qui seront ultérieurement employées.

Après quelques brefs rappels concernant les types d'hétérogénéité observables et les principaux plans d'échantillonnage existants, la stratégie correspondant à un objectif (cartographier la pollution du NO₂ sur une agglomération) sera détaillée.

Notion d'hétérogénéité

Une concentration en polluant dans l'air est considérée par le statisticien comme une variable quantitative. Autour d'un niveau moyen, les valeurs prises par la variable diffèrent dans l'espace et dans le temps et l'amplitude de ces variations est généralement traduite par le calcul de variance (ou par son écart-type).

Si l'on prend, par souci de simplicité, l'exemple de la répartition spatiale d'une variable "effectif", elle peut obéir à trois types fondamentaux de modèles:

- répartition aléatoire : les individus sont dispersés au hasard,
- répartition en agrégats (ou contagieuse) : les individus ont tendance à se rassembler en taches de forte densité; c'est le modèle de répartition qui est de loin le plus fréquent,
- répartition régulière : les individus ont, au contraire, tendance à s'exclure mutuellement; ce type de répartition est peu fréquent naturellement, il est souvent la conséquence d'actions humaines.

Ces modèles, indiqués pour une répartition d'effectifs, ont un équivalent pour les variables dites continues, comme la concentration en NO_2 dans l'air. Des modèles intermédiaires, comme le gradient, la coupure marquée ou la combinaison gradient + agrégats existent. Ces différents modèles sont présentés en figure 6.

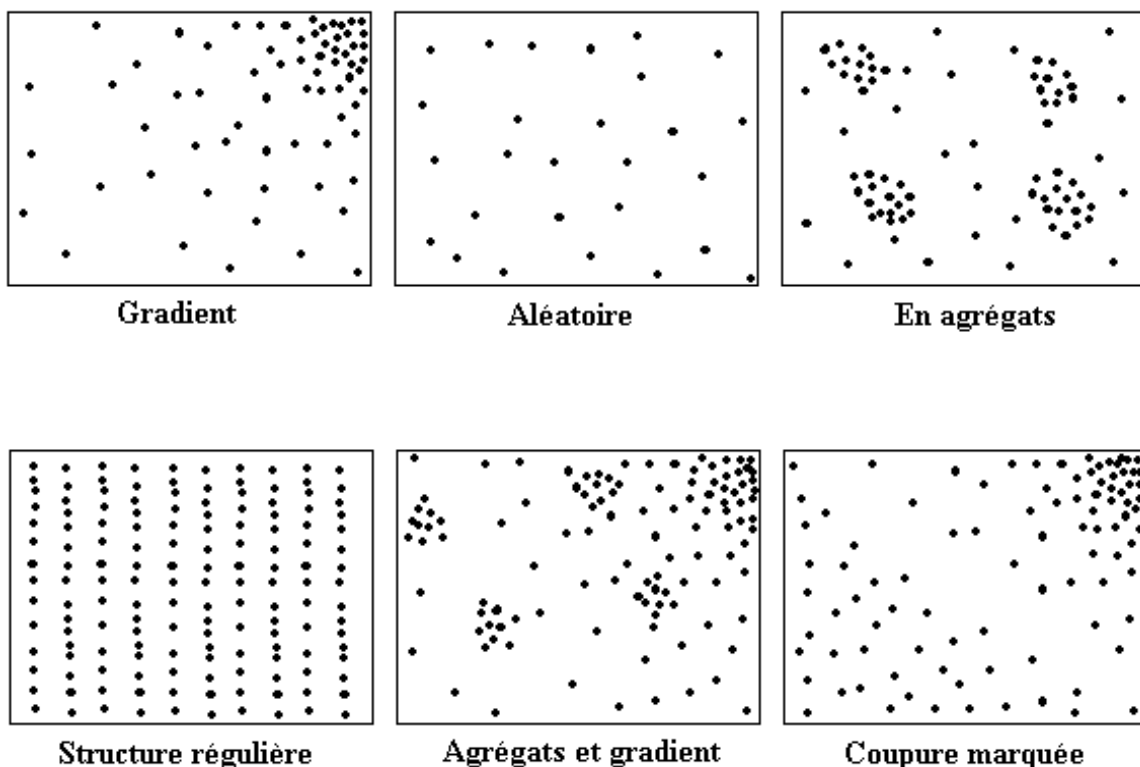


Figure 6: Exemples de répartitions spatiales de la densité d'un élément

La répartition aléatoire est la plus simple à échantillonner. En effet, en réalisant un nombre limité de mesures faites au hasard, on obtient une estimation fiable de la

concentration moyenne sur la zone assortie d'une variance faible. A l'opposé, une forte variabilité existera au sein des valeurs de mesures effectuées au hasard, si le domaine prospecté présente des agrégats, un gradient, une coupure marquée ou une structure régulière. Pour un nombre de mesures faible, on peut aboutir à une surestimation ou, au contraire, à une sous-estimation de la moyenne avec localement de fortes erreurs d'estimation.

L'estimation juste de la concentration en polluants sur une zone est obtenue dans deux cas:

- soit la répartition est "homogène" (modèles aléatoires) et alors un faible nombre de mesures pris au hasard est suffisant,
- soit que la répartition est hétérogène (gradients, coupures, agrégats, etc...) mais alors le nombre de prélèvements pris au hasard doit être très important.

L'hétérogénéité étant la situation à laquelle nous sommes confrontée et les contraintes économiques impliquant de limiter le nombre de mesures, il faut utiliser un plan d'échantillonnage plus élaboré qui tient compte de l'existence des structures spatiales et fournit des estimations de la concentration à plusieurs échelles imbriquées : de l'échelle locale (intra-agrégats, extra-agrégats, etc...) à l'échelle globale (taille de la zone d'étude).

