



INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES

Utilisation de microcapteurs

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de
l'Air

Convention 31/2001

I. ZDANEVITCH

*Unité Qualité de l'Air
Direction des Risques Chroniques*

Décembre 2002

Utilisation de microcapteurs

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

DECEMBRE 2002

**PERSONNES AYANT PARTICIPE A L'ETUDE :
ISABELLE ZDANEVITCH - CAROLINE CHARPENTIER -
ALEXIS MOQUET**

Ce document comporte 53 pages (hors couverture et annexes).

| | Rédaction | | Vérification | Approbation |
|----------------|--|---------------------------------------|---|----------------------|
| NOM | Alexis MOQUET | Isabelle ZDANEVITCH | Rémi PERRET | Martine RAMEL |
| Qualité | Technicien de l'Unité Qualité de l'Air | Ingénieur de l'Unité Qualité de l'Air | Responsable de l'Unité Qualité de l'Air | Responsable du LCSQA |
| Visa | | | | |

TABLE DES MATIERES

| | |
|--|-----------|
| 1. RÉSUMÉ | 3 |
| 2. INTRODUCTION..... | 4 |
| 3. PREPARATION DE LA CAMPAGNE..... | 5 |
| 3.1 DÉMARCHE SUIVIE POUR LA RÉALISATION DES APPAREILS : | 5 |
| 3.2 CHOIX DES STATIONS | 6 |
| 3.3 CONFIGURATION DU MATÉRIEL TESTÉ ; CALIBRATIONS | 7 |
| 3.3.1 Principe de la mesure | 7 |
| 3.3.2 Présentation des prototypes..... | 7 |
| 3.3.3 Calibration | 8 |
| 3.4 EXEMPLES D'IMPLANTATIONS | 9 |
| 3.5 ENVOI ET TRAITEMENT DES DONNÉES | 11 |
| 4. PRESENTATION DES RESULTATS DE LA CAMPAGNE | 14 |
| 4.1 ASPA | 14 |
| 4.1.1 La Tour du Donon | 14 |
| 4.1.2 Schiltigheim..... | 17 |
| 4.2 AIR NORMAND | 20 |
| 4.2.1 Le Phare d'Ailly | 20 |
| 4.2.2 La Forêt de Brotonne | 22 |
| 4.2.3 Notre Dame de Gravenchon..... | 24 |
| 4.2.4 Saint Romain de Colbosc..... | 26 |
| 4.3 AIR LANGUEDOC ROUSSILLON : LATTES..... | 28 |
| 4.4 QUALIT' AIR : CAGNES..... | 30 |
| 4.5 AIRMARAIX : PLAN D'AUPS..... | 33 |
| 4.6 AIRFOBEP : ROGNAC LES BARJAQUETS | 35 |
| 4.7 ATMO AUVERGNE..... | 37 |
| 4.7.1 Le sommet du Puy de Dôme. | 37 |
| 4.7.2 Centre Ville de Clermont Ferrand..... | 39 |
| 4.7.3 ROYAT..... | 40 |
| 4.8 INERIS : VERNEUIL EN HALATTE | 43 |
| 4.9 FAITS MARQUANTS MIS EN ÉVIDENCE LORS DE LA CAMPAGNE..... | 45 |
| 5. STATISTIQUES | 46 |
| 6. QUESTIONS AUX AASQA SUR LE DÉROULEMENT DE LA CAMPAGNE..... | 47 |
| 6.1 RÉPONSES DES AASQA AU QUESTIONNAIRE | 47 |
| 6.2 AMÉLIORATIONS SOUHAITÉES PAR LES AASQA..... | 51 |
| 6.3 LE CADRE D'UTILISATION DES MICROCAPTEURS | 51 |
| 7. CONCLUSIONS | 52 |
| 8. LISTE DES ANNEXES..... | 53 |

1. RESUME

La recherche et l'évaluation de microcapteurs chimiques utilisables à la surveillance des polluants de l'air ambiant a commencé dans le cadre des travaux du LCSQA il y a deux ans. La première année, nous avons recensé les essais déjà réalisés sur certains sites d'AASQA, et en parallèle, parmi les développements français et étrangers, nous avons recherché les techniques les plus avancées. Le polluant pour lequel il y avait alors déjà plusieurs types de capteurs disponibles était l'ozone. La deuxième année, nous avons donc procédé à des essais en laboratoire des microcapteurs d'ozone qui nous ont parus les plus avancés. Parmi ceux-ci, des capteurs développés par une société suisse (déjà fabricant de capteurs de gaz), se sont révélés stables dans le temps, une fois passés les premiers jours de conditionnement de la couche, et peu sensibles aux oxydes d'azote. Parallèlement à nos essais en laboratoire, cette technique a fait l'objet d'essais sur plusieurs sites de mesure de qualité de l'air en Suisse, avec également de bons résultats. Nous avons donc proposé, en 2002, de réaliser une campagne d'essais sur sites de plusieurs mois, en collaboration avec différentes AASQA.

Les AASQA pressenties se sont révélées très intéressées par cette étude, et ont participé très tôt à la définition du cahier des charges des prototypes qu'elles étaient prêtes à accueillir sur leurs sites. Nous avons également pu choisir, grâce à leur aide, des sites très différents et représentatifs de l'ensemble des stations de mesure françaises : nous avons donc, en collaboration avec le fabricant, installé des prototypes sur 13 stations de 7 AASQA, en Alsace, Normandie, Auvergne et autour de la Méditerranée.

Les 4 à 5 mois d'essais réalisés représentent beaucoup de données. Sur certains sites, les microcapteurs ont fourni des données 100 % du temps, sur d'autres moins. Au total, nous avons récolté des données pour 74 % du temps sur les 13 sites. Les résultats sont dans l'ensemble assez bons, puisque les variations de la concentration en ozone indiquées par les capteurs suivaient toujours bien, en dynamique, celles des analyseurs.

Les concentrations en ozone indiquées par les capteurs préalablement vieillis, donc stabilisés, et bien calibrés, étaient à plus de 99 %, bien corrélées avec les valeurs des analyseurs placés en parallèle, avec des écarts inférieurs à 30 % de la mesure. Les valeurs erronées relevées sur l'ensemble de la campagne provenaient d'une part d'un vieillissement insuffisant des capteurs, d'autre part de premières calibrations mal maîtrisées à l'INERIS, et enfin de quelques problèmes sur les circuits électroniques et les mémoires internes (effacement accidentel de paramètres, non-récupération des données...). Tous ces facteurs sont liés au temps très court qui s'est écoulé entre la première réunion avec les AASQA, la réalisation des prototypes et les installations sur site, et non pas aux qualités intrinsèques du capteur lui-même, telles qu'elles avaient été démontrées en laboratoire en 2001, et qui se sont confirmées au cours de ces campagnes.

Les deux étapes de vieillissement initial et de calibration sont fondamentales, mais il n'y a, à notre sens, pas de verrou technologique au niveau du capteur lui-même. L'ensemble de traitements de conditionnement et de calibration sera à finaliser par le fabricant avant de passer à l'étape de commercialisation. Celle-ci devrait intéresser non seulement les AASQA, en complément des analyseurs classiques et des préleveurs à diffusion, mais aussi un ensemble d'utilisateurs divers. D'après ce que nous a indiqué l'industriel, l'appareil devrait être commercialisé aux alentours de 1000 euros.

2. INTRODUCTION

La recherche et l'évaluation de microcapteurs chimiques utilisables à la surveillance des polluants de l'air ambiant a commencé dans le cadre des travaux du LCSQA il y a deux ans.

La première année, nous avons recensé les essais déjà réalisés sur certains sites d'AASQA, et en parallèle, parmi les développements français et étrangers, nous avons recherché les techniques les plus avancées. Nous nous sommes surtout intéressés aux développements européens, car les laboratoires américains et asiatiques qui travaillent sur le sujet sont plus difficiles à contacter, et des essais de leurs matériels auraient été plus délicats à organiser. A l'issue de cette première phase, nous avons constaté que les capteurs qui semblaient les plus prometteurs sont basés sur des nouvelles versions de techniques assez anciennes, comme les semi-conducteurs ou les diodes, mettant en œuvre des matériaux minéraux (oxydes métalliques comme SnO_2 , In_2O_3 , WO_3 ...) ou organiques (phtalocyanine de cuivre dopée...). L'application la plus avancée était la détection de gaz oxydants comme l'ozone et les oxydes d'azote, dont les concentrations rencontrées à l'air ambiant étaient tout à fait détectables par ces techniques. Les principales inconnues étaient la tenue dans le temps de cette capacité de détection, et la sélectivité de la mesure, qui à la base est rarement assurée par ce type de capteurs.

Ainsi, la deuxième année, nous avons procédé à des essais en laboratoire de plusieurs types de microcapteurs d'ozone qui nous ont parus les plus avancés. Plusieurs types de capteurs développés par l'Université de Clermont Ferrand, et déjà testés depuis plusieurs mois sur une station urbaine d'ATMO AUVERGNE, se sont révélés très décevants, aucun des capteurs n'ayant dépassé une durée de vie d'un mois. L'équipe de l'Université, rencontrée en décembre 2001 en présence de Serge PELLIER, nous a indiqué avoir des pistes pour améliorer la stabilité de la réponse des capteurs et leur durée de vie, notamment grâce à un chauffage pulsé. Un deuxième type de capteurs, développé et breveté par une entreprise suisse, MicroChemical Systems SA (ou « MiCS »), s'est révélé beaucoup plus stable dans le temps, une fois passés les premiers jours de conditionnement de la couche, et peu sensible aux oxydes d'azote, qui sont les principaux interférents de ce type de technique dans l'air ambiant. Au vu des bons résultats obtenus en laboratoire à l'INERIS et sur plusieurs sites en Suisse, nous avons proposé à des AASQA de réaliser en 2002 des essais de prototypes basés sur ces capteurs MiCS, sur diverses stations.

3. PREPARATION DE LA CAMPAGNE ; TRAITEMENT DES DONNEES

L'année 2002 a donc été principalement consacrée aux essais sur site des capteurs d'ozone MiCS. Au cours du premier trimestre, nous avons défini avec les AASQA contactées fin 2001, les servitudes qui devaient être assurées par les prototypes (alimentation, signal de sortie, taille et poids du boîtier, possibilité de fixations sur les stations, protection contre les intempéries...). Nous avons également réalisé une campagne d'intercomparaison de la mesure d'ozone chez MicroChemical Systems à Neuchâtel, afin de vérifier la cohérence de la réponse des capteurs mesurée à l'INERIS et chez MiCS. En effet, la solution la plus commode était que MiCS, fournissant les prototypes et les capteurs, procède à un premier étalonnage. Au cours de la campagne, il a été décidé que les capteurs seraient démontables et retournés par les associations à l'INERIS pour calibration, afin que les capteurs de tous les sites soient calibrés de la même façon.

La durée prévue pour la campagne était de 5 mois couvrant l'essentiel de la période de présence d'ozone, soit de mai à fin septembre environ. Les installations ont donc été réalisées (sauf à l'INERIS) entre le 2 et le 16 mai 2002 et la campagne a duré jusque début octobre comme prévu. Toutes les 2 à 4 semaines, les responsables de suivi de l'étude des AASQA ont procédé au changement du module capteur, à la récupération des fichiers de données, et à l'envoi à l'INERIS des modules à calibrer et des fichiers récupérés.

3.1 DEMARCHE SUIVIE POUR LA REALISATION DES APPAREILS :

Rappel : les différents points évoqués ci-dessous font suite au questionnaire issu de la réunion préparatoire du 13 novembre 2001 (document INERIS-DRC-01-27582-AIRE-n°718-IZd du 03/12/2001), auquel ont répondu : ATMO AUVERGNE, AIR NORMAND, AIRMARAIX, et l'ASPA. L'ensemble des préconisations a pu être réalisé :

- 1) Alimentation par réseau EDF possible ? Oui parce que les appareils devaient toujours être placés sur des stations fixes, en parallèle avec un analyseur d'ozone **réalisé**
- 2) Etait-il intéressant de placer 2 capteurs d'ozone sur le même boîtier ? Non a priori, au vu des résultats des essais en labo (INERIS 2001), très similaires sur 4 capteurs sur l'ensemble des essais (réponse de ATMO AUVERGNE et AIRMARAIX), en revanche sur tous les sites les microcapteurs seraient en parallèle avec un analyseur d'ozone **réalisé**
- 3) Acquisition : elle était prévue en interne à l'appareil, toutes les 3 minutes, et les données récupérables par PC avec une liaison RS232. Une sortie supplémentaire continue (0-1 V ou de préférence 4-20 mA) était demandée par l'ASPA et AIRMARAIX **réalisé**
- 4) La calibration paraissant difficile à réaliser sur place, plusieurs choix étaient possibles : calibration dans un labo du réseau (difficile car tout le monde ne pouvait pas générer de l'ozone humide, or les microcapteurs sont sensibles à des atmosphères très sèches ou au contraire très humides), calibration par retour de la tête, soit chez MiCS, soit à l'INERIS. Afin d'éviter les problèmes douaniers lors des envois, la calibration a été réalisée à l'INERIS, sauf la première, chez MiCS. **réalisé**

- 5) Sites : tous les sites sollicités ont été accessibles, soit 13 en tout ; à l'INERIS, seul un appareil a été installé, dehors, en parallèle avec une prise d'air vers un analyseur d'ozone. **réalisé**

3.2 CHOIX DES STATIONS

Pour les essais sur sites, nous n'avons pas contacté toutes les AASQA, mais seulement celles qui étaient le plus intéressées par la participation à ces essais (qui demandent un certain investissement en temps de leur part), et qui pouvaient mettre à disposition plusieurs sites sur la même région. Nous avons également installé un prototype à l'INERIS. Les différentes stations retenues couvraient à peu près toutes les configurations, à savoir : urbaines, industrielles, rurales, altitude, bord de mer, régions ouest, est, centre et pourtour de la Méditerranée (voir les photos des sites en annexes). Elles sont indiquées sur la Figure 1. Toutes les stations comportaient un analyseur d'ozone afin de servir de référence au signal du microcapteur.



Figure 1 : implantation des différentes stations de la campagne de 2002

3.3 CONFIGURATION DU MATERIEL TESTE ; CALIBRATIONS

3.3.1 Principe de la mesure

Les capteurs sont des semi-conducteurs en oxyde d'étain SnO₂ dont la résistance varie avec la concentration en ozone : l'adsorption sélective de molécules d'ozone sur la surface change les propriétés de conduction du matériau. Le signal mesuré est la tension U_{charge} prise aux bornes d'une résistance de charge R_{charge} qui se trouve en série avec le capteur (l'ensemble du circuit étant alimenté en 5 V). On calcule la résistance du capteur par l'équation :

$$R_{\text{capteur}} = R_{\text{charge}} \cdot (5 - U_{\text{charge}})/U_{\text{charge}}$$

Cette valeur est ensuite compensée des variations de température ambiante, par l'utilisation d'un coefficient K empirique, et par la mesure en continu de la température, en même temps que la concentration en ozone.

La résistance du capteur varie de façon non linéaire avec la concentration en ozone. La courbe de réponse à l'ozone doit donc être déterminée pour chaque capteur, ce qui est fait au cours de l'étape de calibration : chaque capteur est exposé à de l'ozone, la concentration étant vérifiée par un analyseur en continu (Environnement SA O3 41M). Les paramètres de calibration sont les coefficients qui permettent de recalculer la concentration en ozone à partir de la résistance du capteur déterminée en continu pour chaque niveau d'ozone. Ils sont déterminés pour chaque capteur.