Plans d'échantillonnage

Les plans d'échantillonnage, appelés aussi techniques de sondage, sont des protocoles de sélection des unités d'échantillonnage permettant à la fois de minimiser le coût de la collecte des données et d'optimiser la précision des estimations. Il existe un grand nombre de plans d'échantillonnage (Cohran, 1977; Scherrer, 1982) dont la plupart résultent de la combinaison de quelques plans élémentaires : aléatoires, systématiques, stratifiés ou par grappes.

L'échantillonnage aléatoire simple consiste à réaliser des mesures au hasard au sein de la zone étudiée. Aucune information préalable n'est requise quant à la taille et la répartition spatiale des valeurs de la variable étudiée. L'intérêt de ce plan est que le

calcul des paramètres tels que la moyenne, la variance, etc., reste simple. Il présente en revanche plusieurs inconvénients :

- il est difficile de réaliser, sur le terrain, une sélection au hasard, car au hasard ne signifie pas n'importe où, et il est théoriquement nécessaire d'inventorier tous les sites de mesures possibles pour effectuer ensuite (par l'application d'une fonction aléatoire sur ordinateur) le tirage au sort des mesures à réaliser,
- son efficacité dans l'estimation est souvent très médiocre, car on ne tient pas compte des connaissances du terrain.

L'échantillonnage systématique consiste à réaliser les prélèvements à des intervalles réguliers dans l'espace. Il a l'avantage de couvrir tout le domaine étudié et d'éviter la collecte d'informations redondantes, mais il présente le défaut de fournir des unités d'échantillonnage non indépendantes entre elles qui peuvent conduire à des erreurs importantes dans l'estimation des paramètres statistiques tels que la moyenne, variance, etc... Le danger réside dans l'existence éventuelle de structures périodiques avec laquelle l'échantillonnage serait tombé en phase: par exemple, les structures régulières sont susceptibles d'induire une structure périodique dans l'estimation de la concentration. De même que l'échantillonnage aléatoire simple, ce plan n'utilise pas la connaissance du terrain.

D'autres plans d'échantillonnage dits "à choix raisonné", sont plus efficaces, car les unités d'échantillonnage sont sélectionnées à partir de critères pré-établis par l'expérimentateur: on tient compte des informations préalables sur le site.

L'échantillonnage stratifié est une technique qui consiste à subdiviser une population hétérogène (la zone d'étude) en sous-populations ou "strates" plus homogènes (par exemple: strate des zones industrielles, strate des zones urbanisées, strate des zones rurales, etc..). Un échantillonnage aléatoire simple ou systématique ou systématique "à choix raisonné" est ensuite réalisé dans chacune des strates. Une partie délicate de l'élaboration de ce type de plan est de constituer les strates. Ces strates peuvent correspondre à un découpage reposant sur des divisions qualitatives naturelles (zones urbanisées, zones rurales, sites industriels) ou sur des informations quantitatives préalables (résultats obtenus dans une campagne précédente, suggérant

un découpage). Les strates ne doivent pas se chevaucher et la somme de ces strates couvre tout le domaine d'étude. Le nombre de mesures à réaliser dans chaque strate peut être identique, ou être proportionnel à la surface concernée, ou encore fonction de la variabilité que l'on suspecte dans chacune d'elles. L'échantillonnage stratifié permet donc de donner une estimation globale d'une variable concentration dans un ensemble hétérogène et d'apporter des estimations locales dans chacune des strates.

L'échantillonnage par degré regroupe un ensemble de plans d'échantillonnage caractérisés par un système hiérarchisé d'unités. Le domaine à prospector est divisé en sous-domaines qui peuvent être des strates mais peuvent également correspondre à un simple découpage en quadrats. Certains de ces sous-domaines, appelés grappes, sont sélectionnés au hasard et font l'objet à leur tour d'un échantillonnage (un échantillonnage aléatoire simple ou en grappes de second degré). Les grappes peuvent être de tailles égales ou inégales, de même que chacune des grappes peut faire l'objet d'un nombre différent de mesures. Le choix des points de mesures (nombre de grappes, degré d'échantillonnage, nombre de mesures) fait appel à des fonctions d'optimisation relativement complexes.

Quelques plans d'échantillonnage sont présentés en figure 7.

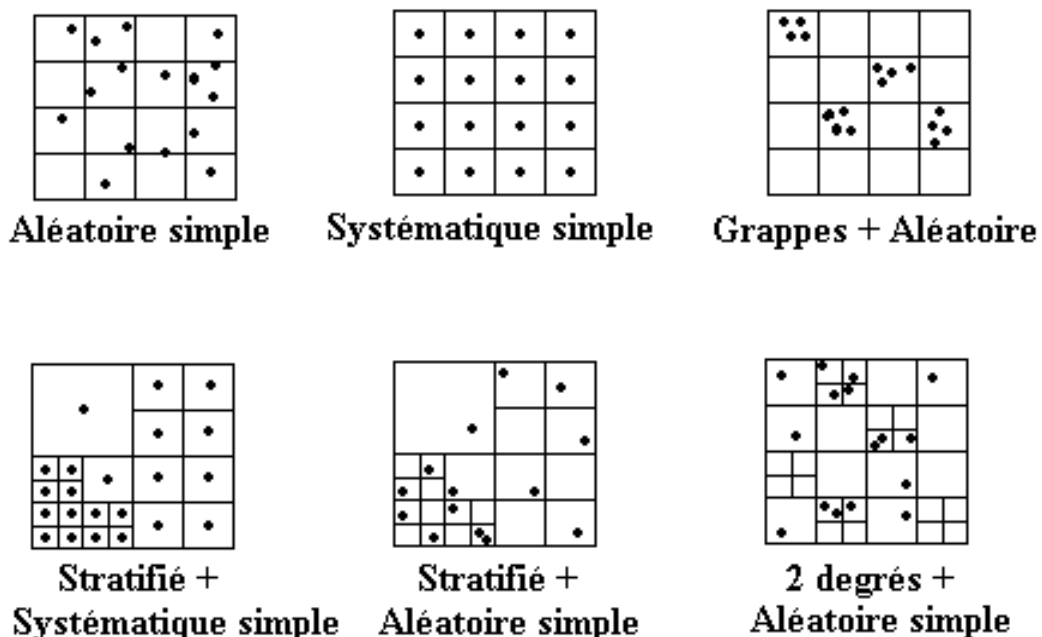


Figure 7: Exemples de plans d'échantillonnage

Un cas concret : la définition d'un plan d'échantillonnage pour une campagne de mesures réalisée à l'aide de tubes à diffusion en vue de cartographier la pollution du NO₂ sur une agglomération

Objectif et définition de la zone d'échantillonnage

Dans une première phase, il s'agit de définir clairement l'objectif à atteindre. Le plan d'échantillonnage doit être construit de manière à réaliser une cartographie du NO₂ à l'échelle d'une agglomération en tenant compte des contraintes naturelles, techniques, financières et mathématiques (exploitation des données) qui pèsent sur le travail. L'échelle est donc de la dimension d'une ville, à savoir de plusieurs km² à plusieurs centaines de km². Etant donné l'objectif affiché, les observations doivent provenir de l'ensemble du territoire étudié et être représentatives à l'échelle locale d'une zone géographique.

Dans une première étape, on s'attachera donc à clairement définir les limites de la zone à échantillonner. On choisira de préférence une zone d'échantillonnage formant un carré, centrée sur le centre-ville de l'agglomération (cas plus facile à traiter par les techniques d'interpolation).

Distribution du NO₂ en milieu urbain et découpage de l'aire d'échantillonnage en strates

Les campagnes de mesures de NO₂ réalisées à l'aide des tubes à diffusion ont montré que la distribution du polluant était fortement liée à la nature même de la zone échantillonnée et que l'on pouvait distinguer 4 catégories de zones différentes:

- la zone urbaine caractérisée par des niveaux élevés et plus ou moins hétérogènes suivant la complexité du tissu urbain et du réseau routier,
- la zone rurale caractérisée par des niveaux faibles et homogènes,
- la zone industrielle caractérisée par une répartition hétérogène formée d'îlots de fortes concentrations autour des émetteurs,
- la zone urbaine ou rurale, comprenant des axes et croisements routiers importants, caractérisée également par une répartition en îlots autour de points denses du trafic (présence de " points chauds ").

Pour tenir compte de ces catégories, un plan d'échantillonnage stratifié systématique semble être à privilégier. Selon De Fouquet (1997), pour une variable présentant une distribution dissymétrique (cas de la concentration en NO₂ sur une agglomération), l'échantillonnage systématique est mieux adapté à une estimation locale de la variable (localisation des maxima de concentration), alors qu'un échantillonnage aléatoire convient mieux à une estimation globale (moyenne et variance des concentrations sur la zone d'échantillonnage).

En s'appuyant sur un inventaire des principaux points d'émissions de la zone (ou mieux d'un cadastre des émissions), l'aire d'étude sera subdivisée en 4 strates (zone rurale, zone urbaine, zone industrielle et la zone urbaine ou rurale à " points chauds "). Ce découpage "grossier" de l'aire d'échantillonnage permettra de classer les zones en fonction de leur niveau d'hétérogénéité et de leur associer un quadrillage régulier spécifique.

Définition d'une surface unitaire pour chaque strate

Chaque strate sera ensuite découpée selon un quadrillage régulier dont la surface unitaire reste à définir. Chaque carré représente une unité primaire d'échantillonnage, appelée également placette, sur laquelle au moins un prélèvement sera systématiquement effectué.

Une surface unitaire de forme hexagonale peut également être adoptée. Le découpage se fait dans ce cas selon trois directions au lieu de deux (cas d'un quadrillage) (figure 3). En théorie, l'échantillonnage en placettes hexagonales est sensé moins influencer le résultat cartographique, en raison de la prise en compte d'un axe de développement supplémentaire. Par contre, ce type d'échantillonnage est rarement utilisé, car le découpage est dans la pratique plus compliqué à réaliser.

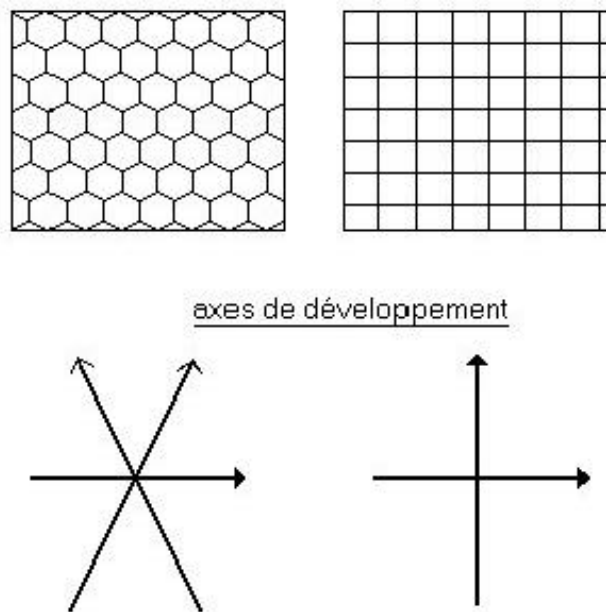


Figure 8 : découpages de la zone d'échantillonnage en unités de surface hexagonales et en carrés

Certains facteurs, comme le relief ou une météorologie dominante, peuvent créer une anisotropie dans les concentrations. Le sachant, on peut être amené à prendre en compte cette donnée dans l'échantillonnage. On procèdera à un resserrement de la maille suivant l'axe de plus forte variabilité et à un étalement suivant sa perpendiculaire.

Dans ce cas, la surface unitaire peut être un rectangle ou même un parallélépipède, si l'axe de forte variation est trouvé suivant la diagonale du maillage.

En l'absence de toute information sur les concentrations dans la zone, la maille régulière est choisie par défaut carrée. Le quadrillage doit être fin dans les strates où les concentrations sont les plus hétérogènes (zones urbaines, industrielles, et "à points chauds"). A l'inverse, dans la strate correspondant aux zones rurales, les sources d'émissions sont de plus faibles importances et plus dispersées. Les concentrations sont en conséquence plus homogènes et donc le quadrillage peut être élargi.