Rappel : au cours des essais en laboratoire (voir rapport LCSQA-INERIS de 2001) nous avons montré que ces capteurs dont les propriétés de conduction sont établies pour qu'ils soient sensibles aux gaz oxydants, sont sensibles à l'ozone, mais très peu aux oxydes d'azote, et ce d'autant moins en présence d'ozone.

3.3.2 Présentation des prototypes

Les prototypes comprennent deux éléments principaux : (voir annexe 16)

- le boîtier: il contient l'électronique de traitement du signal, la sonde de température, un transformateur (le boîtier étant alimenté en 220 V) et une mémoire qui enregistre les valeurs de la tension du capteur ainsi que la température (moyennées toutes les 3 minutes) pendant une période maximale de 45 jours.
- le module capteur: il est composé du capteur semi-conducteur, protégé par une membrane, et d'un petit circuit comprenant une mémoire qui contient le coefficient de température et les coefficients de calibration propres à chaque capteur.

La Figure 2 représente le schéma de connexion des prototypes. A la demande des AASQA, deux signaux de sortie sont accessibles :

- un signal 4-20 mA, permettant aux AASQA, via une connexion sur la centrale d'acquisition de leur station, de vérifier en direct le fonctionnement du microcapteur. Compte-tenu de la longueur du câble parfois nécessaire, on a préféré travailler en 4-20 mA plutôt qu'en 0-1 V.

- un signal stocké dans la mémoire du prototype, et téléchargeable sur PC portable lors de l'opération de changement du capteur, grâce à un logiciel spécifique développé par MiCS et fourni à toutes les AASQA.

Le signal 4-20 mA correspond à une gamme linéaire de concentrations de 0 à 250 ppbv d'ozone, soit 0 ppbv pour 4 mA, et 250 ppbv pour 20 mA.

Les deux câbles : alimentation en 220 V, et signal 4-20 mA, ont une longueur de 10 m, parfois nécessaire en fonction de la configuration de la station (distance entre le toit de la station et la centrale d'acquisition).

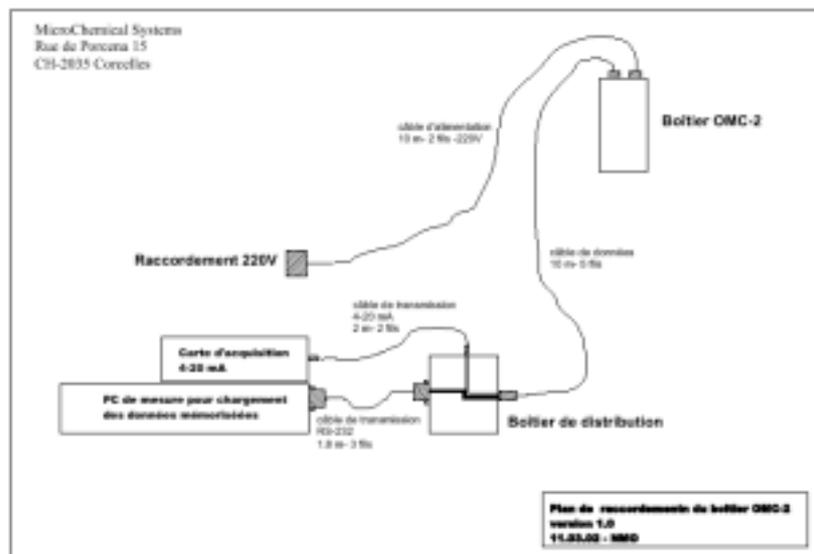


Figure 2 : schéma des connexions des prototypes

3.3.3 Calibration

Les essais réalisés à l'INERIS en 2001 ont montré une bonne stabilité de la courbe de réponse à l'ozone sur une durée d'un mois ; cependant le comportement du capteur sur le terrain, en conditions réelles et non contrôlées (température, humidité relative, interférents...) est inconnu. En concertation avec l'équipe de MiCS et les AASQA, nous avons donc décidé de procéder à la calibration de chacun des modules capteurs idéalement après 15 jours de fonctionnement, pour toutes les stations où une telle fréquence de visite était possible. Seuls certains sites qui sont visités avec une périodicité supérieure (Lattes, le Phare d'Ailly, le Puy de Dôme) ont vu leurs capteurs fonctionner plus longtemps entre deux calibrations.

La calibration a été réalisée à l'INERIS, dans un dispositif prévu à cet effet : les capteurs sont connectés par groupes de 15 à une électronique fournie par MiCS et reliée à un PC d'acquisition. L'ensemble est installé dans une petite enceinte en verre alimentée en ozone humide par le générateur ANSYCO déjà utilisé pour les essais de capteurs en 2001 (voir annexe 18). La concentration en ozone est mesurée en continu en sortie de chambre par un analyseur TEI 49C également relié au PC. Le signal de sortie de chaque capteur est mesuré pour chacune des concentrations en ozone générées. Les coefficients de calibration sont calculés pour chaque capteur et réimplantés dans les modules par le PC à l'aide du logiciel fourni par MiCS. Les modules capteurs sont ensuite renvoyés aux AASQA, autant que possible sans échanger les modules entre les sites : chaque module, en fin de campagne, a normalement fonctionné toujours sur le même site, à une ou deux exceptions près (capteur détruit lors du transport notamment).

3.4 EXEMPLES D'IMPLANTATIONS

Sur chaque station, les prototypes ont été installés à l'extérieur, puisque le microcapteur et la sonde de température se trouvent situés en-dessous du boîtier de contrôle. Afin de le protéger, le boîtier a été installé dans un abri en aluminium conçu à l'origine pour contenir les tubes passifs BTX (voir annexe 17). Cet abri protège ainsi des intempéries, et dans une moindre mesure de l'ensoleillement excessif, l'ensemble boîtier + capteurs. L'abri a été disposé sur chaque site au plus près possible de la prise d'air alimentant l'analyseur d'ozone. L'abri en aluminium a été fixé après le manifold ou tout autre support assez solide, généralement par colliers Colson ou serreflex. Les deux câbles électriques (220 V et signal 4-20 mA) ont été passés à travers les trous disponibles dans les parois de la station. Les 10 m de câble ainsi prévus ont toujours été suffisants, même au Donon où il a fallu passer par la cage d'ascenseur.

Les photos 1 à 3 donnent quelques exemples d'implantation sur les stations : sur la tour du Donon (voir Photo 1), il a fallu installer une canne supplémentaire pour que le microcapteur soit au plus près de la prise d'air du premier étage (l'analyseur d'ozone analyse de quart d'heure en quart d'heure, l'ozone à chacun des 4 niveaux de la tour).



Photo 1 : installation sur la tour du Donon (ASPA)

A Cagnes sur mer (Qualitair 06) : voir Photo 2, nous avons pu installer l'abri directement sur la canne de prélèvement, et l'ouverture de l'abri est orientée vers le nord, ce qui est le plus favorable. Nous n'avons pas eu sur tous les sites une installation aussi adaptée.



Photo 2 : installation à Cagnes sur Mer (Qualitair 06)

Au Puy de Dôme (Photo 3), nous n'avons pas pu installer l'abri sur la canne horizontale qui supporte déjà divers capteurs. Il a également été difficile de passer les câbles par une ouverture. C'est l'endroit où l'installation a été la plus délicate, et également le seul site où le boîtier ne soit pas horizontal, mais installé légèrement en biais, ce qui peut expliquer certains comportements du capteur.



Photo 3 : installation au Puy de Dôme (ATMO AUVERGNE)

3.5 ENVOI ET TRAITEMENT DES DONNEES

Une fois le module calibré et installé en parallèle avec un analyseur, il suffit de lancer l'acquisition ; les données sont enregistrées et stockées dans la mémoire interne du microcapteur et récupérées toutes les 2 à 4 semaines (période acceptable pendant laquelle le microcapteur ne doit pas déranger) sous la forme de fichiers de type « .txt ». Ce fichier peut être ouvert et traité sous Excel par une macro unique quelque soit le site. C'est en général sur les données de ce fichier « .txt » que nous avons travaillé.

L'acquisition a été réglée toutes les 3 minutes, et les données sont récupérables par PC avec une liaison RS232. Nous avons également exploité les données de la sortie supplémentaire continue (4-20mA), demandée par l'ASPA et AIRMARAIX.

Ainsi, chaque association nous a envoyé par courrier électronique toutes les 2 à 4 semaines :

- les données brutes du microcapteur (fichier « .txt »),
- les données de l'analyseur (pour les sites d'Air Normand et de Qualit'Air, les fichiers étaient entièrement vérifiés et des lettres étaient placées à côté des valeurs selon leur niveau d'acceptabilité nous permettant de voir certaines valeurs aberrantes pouvant correspondre à un interférent éventuel ou un problème électrique),
- pour certains sites, les données du capteur enregistrées sur la centrale de la station (sortie 4-20 mA),
- et également, selon la station, les données météo (température, vitesse et direction du vent, ensoleillement, pluviométrie, humidité relative...) et d'autres polluants (SO₂, NO_x, CO...).

Le microcapteur à recalibrer était, lui, retourné par la poste.

Le traitement des fichiers « .txt » des microcapteurs se fait avec une macro reprenant les coefficients de calibration et le coefficient de température K, et recalculant ainsi la concentration en ozone, puis en faisant une moyenne ¼ horaire de façon à comparer les données à celles de l'analyseur. Nous avons ainsi pu tracer, site par site et période par période, les deux courbes de concentration en ozone données par le microcapteur et par l'analyseur.

3.6 IMPORTANCE DU CONDITIONNEMENT : « RECUIT » DU CAPTEUR ET PROTOCOLE DE CALIBRATION

Recuit : tout capteur de gaz fabriqué par des techniques « couches minces », même s'il est sensible dès le départ, nécessite une période de fonctionnement à chaud pour obtenir ses performances maximum. Cette période de recuit correspond à un réarrangement de la structure cristalline de la couche. Au cours du temps nécessaire à ce recuit, les performances du capteur ne sont pas stables. La procédure de recuit fait partie du développement d'un capteur chimique : en particulier, la température du capteur, les conditions d'environnement et la durée sont des paramètres à optimiser. A partir des essais en laboratoire, on a vu que le capteur neuf était déjà sensible à l'ozone. Les premiers capteurs mis sur site (à l'ASPA) avaient eu une période de fonctionnement d'au moins 15 jours chez MiCS, pour la vérification des boîtiers électroniques. Ce n'était pas le cas de capteurs mis en œuvre par la suite, et nous avons alors pu observer sur le terrain des dérives importantes lors des premières périodes de fonctionnement. Le recuit des capteurs sera donc à optimiser par MiCS. Il convient de remarquer que pour ces capteurs, la sensibilité a tendance à croître avec le temps, au moins au cours de la première période de fonctionnement, ce qui correspond probablement à une activation des sites d'adsorption d'ozone, alors qu'en général pour les microcapteurs chimiques c'est la perte de sensibilité qui est à craindre.

Calibration : les premiers capteurs ont été calibrés chez MiCS, où l’ozone était généré dans un local de plusieurs m³, avec une concentration de ce fait assez homogène. A l’INERIS, nous ne pouvions pas disposer d’un local spécifique, la démarche a donc été différente : nous avons construit une chambre d’un volume d’environ 9 litres, balayée par un courant d’ozone humide généré par l’appareil ANSYCO acquis en 2001. Les paramètres de génération d’ozone, et donc de stabilisation de la concentration, étaient ainsi différents, et le protocole initialement défini par MiCS, que nous avons appliqué tel quel, ne convenait pas. En particulier, la première passivation de l’ensemble de la chambre a été très longue, et le temps de préchauffage des capteurs avant calibration semble avoir été insuffisant. Les premières calibrations ont ainsi été réalisées alors que la concentration en ozone de la chambre ne devait pas être homogène, et que les capteurs n’étaient pas stabilisés, ce qui explique une différence importante entre les concentrations indiquées par le microcapteur et l’analyseur de la station. Au vu des résultats intermédiaires obtenus sur les différents sites, en juillet-août nous avons modifié ce protocole et les résultats ont été améliorés. D’autres calibrations ont été réalisées par MiCS sur des capteurs neufs, alors que la sensibilité n’était pas stabilisée (voir par exemple Brotonne, en Figure 15).

« **Best-fit** » : En ce qui concerne les données enregistrées par les capteurs mal calibrés, nous avons appliqué un post-traitement (ou « best-fit ») au fichier brut stocké dans le boîtier. La procédure consiste à recalculer les coefficients d’ajustement des concentrations indiquées par le microcapteur en fonction de celles mesurées par l’analyseur, en considérant les données de toute la période. Ces coefficients calculés sont ceux qui auraient dû être déterminés au cours de la calibration, si elle avait bien fonctionné. Bien sûr, ce post-traitement n’est possible que parce que les capteurs ont été mis en parallèle avec des analyseurs d’ozone sur tous les sites, ce qui montre l’importance de la calibration et de sa vérification. L’utilisation des paramètres ainsi recalculés a montré que le signal donné par le capteur était stable sur toute la période, puisque qu’avec cette fonction unique la concentration donnée par le microcapteur, recalculée, suivait bien celle donnée par l’analyseur. L’utilisation de cette procédure de « best-fit » est signalée dans les différents résultats données ci-après.

4. PRESENTATION DES RESULTATS DE LA CAMPAGNE

Nous présenterons ici les résultats les plus caractéristiques rendant compte des problèmes rencontrés pour chaque site, et permettant de juger de l'efficacité des capteurs. Nous rappelons également brièvement les caractéristiques de chaque site (voir les photos en annexe). Pour chaque période, nous avons calculé le nombre de valeurs comprises dans un intervalle de $\pm 30\%$ autour de celles de l'analyseur (c'est la précision définie par la directive « ozone » pour les mesures indicatives).

4.1 ASPA

4.1.1 La Tour du Donon

Cette station est située dans les Vosges moyennes, à 770 m d'altitude. La densité de population dans un rayon de 1 km est nulle, le trafic et les émissions industrielles également. C'est donc une station rurale. Les paramètres mesurés sont le SO_2 , le NO, le NO_2 , l' O_3 , le CO_2 , la vitesse et direction du vent, l'humidité, la température, et le rayonnement.

La Figure 3 représente la première période d'essais au DONON. On remarque que les valeurs indiquées par le microcapteur (calibration chez MiCS) suivent assez bien les valeurs de l'analyseur.