Un compromis est à trouver dans chaque cas d'étude entre un nombre de points d'échantillonnage suffisant pour bien décrire la distribution spatiale du NO₂, en tenant compte des caractéristiques propres à la zone (taille et forme de l'agglomération, répartition et complexité du bâti et du réseau routier sur la zone...) et les moyens techniques et humains mis à disposition pour réaliser la campagne de mesures.

Sur la base des expériences antérieures réalisées sur le sujet, on peut conseiller les quadrillages suivants :

- **une unité d'échantillonnage de 1 km × 1 km ou de 2 km × 2 km, pour la strate regroupant les zones rurales,**
- **une unité d'échantillonnage de 250 m × 250 m ou de 500 m × 500 m ou de 1 km × 1 km pour les trois autres strates correspondant aux zones industrielles, zones urbaines et zones "à points chauds".**

Choix du point de mesure dans une unité d'échantillonnage

L'étape suivante est le choix du point de mesure à l'intérieur de chaque unité de surface. La recherche doit être menée à la fois sur la base de données cartographiques (réseau routier, densité de l'habitat, émetteurs industriels,) et sur une analyse de terrain.

Deux critères sont à prendre en considération:

- Choix d'un site bien aéré

Le site ne doit présenter aucun obstacle à une bonne homogénéisation de l'air dans son environnement immédiat. On se reportera au guide «Echantillonneurs passifs pour le dioxyde d'azote » dans lequel l'ensemble des conditions à respecter y sont décrites (hauteur de pose, type de support, distance aux obstacles, mode de fixation,...).

- Choix d'un site de mesure représentatif de la concentration moyenne présente dans l'unité de surface

Le dioxyde d'azote est un polluant connu pour présenter des concentrations assez homogènes sur une agglomération. A un fond constant de concentration présent sur l'ensemble de l'agglomération, se surajoutent localement des niveaux élevés autour des principaux points d'émissions.

Pour sélectionner le point de mesure, on est amené à se poser la question suivante:

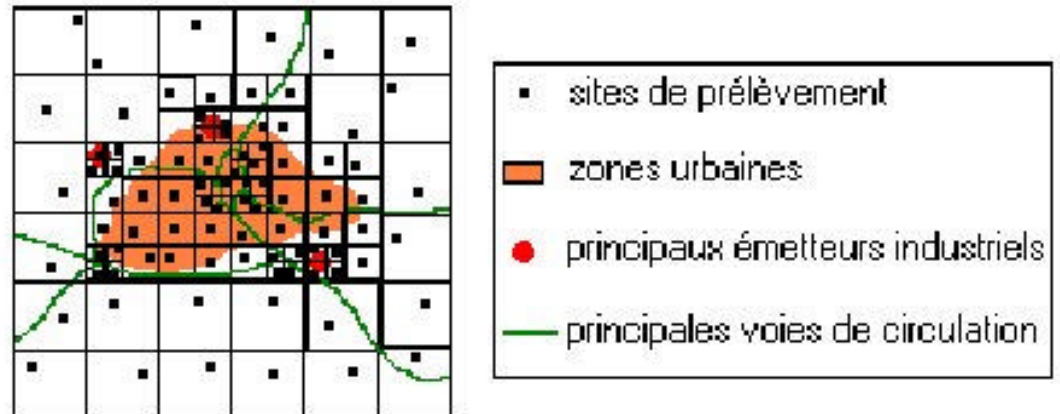
Quel type de site (selon le guide méthodologique de l'ADEME "Classification de sites ") va le mieux représenter la concentration moyenne dans l'unité de surface considérée ? Ce sont essentiellement des sites dits "urbains " qui sont à sélectionner. Dans le cas où l'unité de surface ne possède pas de site de type "urbain " (certains centre-villes), on choisit de ne pas échantillonner dans la placette.

Cette notion de représentativité reste néanmoins difficile à apprécier sur le terrain et peu d'éléments sont présents dans la littérature sur ce sujet. Le choix se basera donc sur la seule expertise du terrain réalisée par les personnes en charge du projet.

Le protocole de sélection des points de prélèvement retenu est un plan d'échantillonnage stratifié systématique "à choix raisonné". Ce dernier terme désigne que le choix est orienté suivant des critères pré-établis par l'expérimentateur (choix d'un site aéré et représentatif).

Un exemple d'application de ce plan d'échantillonnage est présenté schématiquement sur la figure 9.

Pour des besoins de traitement en géostatistique (analyse variographique), quelques placettes en zones rurales (entre 5 et 10) comprendront deux points de mesure.



unités de surface:

- zones rurales (1 km . 1 km)
- zones urbaines (500 m . 500 m)
- zones industrielles (250 m . 250 m)
- zones urbaines ou rurales "à points chauds" (250 m . 250 m)

Figure 9 : exemple d'application du plan d'échantillonnage retenu

Bien que le plan d'échantillonnage présenté ici fixe un certain nombre de critères à suivre, une part d'arbitraire demeure dans le choix de certains paramètres (strates, surfaces unitaires,...). Un ajustement du plan d'échantillonnage peut être réalisé à partir des résultats obtenus en géostatistique sur un jeu de données d'une campagne de mesures préliminaire. L'examen des histogrammes, variogrammes et cartes intermédiaires établis à l'issue d'une première phase de reconnaissance systématique

permet d'orienter l'échantillonnage dans une seconde phase. Dans le krigeage, l'analyse variographique, l'établissement de la carte de la variance de krigeage et la validation croisée sont autant d'outils qui peuvent révéler des zones sous-échantillonnées. On peut donc être amené à réaliser un échantillonnage complémentaire autour de valeurs fortes pour augmenter la précision de l'estimation locale de la variable. Ce suréchantillonnage ne se substitue pas à la reconnaissance systématique à maille suffisamment fine, qui seule permet d'assurer la précision de l'estimation sur l'ensemble du zone d'étude. En terme pratique, on opérera soit à un resserrement du maillage systématique dans les zones révélées comme étant sous-échantillonnées, soit à un échantillonnage préférentiel guidé par la variable elle-même (par exemple, choix d'une densité des points de mesure proportionnel à la valeur locale de la concentration) ou par une variable auxiliaire, même qualitative. Cette démarche en deux phases est sans doute à favoriser.