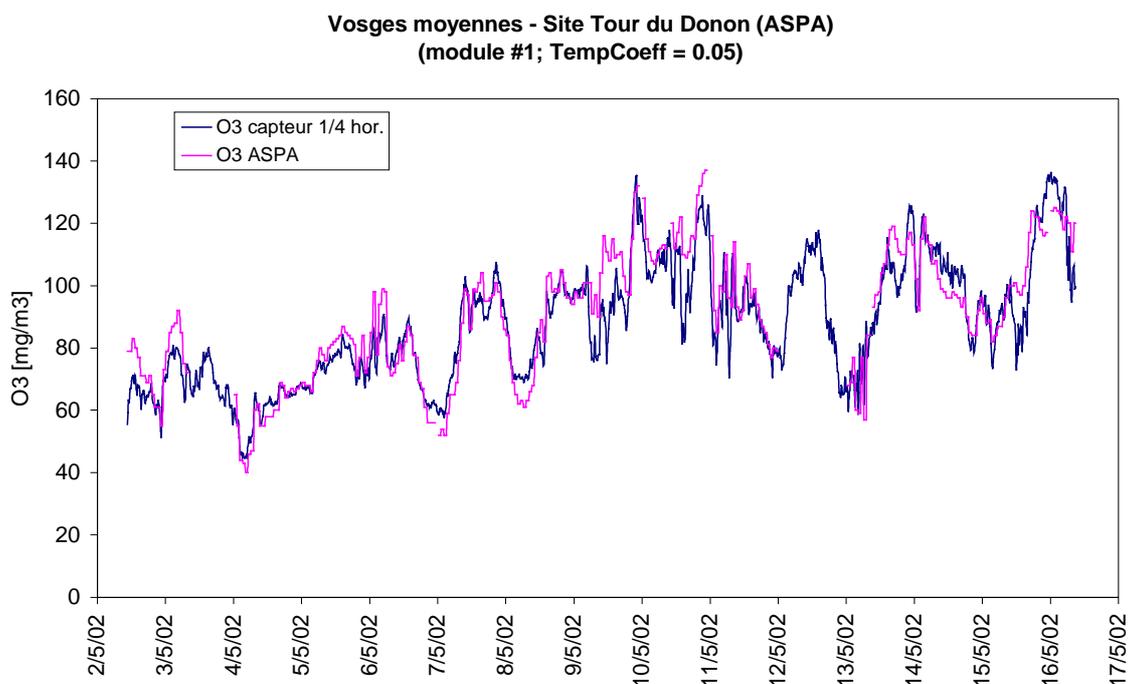
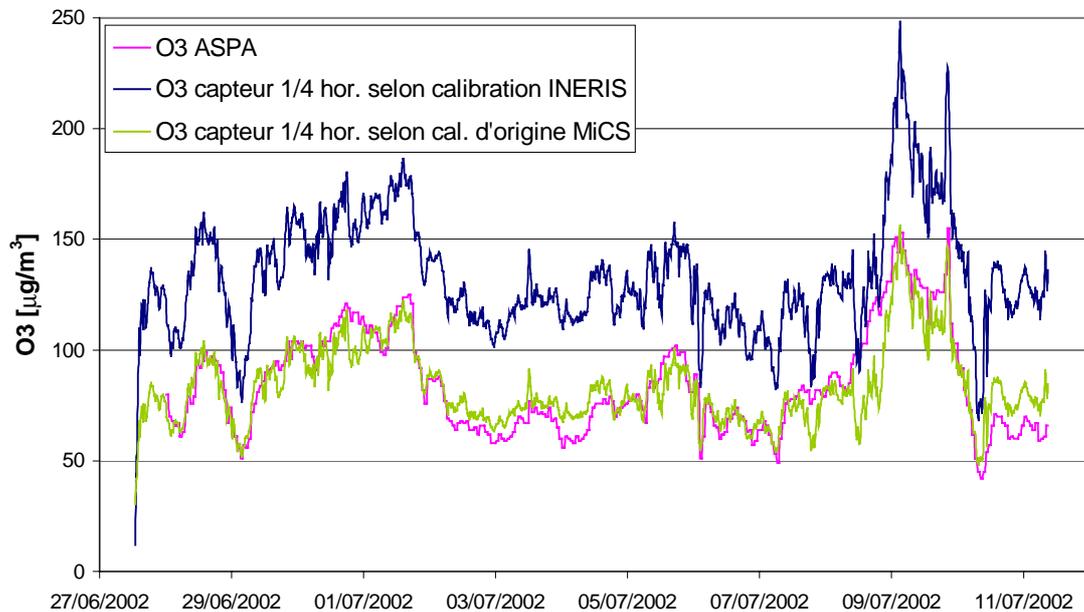


Figure 3 : première période au DONON

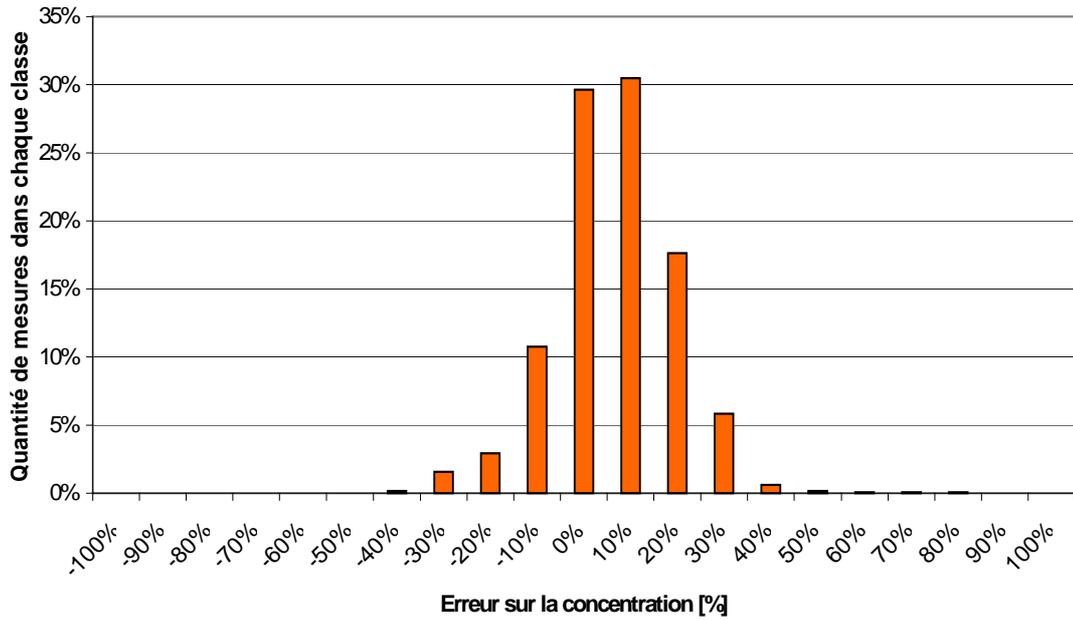
La *Figure 4* correspond à la seconde période d'installation de ce capteur (module 1) sur ce site. La courbe bleue représente les données du microcapteur en utilisant la calibration réalisée à l'INERIS. On voit que celle-ci induit un décalage d'environ $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ par rapport à l'analyseur ; le capteur et l'analyseur sont beaucoup plus proches lorsqu'on utilise la calibration d'origine (réalisée par MiCS avant le début de la campagne). Ce capteur a, dès le début, présenté des valeurs semblables à celles de l'analyseur ; ceci vient du fait qu'il y avait eu une période d'utilisation sous ozone chez MiCS. Ainsi, une sensibilisation du capteur par exposition pendant un certain temps à une concentration en ozone assez élevée semble nécessaire pour une meilleure stabilisation par la suite. La durée de ce conditionnement, et la concentration d'ozone à appliquer seront à déterminer par MiCS.



*Figure 4 : Vosges Moyennes : Site tour du Donon (ASPA)
(module 1)*

La *Figure 5* représente la distribution de l'erreur sur la concentration en ozone du capteur recalculée (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) par rapport à celle donnée par l'analyseur. 99 % des valeurs sont comprises entre -30% et $+30\%$ de différence par rapport à celle de l'analyseur, intervalle correspondant à la marge d'erreur que nous avons choisie comme « acceptable », et près de 75 % sont comprises dans l'intervalle $-20, +20\%$.

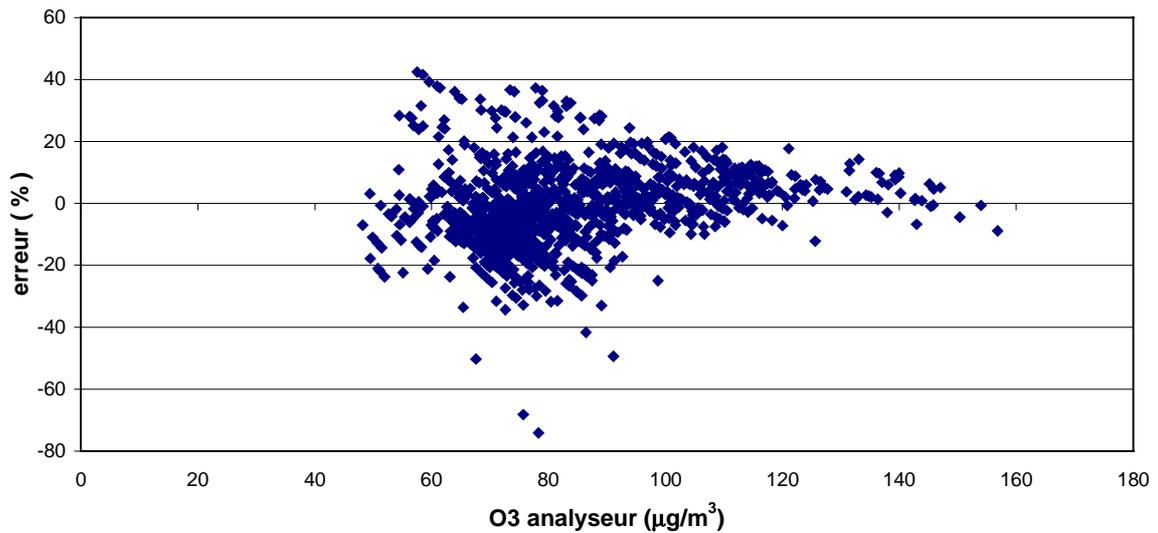
Distribution des erreurs sur la mesure de la concentration d'ozone



*Figure 5 : Vosges moyennes : site Tour du Donon (ASPA)
(module 1)*

La Figure 6 représente l'erreur relative de la concentration en ozone du capteur par rapport à celle de l'analyseur, en fonction de la concentration indiquée par l'analyseur. On remarque que cette erreur est plus petite pour les concentrations les plus élevées, ce qui est plutôt favorable en ce qui concerne la surveillance des niveaux élevés d'ozone.

Distribution de l'erreur en fonction de la concentration d'ozone



*Figure 6 : Vosges moyennes : Tour du Donon (ASPA)
(module 1)*

Variation de l'erreur en fonction du temps

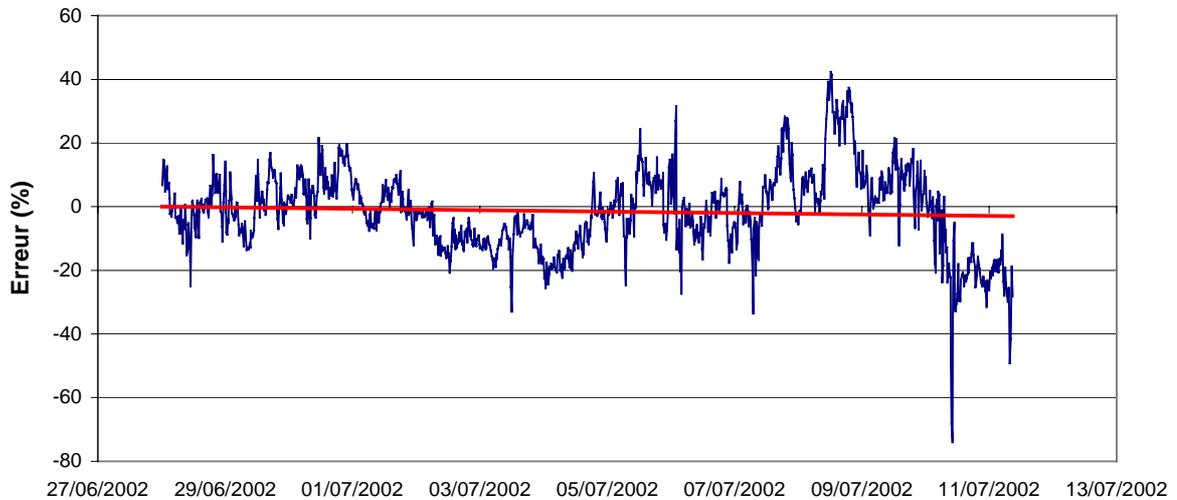


Figure 7 : Vosges moyennes : Tour du Donon (ASPA)
(module 1)

La Figure 7 représente l'erreur sur la concentration du capteur par rapport à celle de l'analyseur en fonction du temps ; on remarque que l'erreur a une légère tendance à l'augmentation, ce qui traduit une dérive du signal du capteur dans le temps. Néanmoins, dans ce cas la dérive est limitée, seules quelques valeurs étant hors de l'intervalle $[\pm 30 \text{ \%}]$. La fin de la période représente un mois plein d'utilisation de ce capteur sur site.

4.1.2 Schiltigheim

La station périurbaine de Schiltigheim est située dans les locaux de l'ASPA, dans la banlieue de Strasbourg, et permet le calcul de l'indice Atmo, la procédure d'alerte urbaine, la procédure d'alerte industrielle, la prévision et la modélisation. Sur cette station, sont mesurés le SO_2 , le NO, le NO_2 , l'ozone, le CO_2 , la vitesse et direction du vent, l'humidité, la température, le rayonnement et la radioactivité. L'altitude est de 148 m. La densité de population est de 2493 hab/km². Le site d'implantation est une vallée canalisée, la structure de l'habitat y est lâche. Le site d'échantillonnage est situé sur le toit, la circulation environnante est faible, les émissions industrielles sont légères mais il existe des retombées de SO_2 d'une source à 7 km.

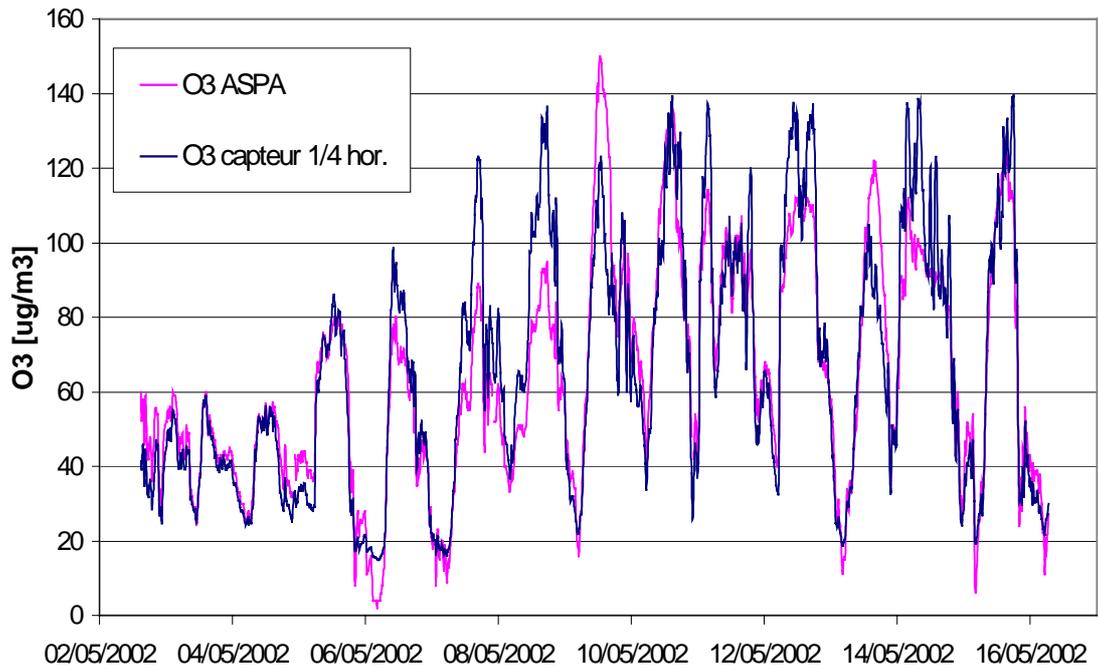


Figure 8 : Schiltigheim Ouest (ASPA)
(module 4)

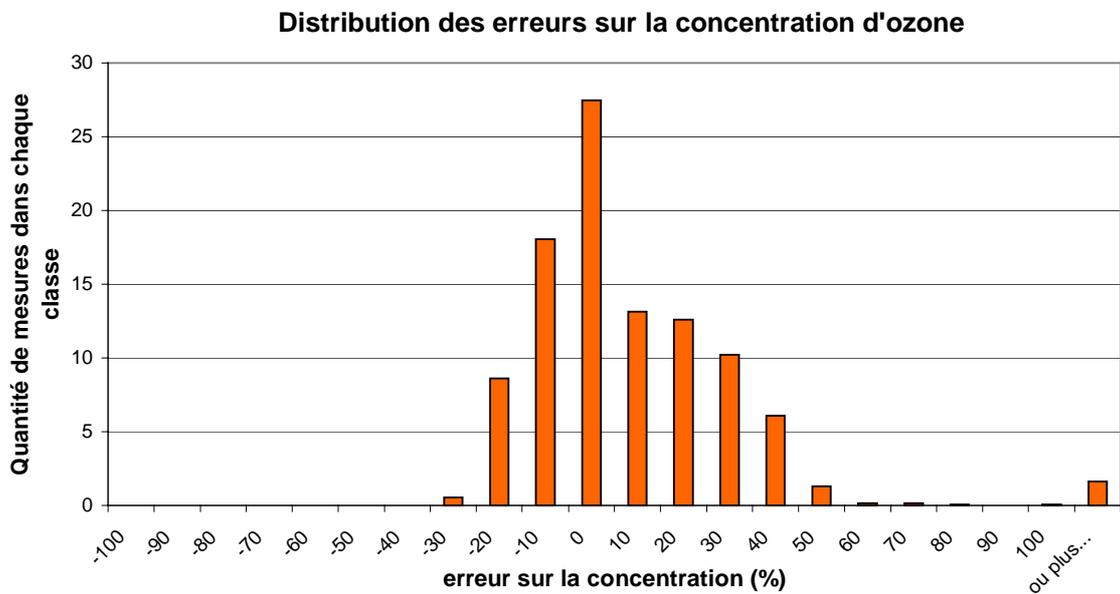


Figure 9 : Schiltigheim Ouest (ASPA)
(module 4)

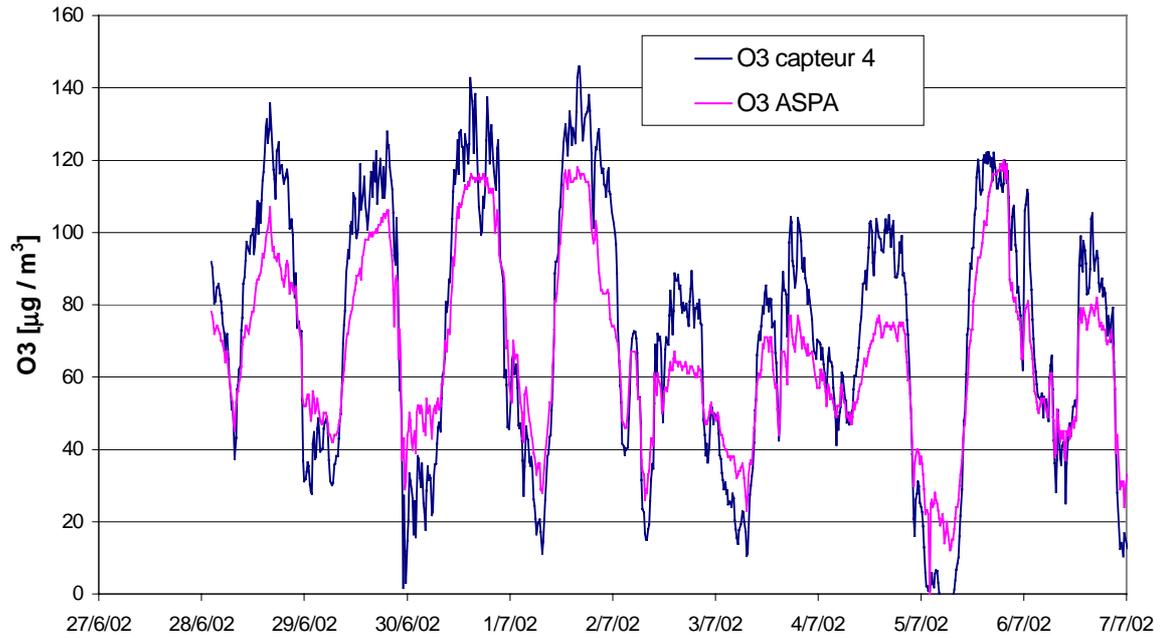


Figure 10 : Schiltigheim Ouest (ASPA)
(module 4)

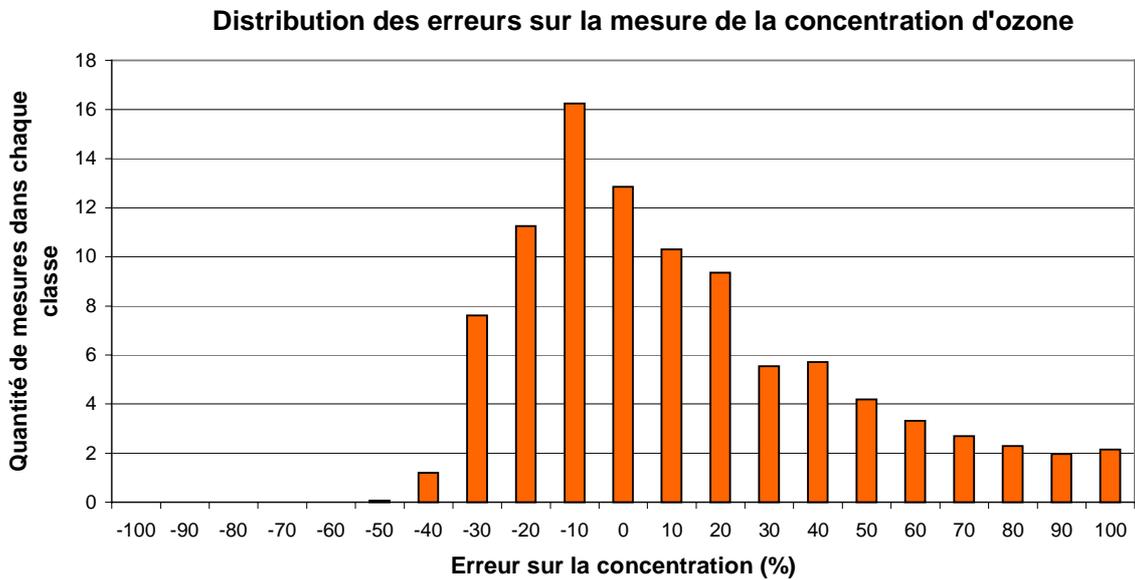


Figure 11 : Schiltigheim Ouest (ASPA)
(module 4)

Les figures ci-dessus correspondent aux deux premières périodes d'installation de ce module sur ce site, calibré par MiCS pour la première période et à l'INERIS pour la

seconde. Sur les deux périodes, les variations du capteur suivent bien celles de l'analyseur avec 90 % des valeurs comprises dans les 30 % d'erreurs pour la 1^{ère} période contre 54 % pour la deuxième. Ceci provient d'une calibration à l'INERIS non optimisée ; en particulier, les valeurs extrêmes (hautes et basses) sont surestimées, ce qui traduit une « pente » de la fonction déterminée par la calibration inférieure à celle de la réponse vraie du capteur. Les calibrations ultérieures ont données de meilleurs résultats. Néanmoins, on observe que le comportement dynamique du microcapteur est toujours bon.

4.2 AIR NORMAND

4.2.1 Le Phare d'Ailly

La station, de type observatoire, est constituée d'un abri indépendant installé dans l'enceinte du Phare d'Ailly situé au niveau d'une zone rurale littorale protégée à 80 m d'altitude. La circulation automobile à proximité est quasi nulle. La zone industrielle de Dieppe est située à 8 km à l'Est. La densité de population est inférieure à 100 hab/km² (en 1990). La station mesure l'ozone et les particules. L'objectif de la station est le suivi de la pollution transfrontalière en relation avec des réseaux de mesure anglais et elle participe également à l'alerte ozone sur la Seine Maritime.

Les figures ci-dessous correspondent à la dernière période d'installation du module 42 sur ce site. 78 % des valeurs sont comprises dans la marges d'erreur des 30%. Pour cette période, le capteur avait été calibré le 29/07/2002 à l'INERIS ; pour la 1^{ère} période d'utilisation de ce capteur (calibration réalisée par MiCS), 72 % des valeurs étaient comprises dans cet intervalle.

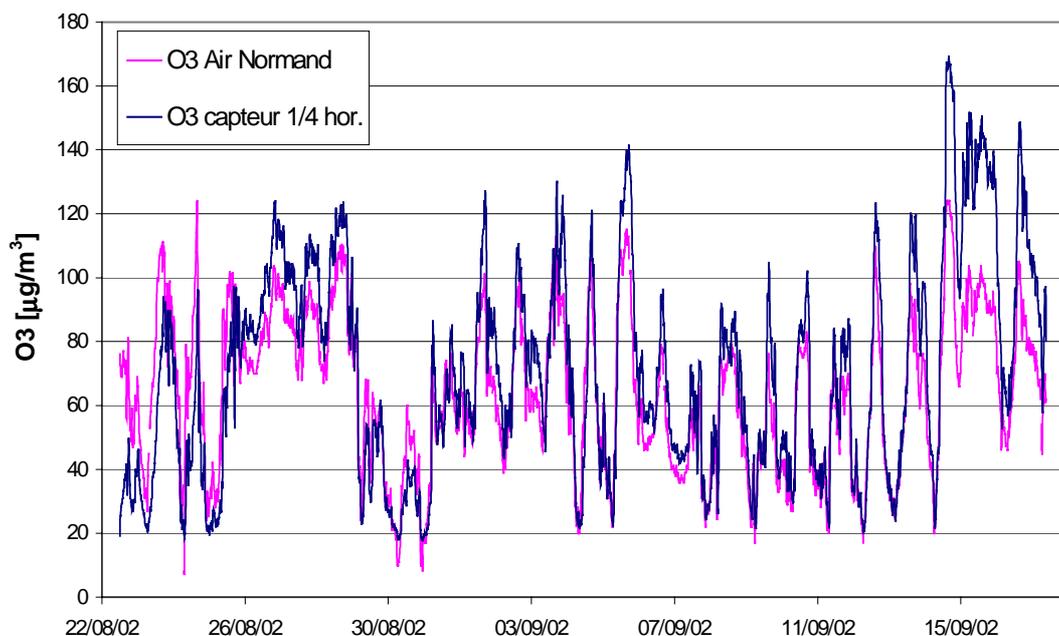
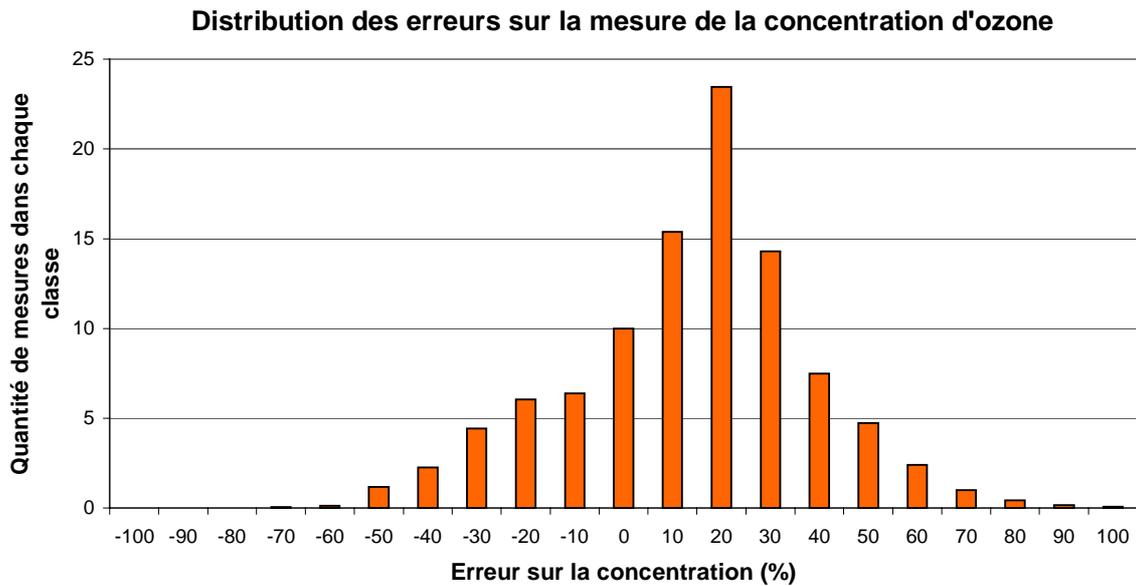
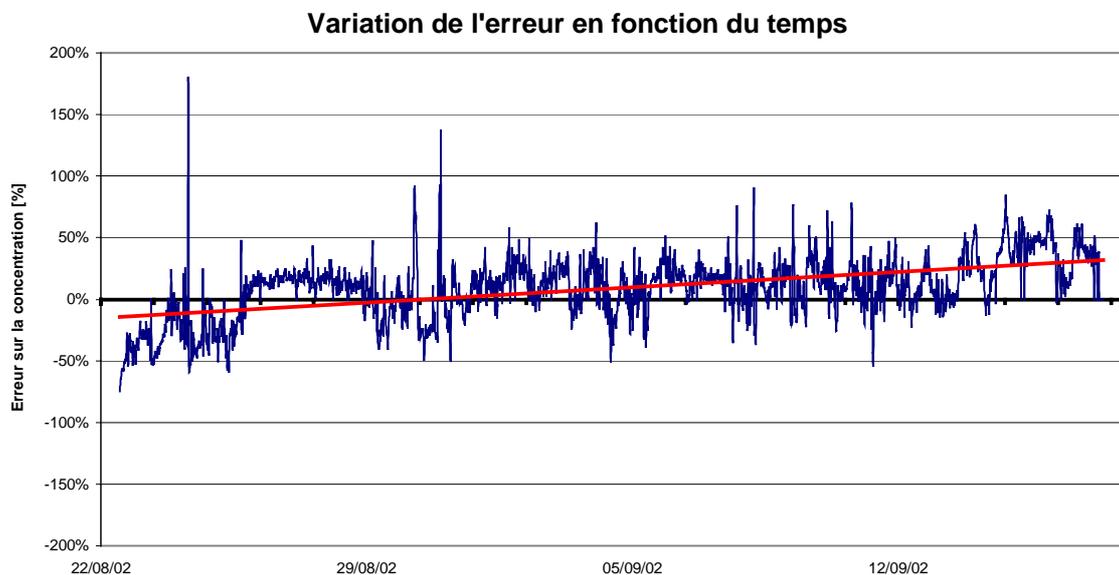


Figure 12 : Site du Phare d'Ailly (Air Normand)
(module 42)



*Figure 13 : Site du Phare d'Ailly (Air Normand)
(module 42)*

Sur la Figure 14, on constate que l'erreur sur la concentration change de signe, en ayant des valeurs plus homogènes en deuxième partie de période, ce qui indique une tendance à la dérive des caractéristiques du capteur.