4-2- Principaux résultats obtenus en chambre d'exposition pour le tube à diffusion NO₂ du protocole harmonisé

Ce paragraphe présente les résultats des essais en laboratoire menés sur le tube à diffusion NO₂ du protocole harmonisé établi par le groupe de travail "Echantillonnage passif". Ces essais ont été réalisés dans l'enceinte d'exposition de l'Ecole des Mines de Douai dans la cadre des travaux LCSQA. Le dispositif expérimental permet d'exposer les échantillonneurs sous différentes atmosphères contrôlées en concentration de NO₂, humidité relative, température et vitesse du vent. L'objectif de ces tests est d'évaluer les effets de ces trois facteurs météorologiques (humidité relative, température et vent) sur le débit d'échantillonnage.

Effet du vent

37 échantillonneurs ont été exposés à 11 vitesses de vent s'échelonnant entre 0,15 à 2,4 m.s⁻¹. Pour chaque essai, un tube témoin (tube non ouvert) est placé dans la chambre d'exposition et analysé. Sa réponse est soustraite à celles des tubes exposés.

Dans ces tests, les autres paramètres sont maintenus constants : $C_{\text{NO}_2} = 200 \pm 20 \mu\text{g.m}^{-3}$, une durée d'exposition de 24 heures, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$, et $\text{HR} = 50 \pm 3 \%$.

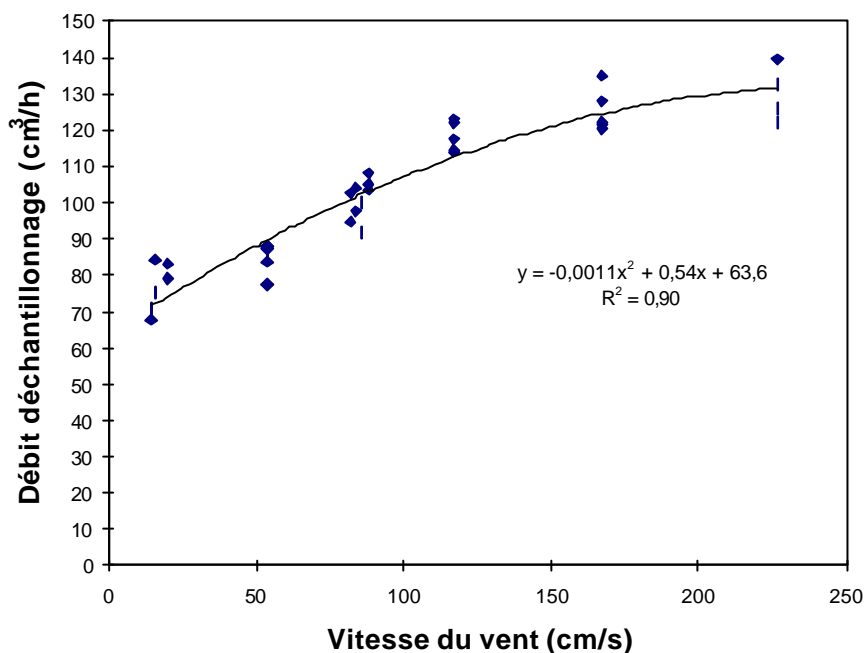


Figure 10. Effet de la vitesse du vent sur le débit d'échantillonnage

Le débit d'échantillonnage estimé en fonction de la vitesse du vent est représenté sur la figure 10.

Une augmentation du débit d'échantillonnage est observée avec l'accroissement de la vitesse du vent. L'évolution est de forme logarithmique, caractérisée par un accroissement élevé en début de courbe, c'est à dire aux faibles vitesses de vent. D'autres travaux publiés sur le sujet montrent ce même type d'évolution pour des échantillonneurs passifs de nature très différentes : badge et tube de Palmes (Pérez Ballesta et al., 1993 ; Yanagisawa et al., 1986), tube à symétrie radiale (Baldan et al., 1999). Dans notre cas, une fonction quadratique a été préférée à la fonction logarithmique en raison d'un meilleur ajustement. L'amplitude de l'effet est particulièrement élevée, puisque le débit d'échantillonnage du tube augmente de plus de 75 % entre 0,2 et 2,2 m.s^{-1} . Notons que le débit d'échantillonnage déduit de la loi de

Fick ($72,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) est retrouvé pour des faibles vitesses de vent de l'ordre de $0,1 - 0,2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. La formation de turbulences, atteignant l'intérieur du tube et conduisant de ce fait à une réduction de la longueur de diffusion effective est l'explication la plus souvent avancée pour décrire cet effet.

Cette réduction du parcours de diffusion peut être introduite dans le calcul du débit d'échantillonnage comme suit :

$$D_{\text{éch}} = \frac{D \times S}{(L - dl)} \quad (1)$$

où $D_{\text{éch}}$: débit d'échantillonnage ($\text{cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)
 dl : raccourcissement du tube (cm)
 L : longueur du tube (cm)
 S : surface interne du tube (cm^2)
 D : diffusion coefficient ($\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$)

En appliquant cette équation aux résultats expérimentaux trouvés (figure 10), on estime à 43 % (soit 3,3 cm) le raccourcissement du tube généré par un déplacement d'air de $2,2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Lors d'une campagne de mesure comprenant un nombre important de sites à échantillonner, la vitesse du vent au niveau de chaque tube ne peut être connue. Une correction déduite des tests en chambre d'exposition est donc difficilement applicable aux données « de terrain ». Une solution pour réduire l'effet du vent est de placer les échantillonneurs dans une boîte de protection.