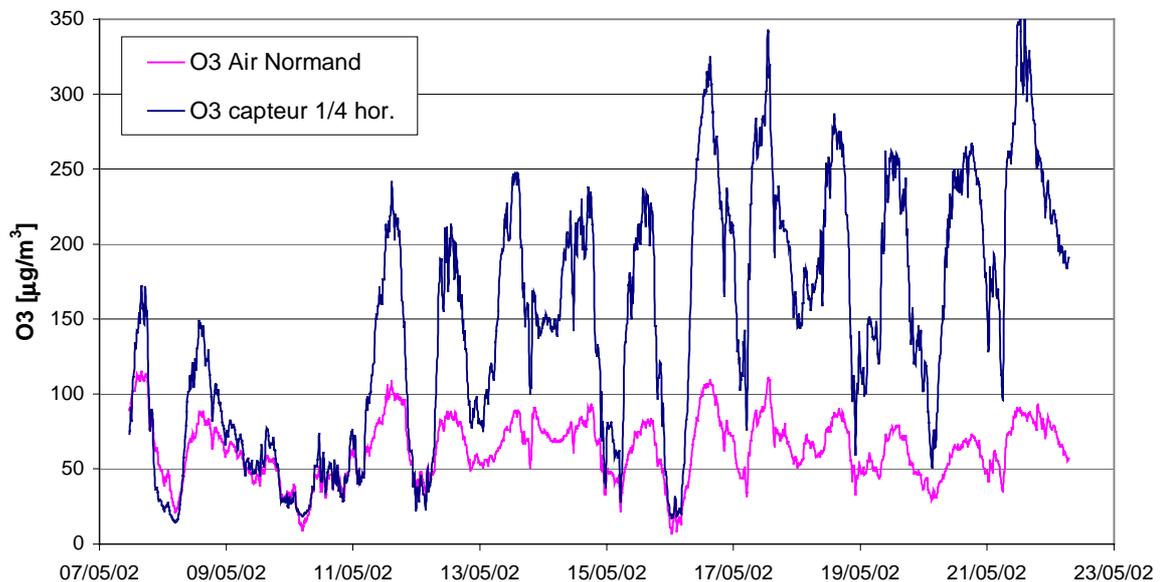


*Figure 14 : Site du Phare d'Ailly (Air Normand)
(module 42)*

4.2.2 La Forêt de Brotonne

Cette station, de type rural à 115 m d'altitude, est située dans la forêt de Brotonne, près de la maison forestière. La densité de population y est de 50 hab/km² (en 1990). On y effectue également des mesures de NO, NO₂ et O₃. Les industries notables les plus proches (entre 12 et 40 km) sont Mobil, Esso, Total, Lafarge et EDF.

La Figure 15 correspond à la première période d'installation sur ce site, de ce capteur calibré par MiCS. Le signal du capteur se situe nettement au-dessus de celui de l'analyseur. Pour cette période, le capteur du module 19 était neuf, la calibration a donc été effectuée alors que le capteur n'avait pas atteint sa sensibilité maximale. Sur ce genre de cas, nous avons effectué un traitement des données a posteriori, ou « best fit » (voir en 3.6).



*Figure 15 : Site de Brotonne (Air Normand)
(module 19)*

Le post-traitement des données (Figure 16) permet d'obtenir un meilleur accord entre les données du capteur et celles de l'analyseur, sauf en tout début de période et pour certaines des valeurs les plus extrêmes, notamment les plus basses. Une autre fonction que celle utilisée ici (un polynôme) devrait être recherché, mais en ne considérant que les dix derniers jours de la période. Ceci n'a pas été effectué faute de temps.

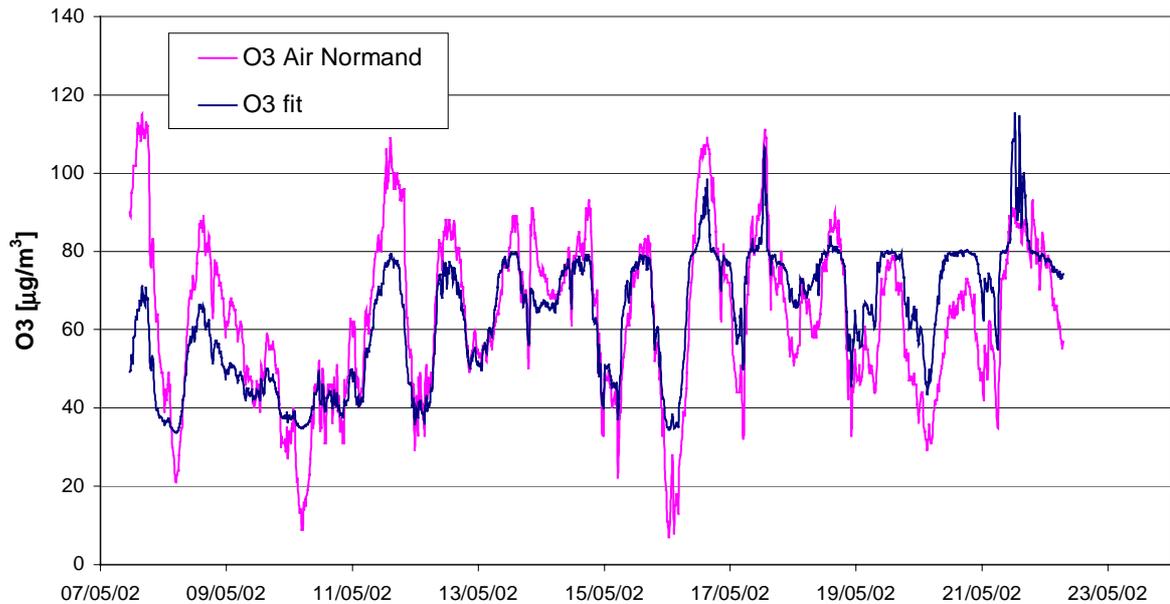


Figure 16 : Brotonne - concentrations en ozone du microcapteur recalculées par « best-fit » (module 19)

La Figure 17 représente l'évolution de la résistance du microcapteur 19 en fonction de la concentration d'ozone, pour chacune des 4 périodes d'installation de ce microcapteur sur ce site, avec une recalibration entre chaque période. On remarque que la résistance varie linéairement pour les 2 dernières calibrations et avec les mêmes valeurs, ce qui nous montre l'intérêt du vieillissement du microcapteur pour une bonne stabilisation de la résistance, et donc de la mesure d'ozone.

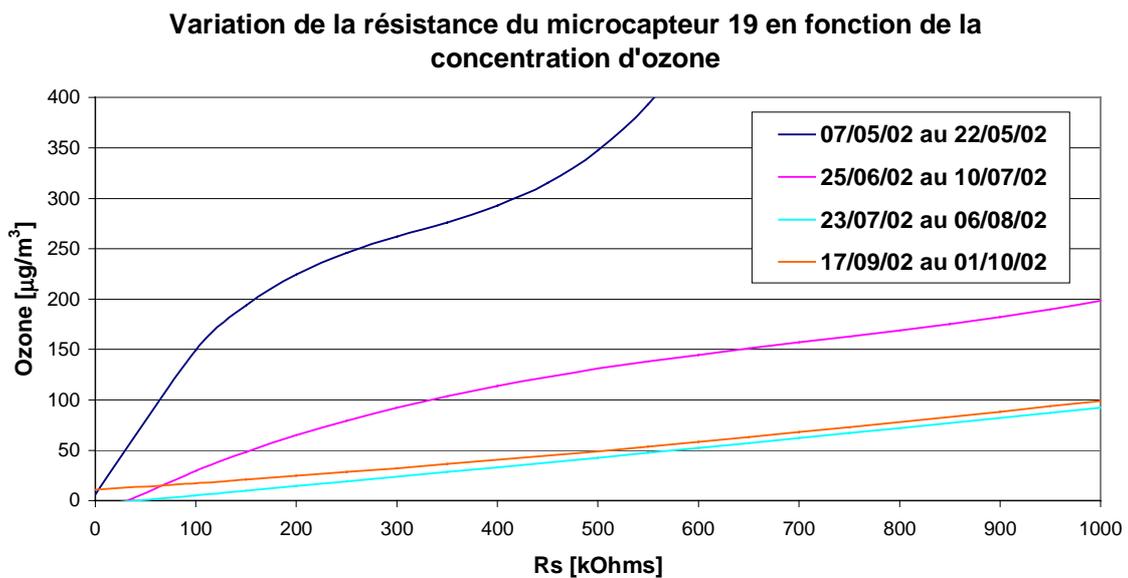
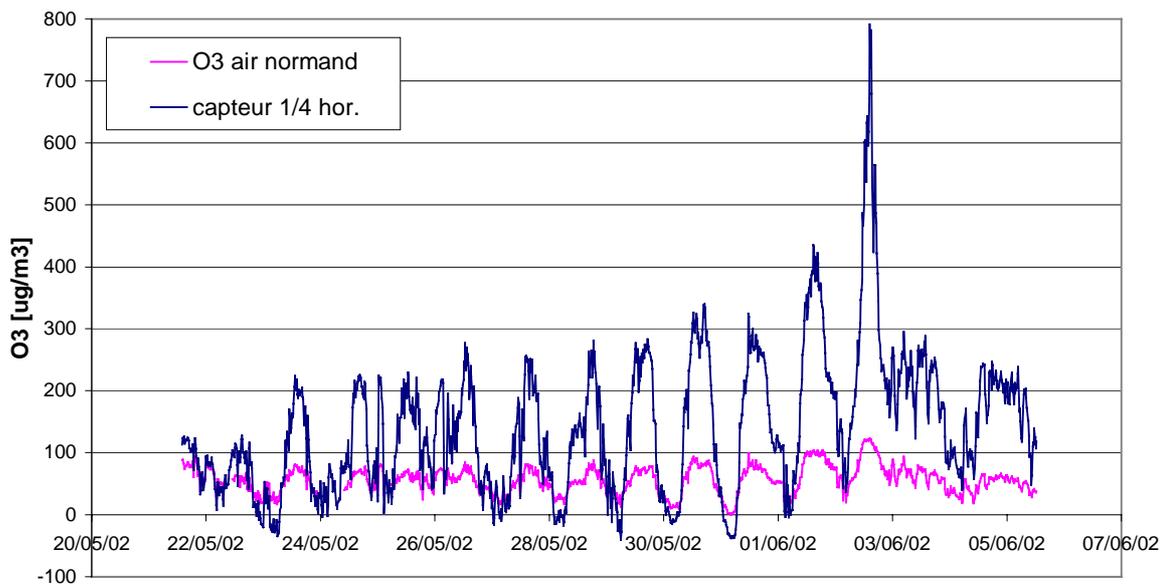


Figure 17 : Site de Brotonne (Air Normand) : module#19

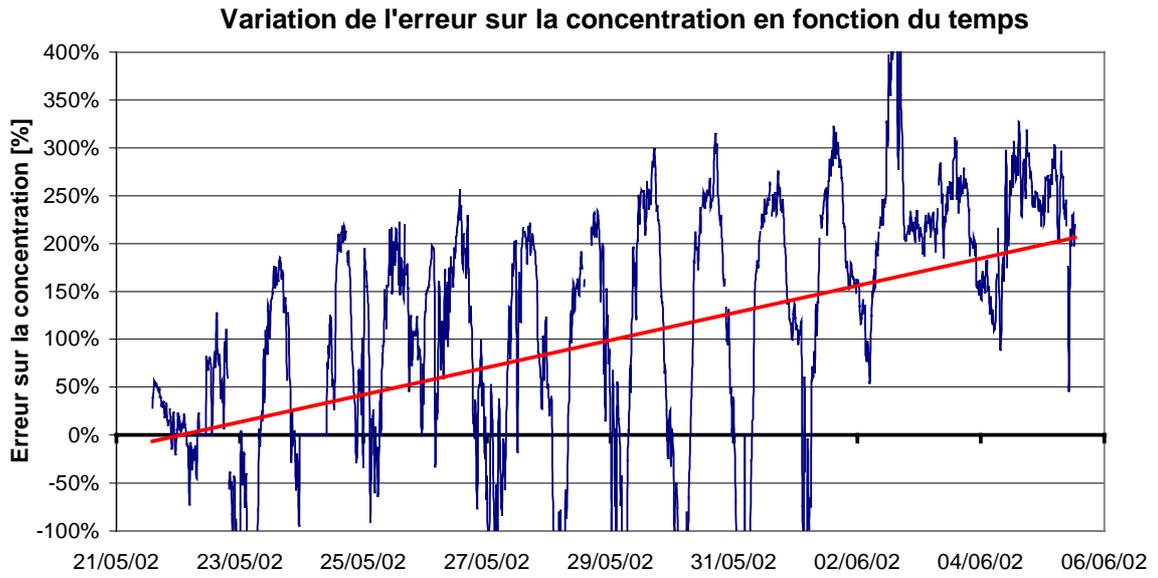
4.2.3 Notre Dame de Gravenchon

Cette station est de type industriel. Elle est très proche des raffineries et autres usines chimiques de la zone industrielle de Notre Dame de Gravenchon. La première torchère est à moins de 500 m. De plus, il y a une station service juste en face de la station. La densité de population est de 1900 hab/km² (en 1990). L'altitude y est de 20 m. Des mesures de NO, NO₂, SO₂ et O₃ sont réalisées dans cette station.

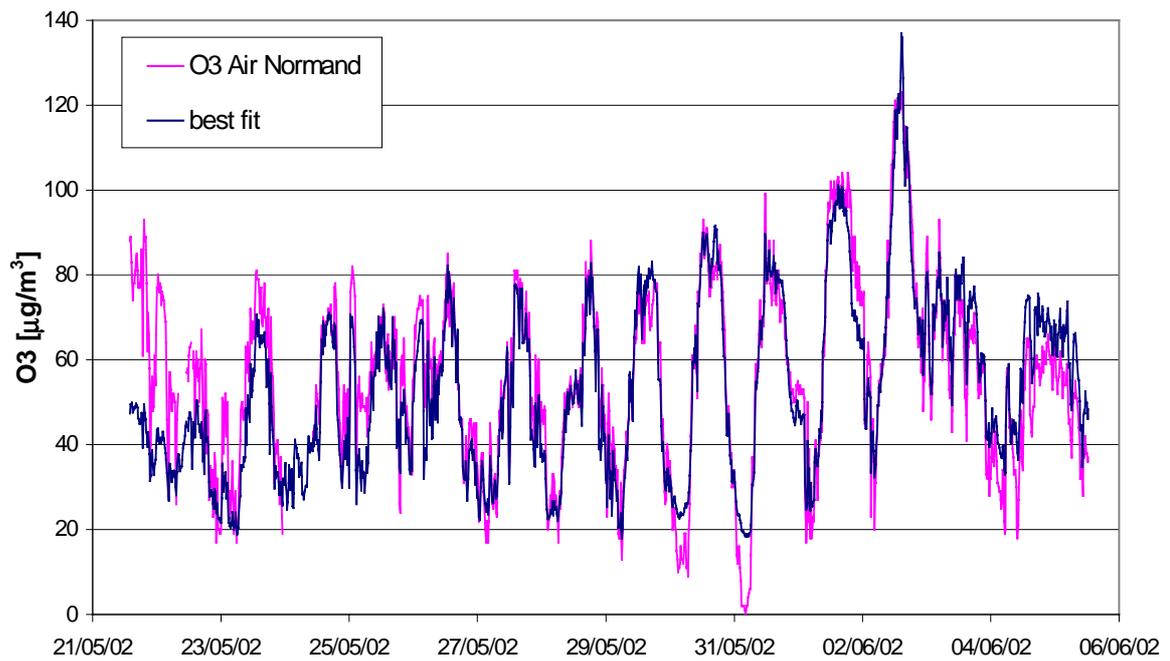
Les figures ci-dessous correspondent à la première période d'installation du module 17 sur ce site. Les valeurs du capteur sont nettement supérieures à celles de l'analyseur sur la Figure 18 ; après un « best-fit » les valeurs se calent sur l'analyseur avec 72,9 % des valeurs comprises dans les 30 % d'erreurs. L'erreur sur la concentration augmente beaucoup avec le temps, ce qui est caractéristique de la dérive du capteur au cours de ses premiers jours de fonctionnement. Comme pour le module 19 à Brotonne, le « best-fit » ajuste mieux les valeurs après les premiers jours.



*Figure 18 : Site de Notre Dame de Gravenchon (Air Normand)
(module 17)*



*Figure 19 : Site de Notre Dame de Gravenchon (Air Normand)
(module 17)*



*Figure 20 : Site de Notre Dame de Gravenchon (Air Normand)
(module 17)*

4.2.4 Saint Romain de Colbosc

La station de Saint Romain de Colbosc est située dans une rue piétonne et répertoriée comme périurbaine. L'altitude y est de 117 m et la densité de population de 307 hab/km² (en 1990).

Outre l'ozone, le SO₂ est également mesuré. Dans un rayon de 9 à 16 km, on trouve des industries telles que Elf, Total, Mobil, EDF.

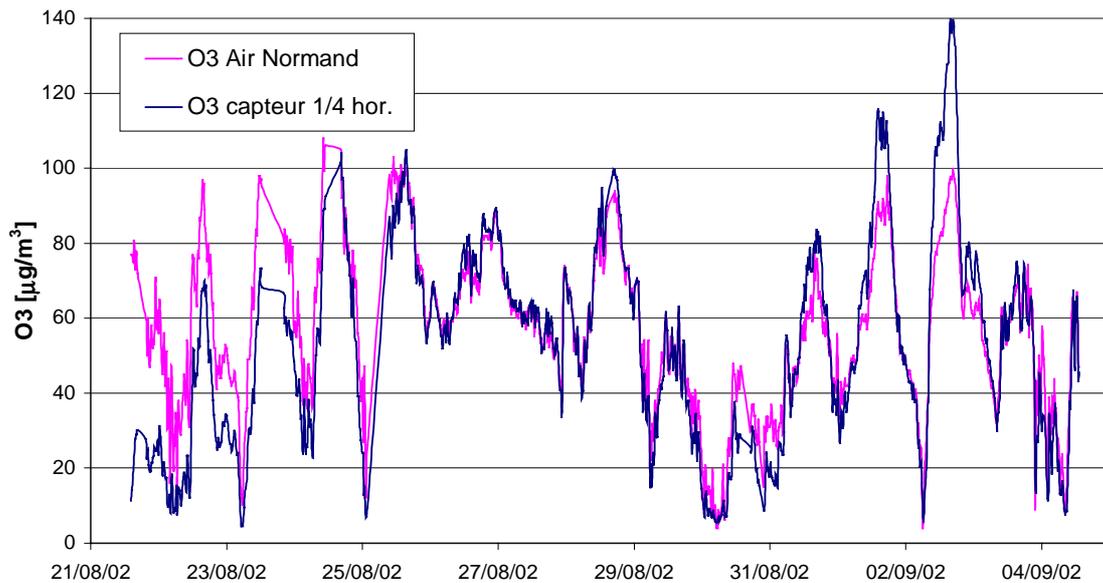
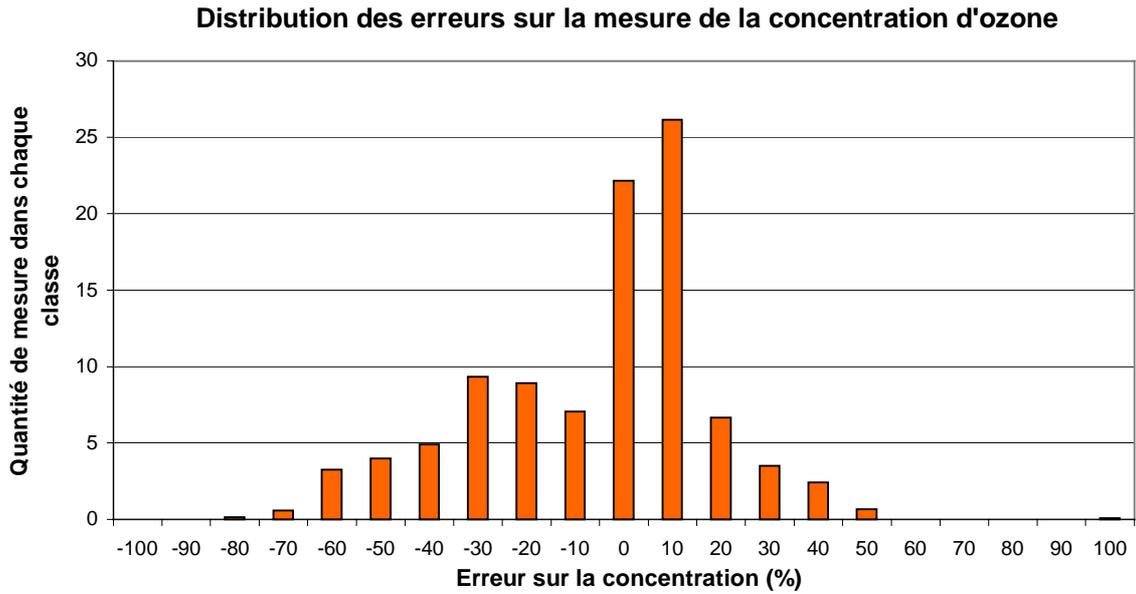


Figure 21 : Site de Saint Romain de Colbosc (Air Normand)

(module 14)

La Figure 21 correspond à la dernière période d'installation de ce module, calibré le 29/07/2002 à l'INERIS. 83 % des valeurs sont comprises dans les 30 % d'erreur (voir Figure 22).

La Figure 23 représente la résistance du capteur en fonction de la concentration en ozone pour chacune des trois périodes d'installation de ce microcapteur sur ce site. On remarque que la résistance varie linéairement avec la concentration d'ozone à partir de la 3^{ème} période d'installation du capteur. Le capteur est alors bien stabilisé.



*Figure 22 : Site de Saint Romain de Colbosc (Air Normand)
(module 14)*

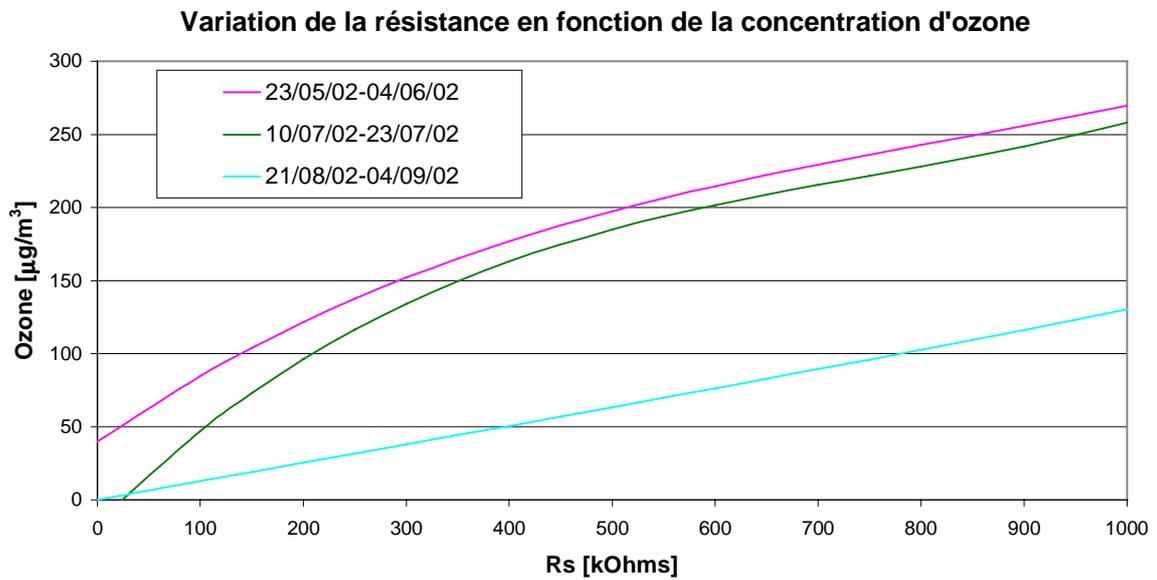


Figure 23 : Site de Saint Romain de Colbosc (Air Normand) : module 14

4.3 AIR LANGUEDOC ROUSSILLON : LATTES

La station de Lattes est de type périurbain, située à mi-chemin entre Montpellier et Palavas dans un quartier résidentiel. Air Languedoc Roussillon nous l’a indiquée parce qu’elle connaît des variations d’ozone très rapides.

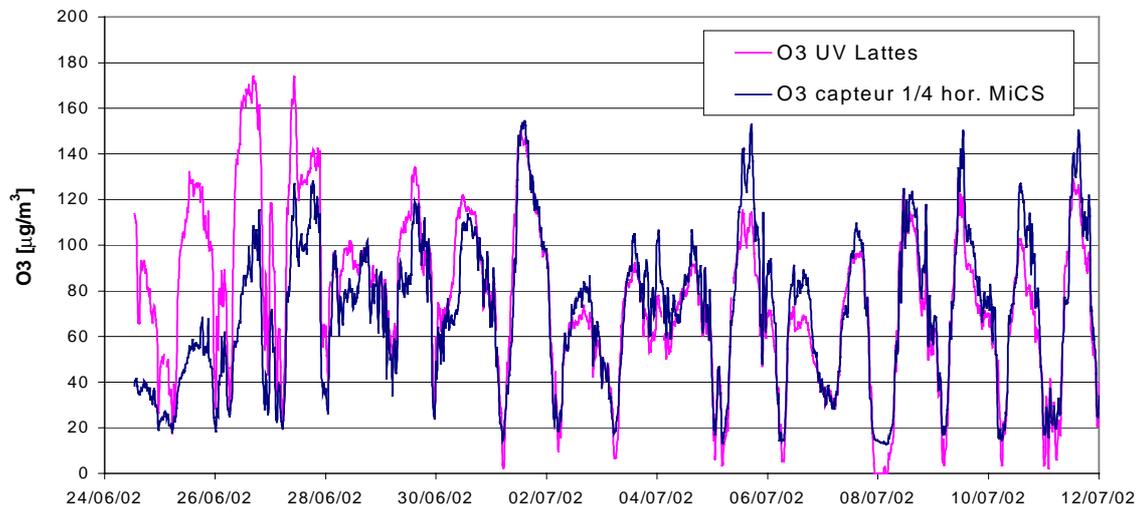


Figure 24 : Site de Lattes (Air Languedoc Roussillon)

(module 18)

La Figure 24 correspond à la 1^{ère} période d’installation de ce module sur ce site. On remarque qu’au cours des quatre premiers jours, les valeurs du capteur sont nettement inférieures puis se recalent bien par la suite. Il s’agit ici également de la dérive due au premier vieillissement du capteur (période de conditionnement ou recuit), lors de ses premières expositions à l’ozone. On constate également que le microcapteur suit bien les montées très rapides de la concentration en ozone, par exemple celles du 1^{er} et du 5 juillet (les dates indiquées le sont à 0 H TU).

La Figure 25 (page suivante) correspond à la 1^{ère} période d’installation du module 26 sur ce site.

Effet de la compensation en température : on remarque que lorsque le coefficient de température K vaut 0,01, les valeurs du capteur sont inférieures à celles de l’analyseur sur la première semaine, puis supérieures sur tout le reste de la période, alors que si $K = 0,2$ (valeur la plus commune sur ces capteurs), les valeurs du microcapteur sont supérieures sur toute la période. Ce comportement provient là encore, d’un recuit du capteur insuffisant. On ne peut dans ce cas, en faisant varier uniquement le coefficient de température, ajuster les valeurs du capteur sur celles de l’analyseur ; il faudrait pour cela recalculer les coefficients de calibration et faire un « best-fit ».

Remarque : Le coefficient de température K est à optimiser au cours de la calibration ; néanmoins, lorsqu’il a pu être déterminé pour chaque capteur, il n’a ensuite pas varié d’une période sur l’autre.

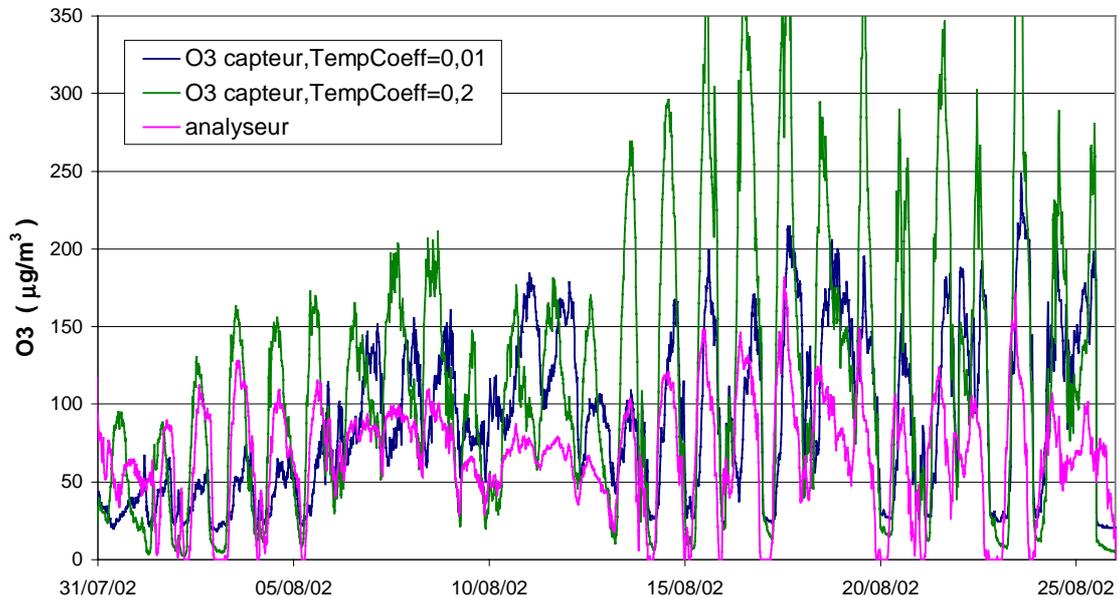
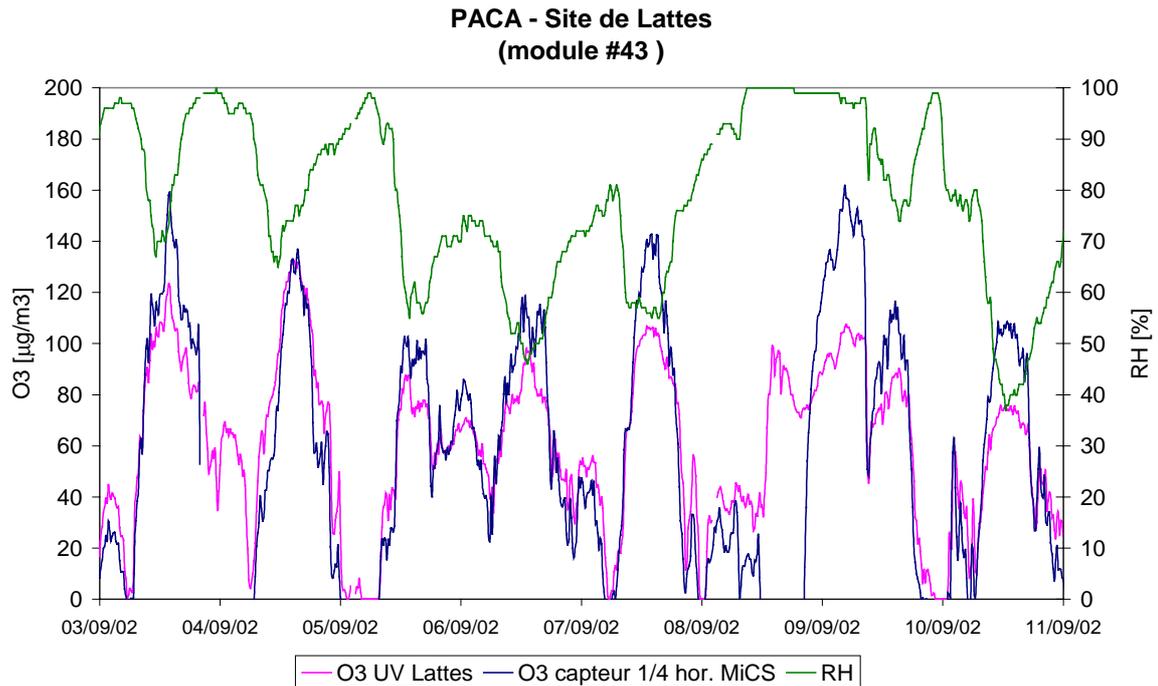


Figure 25 : Site de Lattes (Air Languedoc Roussillon) : module #26

Influence d’une forte humidité : la Figure 26 correspond à la première moitié de la dernière période d’installation de ce module sur ce site. On remarque que lorsque le taux d’humidité relative atteint 100% le 8 septembre, la concentration d’ozone indiquée par le microcapteur est alors très faible voire nulle. Il est possible que de l’eau se soit condensée sur la membrane protégeant le capteur, empêchant l’ozone de diffuser à travers celle-ci. De plus, en fin de période et sur les 15 jours suivants (non représentés ici), la valeur de concentration indiquée par le micro-capteur est surestimée -pour les valeurs les plus élevées principalement- par rapport à l’analyseur.