Pour prouver l'intérêt d'utiliser ce mode d'échantillonnage, des comparaisons tube NO_2 / analyseur de NO_x ont été réalisées sur quatre stations de mars 1998 à décembre 1999. Chaque série de mesure se composait de trois tubes exposés sans boîte, trois tubes exposés avec boîte et d'un témoin. Le système de protection testé dans cette étude était la boîte grise Passam ag. Les résultats sont regroupés sur la figure 11.

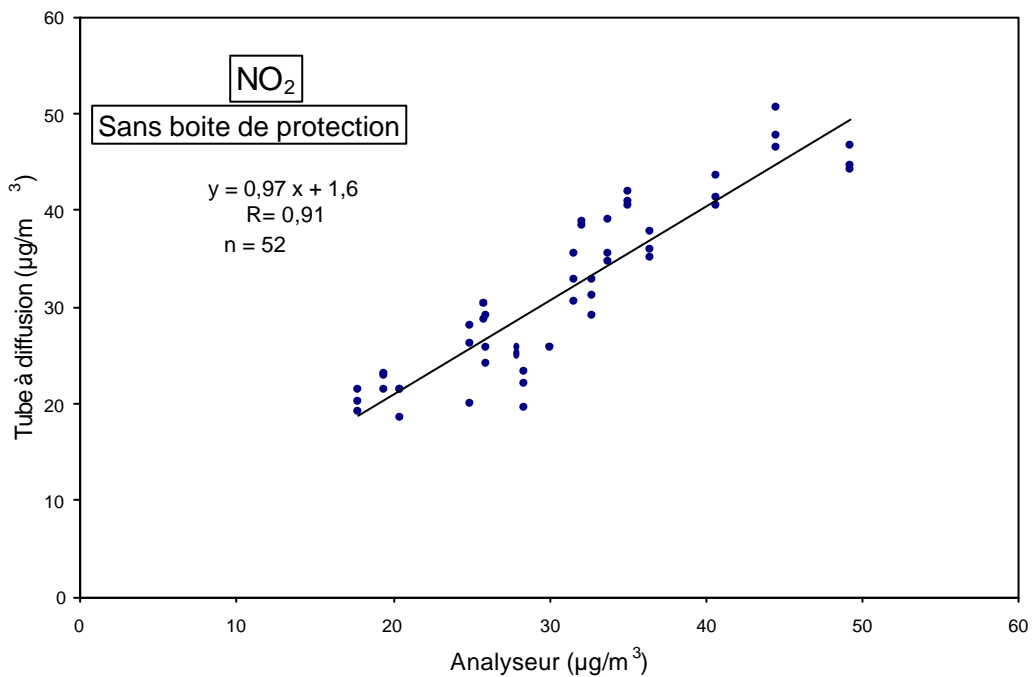
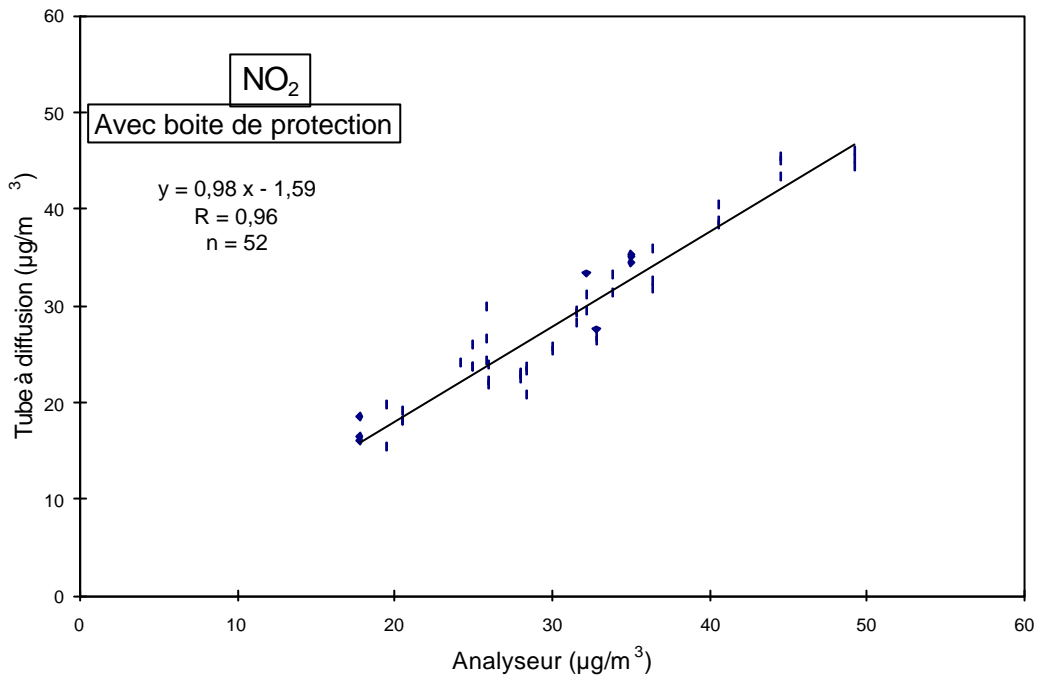
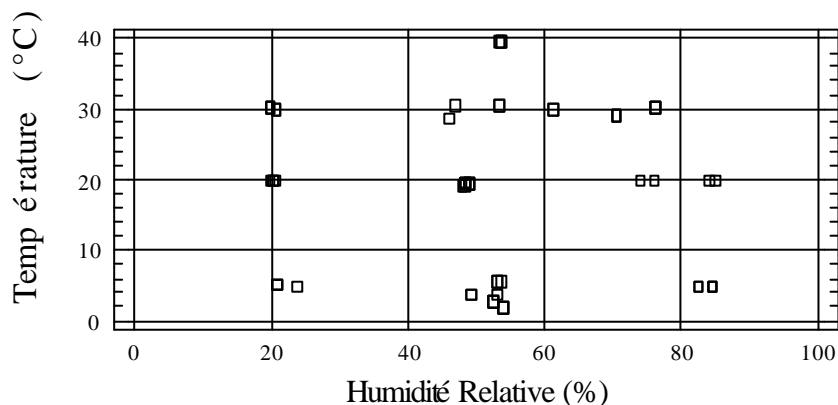


Figure 11: Comparisons des concentrations de NO₂ mesurées par les tubes à diffusion (avec et sans boîte de protection) avec celles données par les analyseurs de NOx.