*Figure 26 : Site de Lattes (Air Languedoc Roussillon)
(module 43)*

4.4 QUALIT'AIR : CAGNES

Cette station est située à Cagnes sur Mer, entre la RN7 et l'autoroute, d'où la qualification de site urbain particulièrement intéressant au vu des fortes chaleurs en été dans la région.

Les figures ci-dessous correspondent à la 1^{ère} période d'installation du module 10 sur le site ; les valeurs sont nettement inférieures à celles de l'analyseur ; après « un best fit », les valeurs se recalent bien sur celles de l'analyseur à l'exception du dernier pic ; sur toute la période 72 % des valeurs sont comprises dans les 30 % d'erreur. Sans prendre en compte les valeurs des deux premiers jours correspondant au préchauffage du microcapteur, 75 % des valeurs sont comprises dans les 30 % d'erreur.

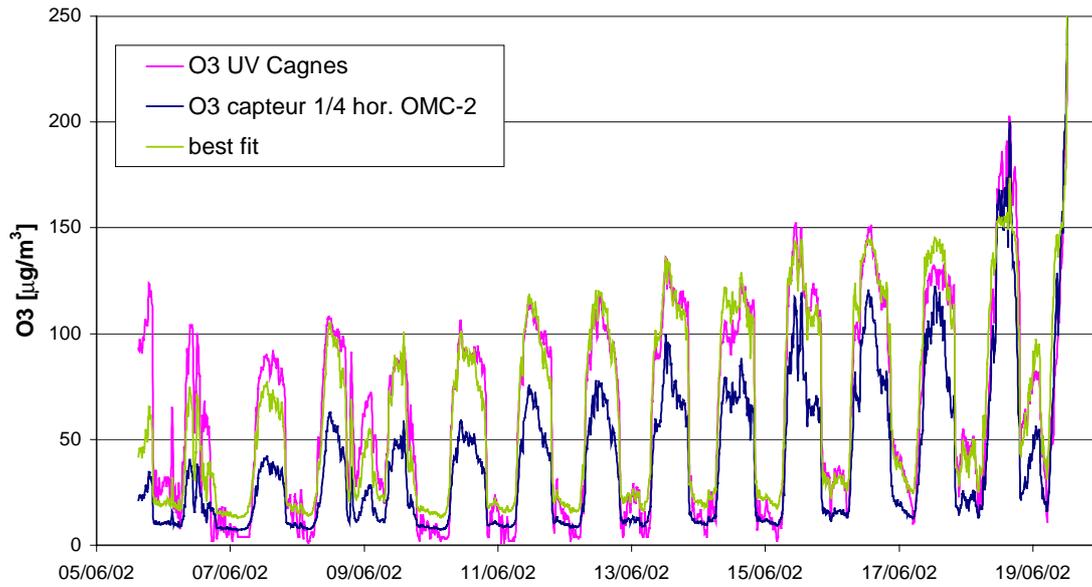


Figure 27 : Site de Cagnes (Qualit'Air)
(module 10)

Distribution des erreurs sur la mesure de la concentration d'ozone

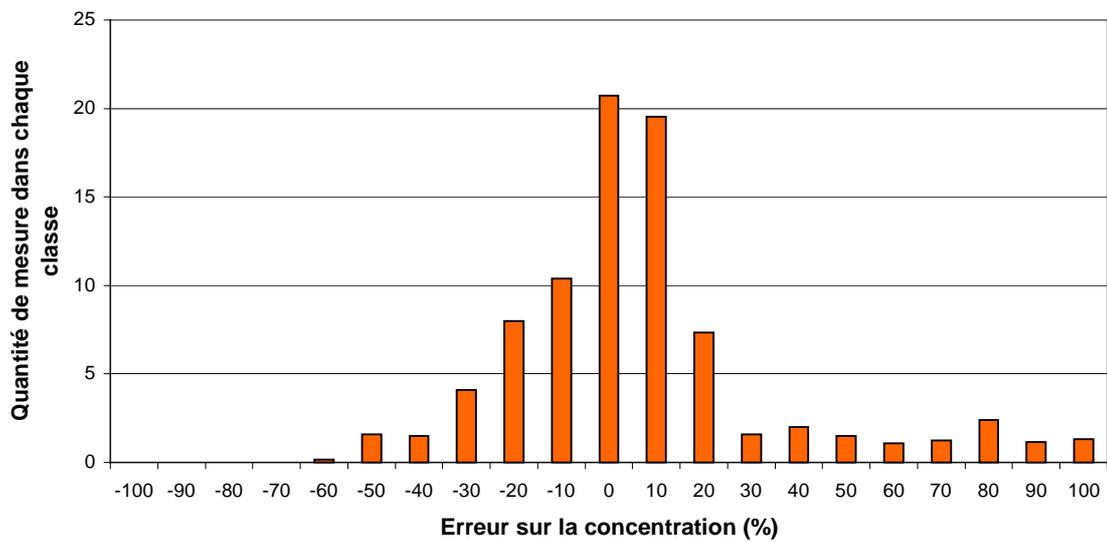


Figure 28 : Site de Cagnes (Qualit'Air)
(module 10)

La Figure 29 correspond à la 1^{ère} période d'installation du module 43 sur site. Après ajustement du coefficient de température à 0,22, les valeurs du microcapteur sont toujours supérieures à celles de l'analyseur sur les pics. On remarque le 27/06 et le 28/06 deux pics intenses et brefs sur l'analyseur que le microcapteur ne « détecte » pas. Compte-tenu de l'allure de ces pics, on peut se demander s'il s'agit bien d'ozone, ou s'il n'y a pas plutôt eu un problème sur l'analyseur (dysfonctionnement, interférent non détecté par le microcapteur ?). Ce phénomène a également été rencontré sur le site de Rognac le 02/06 (voir pages 36-37). En revanche après ces deux jours, les données du microcapteur sont nettement surestimées par rapport à celles de l'analyseur pour les concentrations élevées, de l'ordre de 50 %. Il s'agit probablement là encore d'une calibration réalisée alors que le capteur n'était pas stabilisé.

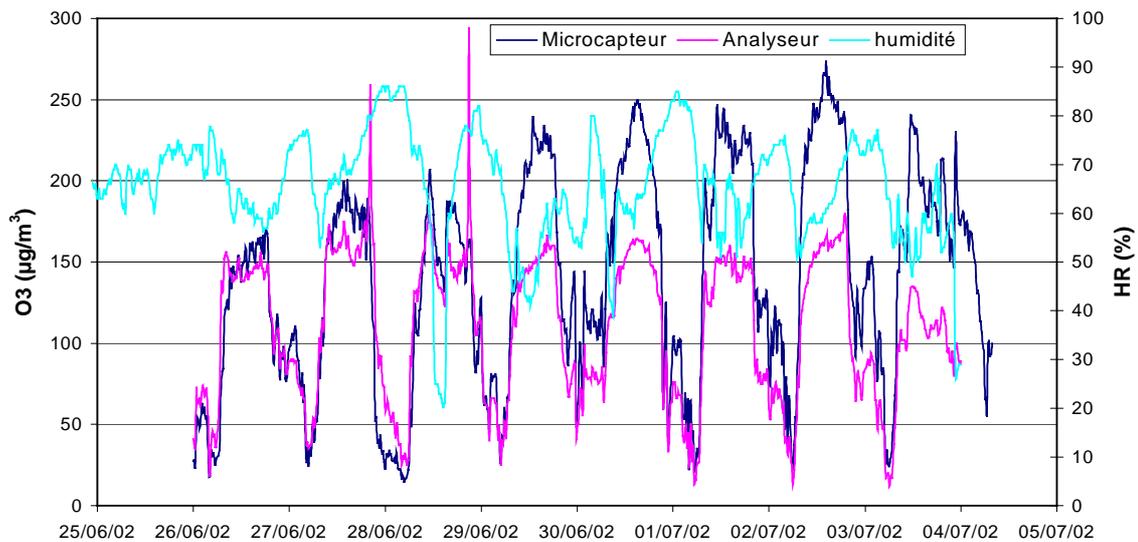
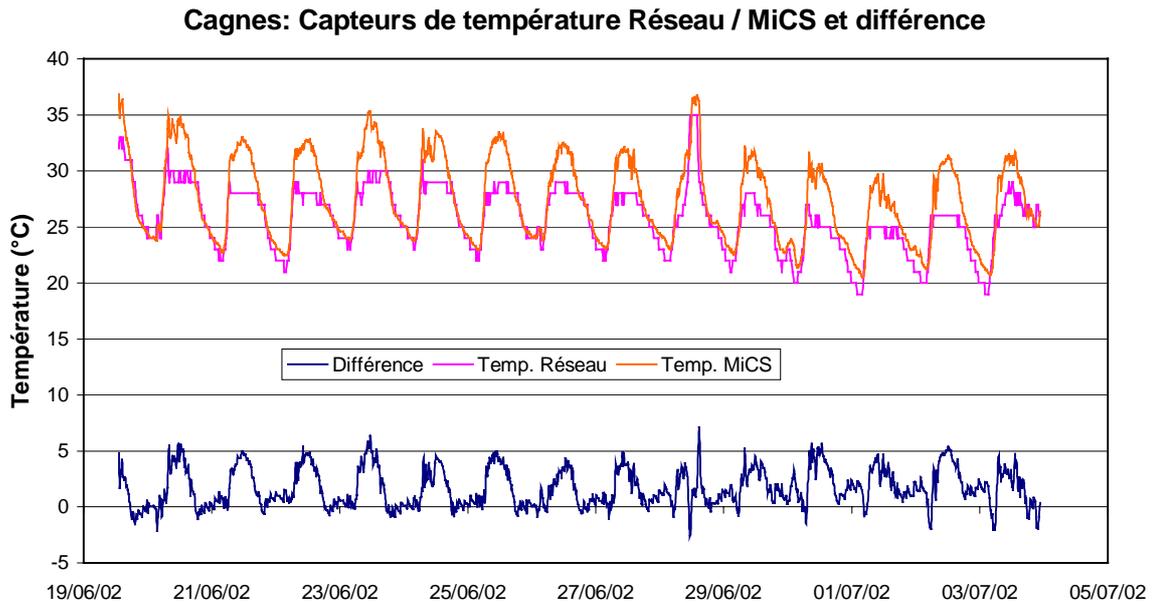


Figure 29 : Site de Cagnes (Qualit'Air)
(module 43)

Effet de la mesure de température : la Figure 30 représente les variations de température du boîtier qui supporte le module 43 (courbe orange), de la station météo (courbe rose) et la différence entre les deux (courbe bleue) au cours de la 1^{ère} période d'installation du microcapteur. On remarque que les températures indiquées par le boîtier microcapteur sont environ supérieures de 5 °C sur les pics, à celles indiquées par la station. Cette différence pourrait être due, soit au préchauffage du microcapteur qui est nécessaire pour une bonne stabilisation mais qui pourrait influencer le capteur de température situé sur le boîtier, soit à une mauvaise lecture du capteur de température pour les valeurs élevées.

Ce point sera à approfondir afin de déceler un impact éventuel sur les valeurs compensées en température.



*Figure 30 : Site de cagnes (Qualit’Air)
(module 43)*

4.5 AIRMARAIX : PLAN D’AUPS

Cette station située tout près de la montagne « la Sainte Baume » est de type rurale d’altitude. L’emplacement de cette station permet de déterminer l’impact des zones industrielles et urbaines à longue distance car il y a une faible consommation de l’ozone au niveau local. Les polluants mesurés sont le SO₂ (masses d’air pollué venant de la centrale de Gardanne par vent de Nord Ouest modéré et quelques fois des masses d’air pollué issues de Fos-Berre), l’O₃ (influence des pôles urbains et industriels en régime de brise) et le NO, NO₂ et NO_x (importation de masses d’air pollué issues de Fos-Berre).

Les figures ci-dessous représentent la première période d’installation du module 23, calibré par MiCS, sur site calibré. Là encore, on remarque que les valeurs données par le microcapteur sont assez bien corrélées à celles de l’analyseur en début de période mais divergent fortement ensuite, ce qui traduit la dérive du capteur ; et donc la calibration initiale n’est plus adaptée à la fin de la période. Sur toute cette période 69 % des valeurs sont comprises dans les 30 % d’erreur. Nous avons eu plusieurs problèmes de fonctionnement sur cette station, en partie peut-être à cause des basses températures atteintes la nuit en mai-juin, d’autre part à cause de coupures de courant, le capteur ne redémarrant pas toujours, enfin les fichiers n’ont pas toujours pu être téléchargés correctement : nous avons également eu quelques soucis avec l’installation du logiciel. Au total, cette station, une des plus reculées, est une de celles pour lesquelles nous avons eu le moins de données exploitables....