Une plus faible dispersion des points autour de la droite de régression est observée pour les tubes à diffusion placés dans une boîte de protection, traduisant une amélioration significative de la précision des mesures.

Effets de la température et de l'humidité relative

Dans ces tests, des séries de 3 échantillonneurs furent exposés à des conditions combinées de température et d'humidité relative. L'objectif est d'estimer l'influence séparée de chacun des deux facteurs et leur effet combiné sur le débit d'échantillonnage du tube. Les conditions d'exposition sont présentées en figure 12, elles couvrent des gammes de température de 2 à 40°C et d'humidité relative de 20 à 85 %. Les autres paramètres sont maintenus constants: $C_{NO_2} = 200 \pm 20 \mu\text{g.m}^{-3}$, une durée



d'exposition de 24 heures et une vitesse du vent de $0,54 \pm 0,05 \text{ m.s}^{-1}$.

Figure 12 : Conditions d'exposition des tubes au cours des essais en chambre d'exposition.

Les résultats sont exprimés en terme de taux de variation du débit d'échantillonnage (appelé ici Fonction de Pondération) en prenant comme référence la valeur trouvée dans les conditions standards ($T=20^\circ\text{C}$ et $HR=50\%$). La Fonction de Pondération (FD) est égale au rapport du débit d'échantillonnage estimé dans les conditions testées sur la valeur de ce débit d'échantillonnage trouvées dans les conditions standards. L'ajustement des valeurs expérimentales à l'aide d'une régression non-linéaire

(méthode itérative de Marquardt (1963)) permet d'établir la surface de réponse présentée en figure 13.

Nonlinear Regression

Dependent variable: FP
 Independent variables:
 HR
 T

Function to be estimated: $(A*(HR)^2)+(B*(T)^2)+(C*HR*T)+(D*HR)+(E*T)+F$
 Initial parameter estimates:

A = 1,0
 B = 1,0
 C = 1,0
 D = 1,0
 E = 1,0
 F = 1,0

Estimation method: Marquardt

Estimation stopped due to convergence of residual sum of squares.

Number of iterations: 5

Number of function calls: 37

Estimation Results

Parameter	Estimate	Asymptotic Standard Error	Asymptotic 95.0% Confidence Interval	
			Lower	Upper
A	-0,00000772643	0,0000192858	-0,0000464444	0,0000309916
B	0,000121811	0,0000747159	-0,0000281881	0,000271809
C	0,000102066	0,0000386232	0,0000245265	0,000179606
D	0,000631364	0,00228186	-0,00394967	0,0052124
E	-0,00119046	0,00356891	-0,00835535	0,00597443
F	0,863151	0,0717126	0,719182	1,00712

Analysis of Variance

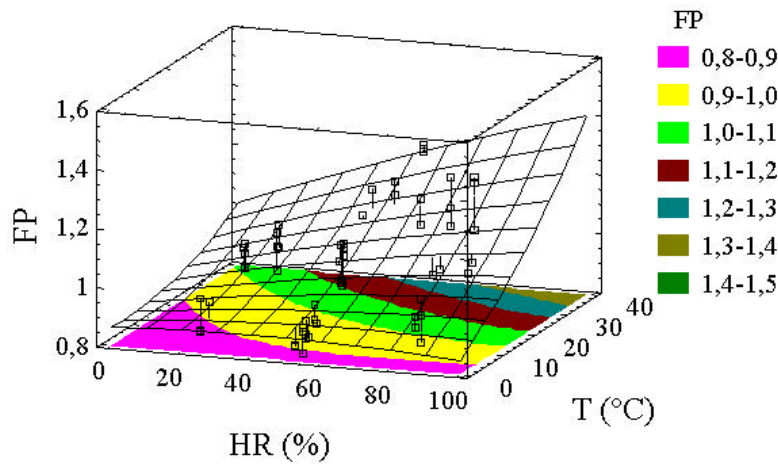
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square
Model	57,7503	6	9,62504
Residual	0,190665	51	0,00373854
Total	57,9409	57	
Total (Corr.)	0,873036	56	

R-Squared = 78,1606 percent
 R-Squared (adjusted for d.f.) = 76,0195 percent
 Standard Error of Est. = 0,0611436
 Mean absolute error = 0,0490002
 Durbin-Watson statistic = 1,60516

Residual Analysis

	Estimation	Validation
n	57	
MSE	0,00373854	
MAE	0,0490002	
MAPE	4,96783	
ME	-3,5059E-11	
MPE	-0,336179	

Représentation en 3D des résultats et surface de réponse



Contours de la surface de réponse

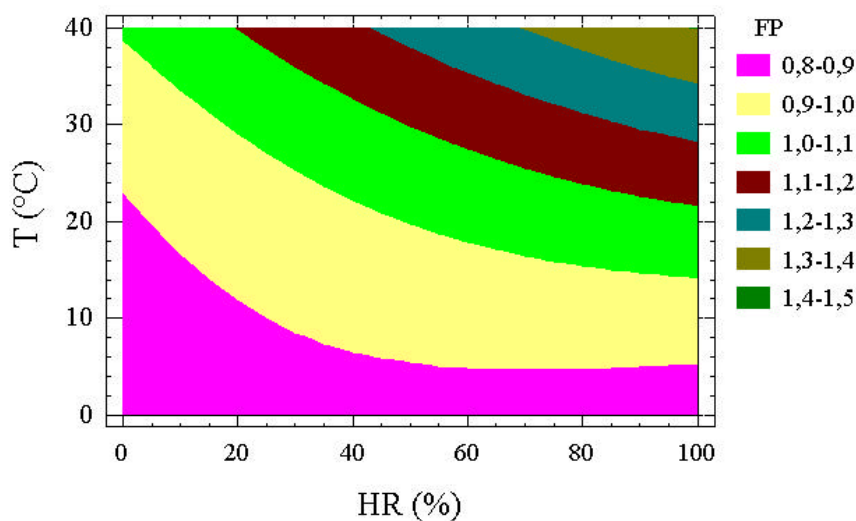


Figure 13: Résultats de la régression non-linéaire réalisée sur les données expérimentales portant sur les effets de la température et de l'humidité relative.

L'analyse de variance ANOVA multi-facteurs montre que les deux paramètres (température et humidité), ainsi que leur interaction, ont un effet significatif sur le débit d'échantillonnage au niveau de confiance de 95%. Un accroissement du débit d'échantillonnage (> 20%) est relevé sous des conditions de température et d'humidité élevées mettant surtout en évidence le caractère combiné de l'effet de ces deux paramètres.

Une fonction de pondération est déduite de l'exploitation de ces résultats :

$$FP = -7,73 \times 10^{-6} \times (HR)^2 + 1,22 \times 10^{-4} \times (T)^2 + 1,02 \times 10^{-4} \times (T) \times (HR) \\ + 6,31 \times 10^{-4} \times (HR) - 1,19 \times 10^{-3} \times (T) + 0,86$$

avec HR : humidité relative (%)

T : température (°C)

Pour prendre en compte cette correction, il suffit d'utiliser le débit d'échantillonnage « corrigé » dE' qui se définit par la relation suivante:

$$dE' = \frac{dE}{FP}$$

dE : débit d'échantillonnage (à 21,1°C et 1013 hPa) égal à 72,8 cm³/h,

FP : fonction de pondération

Nous préconisons donc, dans la mesure du possible, d'appliquer cette correction, surtout pour les mesures réalisées sous les conditions de température et d'humidité relative suivantes :

-) T < 5°C
-) T < 10°C et HR < 25 %
-) T > 25°C et HR > 70 %

Sous ces conditions, la correction dépasse l'intervalle de ± 10 % de la valeur du débit d'échantillonnage. L'application de cette correction sera testée sur un jeu de données correspondant à des comparaisons tube/analyseur réalisées au cours de

différentes campagnes de mesures. A la lumière de ces résultats, nous précisons les modalités « optimales » d'application de cette correction.

5. CONCLUSIONS

Ce rapport présente en premier lieu les résultats des essais en chambre d'exposition réalisés sur le tube à diffusion Passam O₃. Le débit d'échantillonnage a été évalué en chambre d'exposition à 72,5 cm³.h⁻¹ pour une durée de prélèvement de 7 jours, une température de 20 °C et une humidité relative de 50%. Les paramètres suivants : durée d'exposition, température, humidité relative et vitesse du vent ont tous, à des degrés divers, une influence significative sur le débit d'échantillonnage. Dans la configuration d'une utilisation du tube dans l'air ambiant durant la période « chaude » de l'année, avec une durée d'exposition de 7 jours, le facteur qui influence le plus l'échantillonnage du tube est la température. Le débit d'échantillonnage est diminué de près de 50 % entre 20 et 30°C. Cet effet semble être lié à une modification du milieu absorbant (évaporation de l'acide acétique au cours de l'exposition du tube). Il apparaît nécessaire d'opter pour une correction systématique des mesures. Dans ce rapport, nous proposons d'appliquer une relation, établie à partir des résultats de tests en chambre d'exposition, qui permet de tenir compte de l'influence de la température sur le débit d'échantillonnage.

Ce tube O₃ apparaît beaucoup moins « résistant » aux paramètres environnementaux que ne l'est le tube NO₂. Ceci peut expliquer certains problèmes de mesurage (diminution globale des réponses des tubes) que des utilisateurs ont rencontré notamment au cours des périodes estivales (Températures élevées) .

Un document sur la stratégie d'échantillonnage pour la mesure du NO₂ à l'aide de tube à diffusion est également présenté dans ce rapport. Il est destiné à figurer dans le guide d'utilisation du tube NO₂ en cours d'élaboration par le GT « Echantillonnage passif ».

Le dernier paragraphe fait le bilan des essais en chambre d'exposition réalisés sur le tube à diffusion NO₂. Cette étude menée en 2000 a fait l'objet de quelques essais supplémentaires en 2001, pour apporter une information plus complète sur les effets de

la température et de l'humidité relative en établissant une fonction de correction qui s'applique pour un large éventail de conditions météorologiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Baldan A., P. Perez-Ballesta, J. Cancelina et E. De Saeger, Laboratory test for the validation of the Radiello diffusive sampler, *Proceedings of the International Conference on Air Quality in Europe- Challenges for the 2000s*, Venice, Italy, 19-21 May, (1999).

Cochran W.G., Sampling techniques, 3^{ème} éd, éditions Wiley, (1977).

De Fouquet, C., Influence de la méthode d'estimation et de la maille de reconnaissance sur la quantification des pollutions : étude méthodologique à 2D. Echantillonnage et environnement, Nicolas (éd.), Cebedoc, Liège, 39-63 (1997).

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

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

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

Marquardt D.W., An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters., *Journal for the Society of Industrial and Applied Mathematics* **11**, 431-441 (1963).

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

Plaisance H. et A. Minguy, Tests en chambre d'exposition de tubes à diffusion pour la mesure de NO₂. *Partie 6, rapport LCSQA* (2000).

Scherrer B., Techniques de sondage en écologie. *Dans ' Stratégies d'échantillonnage en écologie'*. Edition Masson, Paris, 63-162 (1982).

Yanagisawa, Y., C.P. Hemphill, J.D. Spengler et P.B. Ryan, Wind effect on absorption rate of NO₂ passive sampler, Palmes tube and filter badge. *79th Annual Meeting of the Air Pollution Control Association*, Minneapolis, Minnesota, June 22-27 (1986).