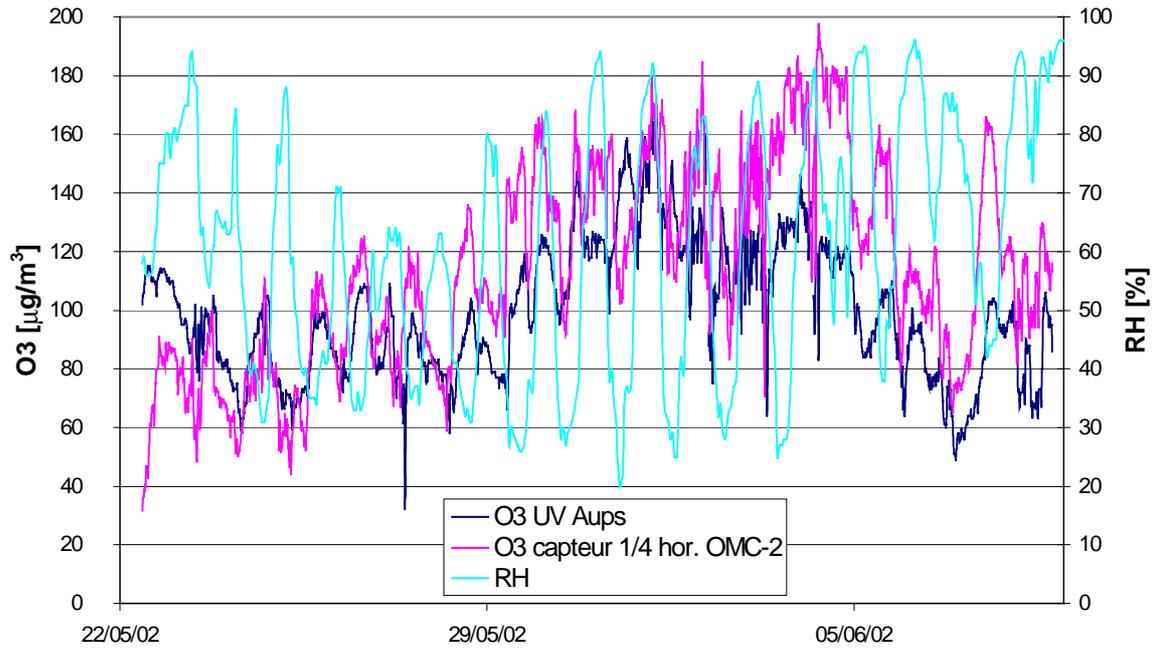


Figure 31 : Site du Plan d' Aups (Airmaraix)
(module 23)

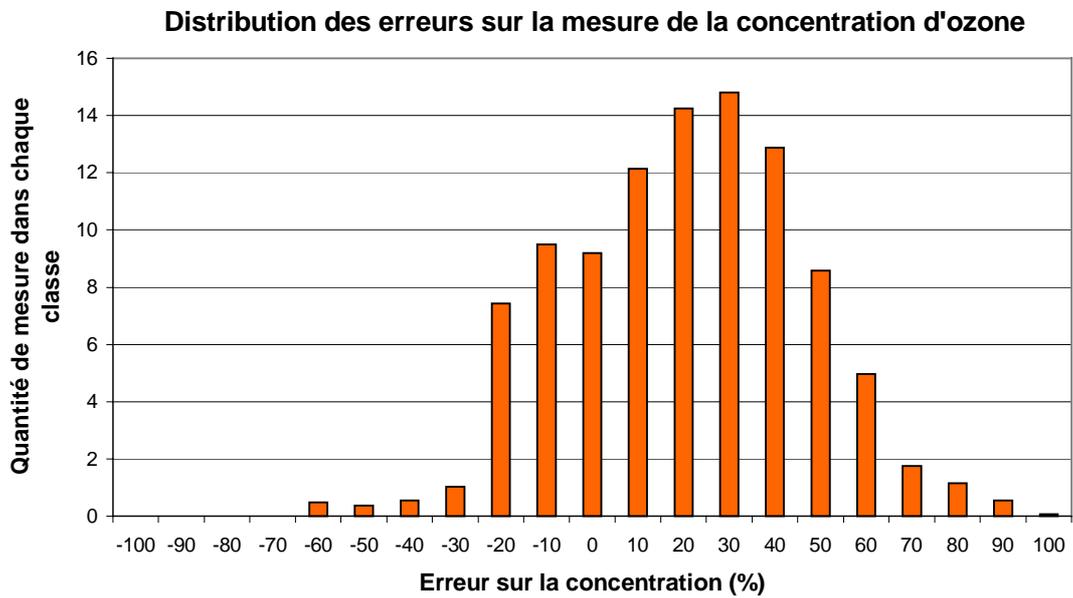


Figure 32 : Site du Plan d' Aups (Airmaraix)
(module 23)

4.6 AIRFOBEP : ROGNAC LES BARJAQUETS

Situé au Nord Est de l'étang de Berre, ce site se trouve sous forte influence industrielle, notamment en été lorsque les brises de mer le placent sous les rejets du complexe de Berre l'Etang (pétrochimie). Cette station est équipée d'analyseurs permettant la mesure du SO₂, de l'O₃, des NOx, des hydrocarbures non méthaniques et des particules en suspensions.

Les figures ci-dessous correspondent à la première période d'installation du module 13 sur site. Sur toute la période, 65 % des valeurs sont comprises dans la marge des 30 % d'erreur. C'est une des rares fois où les concentrations indiquées par le microcapteur ont pu être sous-estimées !

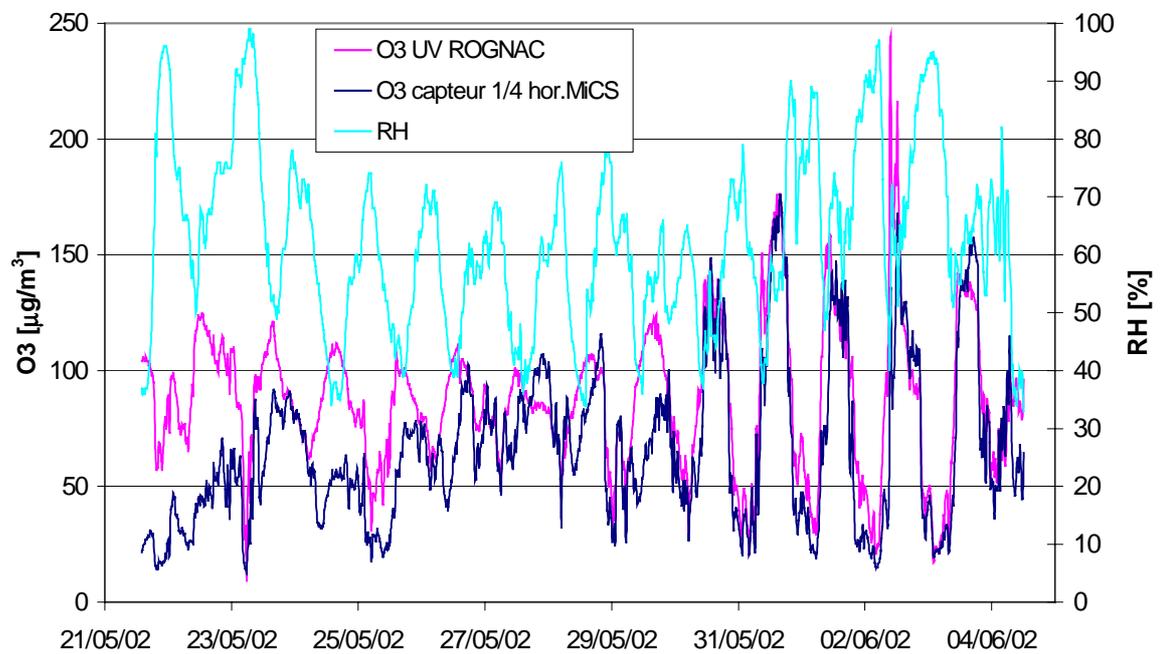


Figure 33 : Site de ROGNAC (Airfobep)

(module 13)

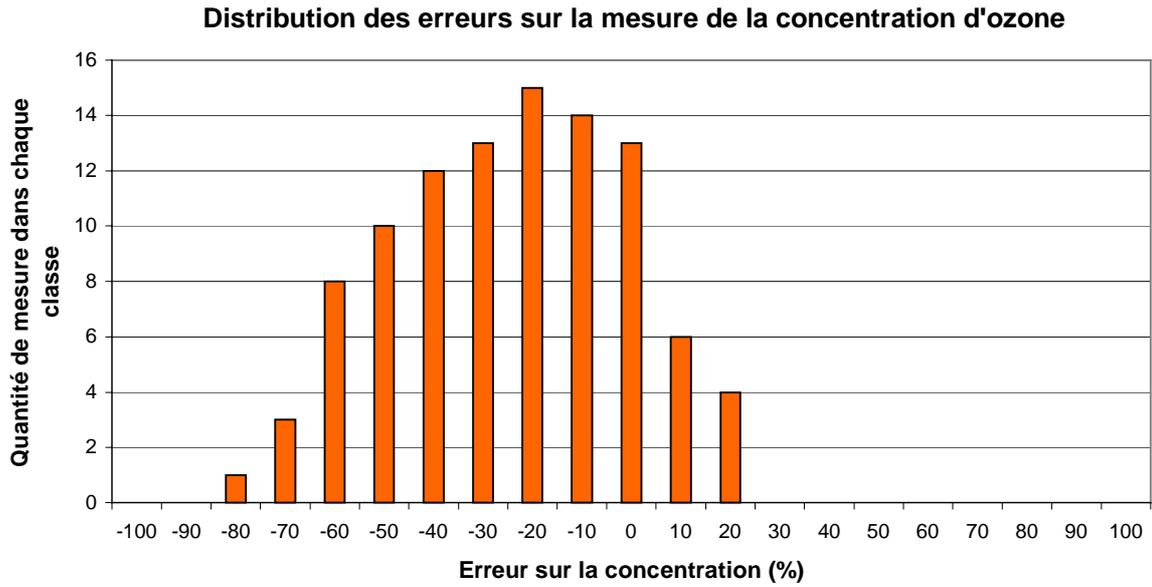


Figure 34 : Site de ROGNAC (Airfobep)
(module 13)

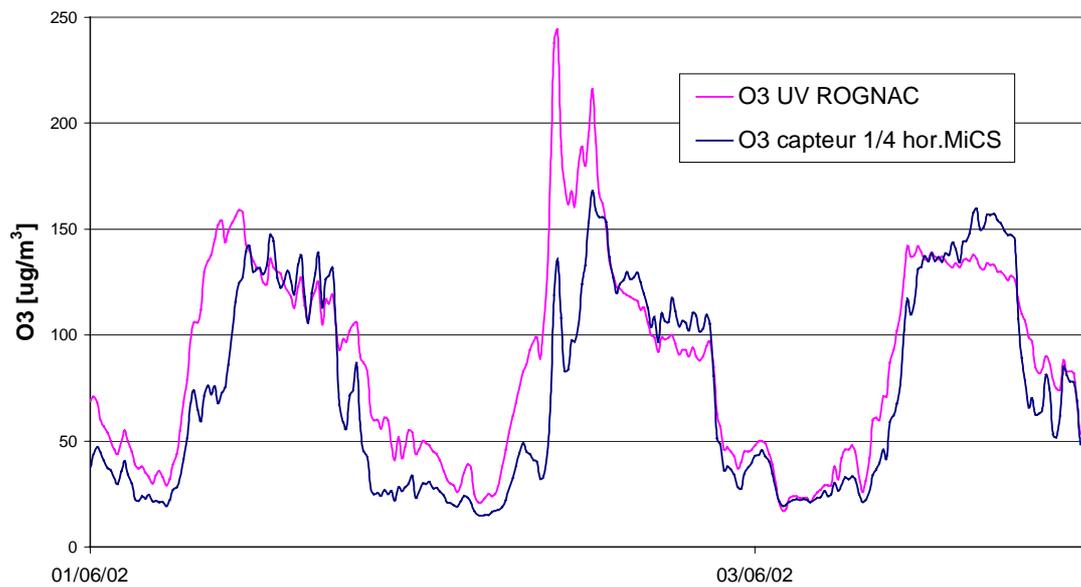


Figure 35 : Site de ROGNAC (Airfobep)
(module 13)

On remarque sur la *Figure 35* le 02/06/2002, un pic d'ozone sur l'analyseur qui n'apparaît pas sur le capteur ; il s'agit d'un pic intense et bref. Ce pic pourrait être dû à un composé interférent sur l'analyseur, ou bien il correspond à de l'ozone mais le capteur n'arrive pas à suivre une concentration aussi élevée. La montée rapide du 1^{er} juin également n'est pas bien suivie par le microcapteur. Ce phénomène ne s'est pas présenté sur les autres sites où généralement, les concentrations indiquées par le microcapteur sont égales ou supérieures à celles de l'analyseur.

4.7 ATMO AUVERGNE

4.7.1 Le sommet du Puy de Dôme.

Ce site culmine à 1465 m d'altitude, à 10 km de Clermont-Ferrand et surplombe l'agglomération clermontoise. C'est le plus élevé des anciens volcans de la chaîne des Dômes. Le microcapteur a été installé sur un bâtiment de l'Observatoire de Physique du Globe (1460 m d'altitude), sur une canne repliable munie déjà de plusieurs autres appareils de mesures.

Dans un rayon de 1km, la densité de population est de 0 habitant au km²...donc très faible !

Ce site est donc classé rural et d'altitude. Les polluants mesurés sont NO, NO₂, O₃.

Les figures ci-dessous correspondent à la dernière période d'installation du module 37 sur ce site. Ici encore, la calibration n'est pas correcte : les valeurs données par le microcapteur suivent bien celles de l'analyseur, mais avec un décalage de - 60 ppbv. Après modification de l'offset, 99 % des valeurs sont comprises dans les 30 % d'erreur.

Sur cette station, comme à Aups, autre station d'altitude, nous avons eu des difficultés à récupérer des fichiers complets. En particulier le signal donné par le capteur tombait à zéro lorsque la température ambiante était inférieure à 7 °C, ce qui se produisait la nuit en début de campagne. Nous n'avons pu savoir s'il s'agissait d'un blocage de l'électronique d'émulation du capteur (l'ensemble du boîtier étant situé à l'extérieur) ou d'un autre problème, transmission des données, alimentation électrique ou autre dysfonctionnement de la station...

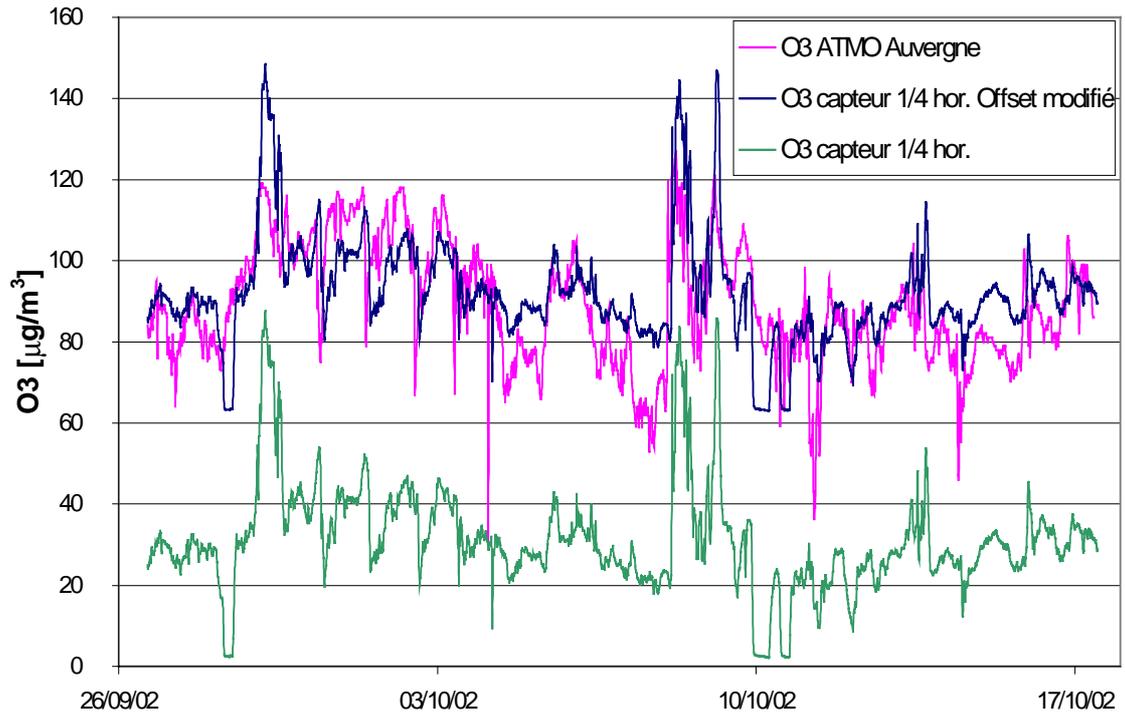


Figure 36 : Site du sommet du Puy de Dôme (ATMO Auvergne)

(module 37)

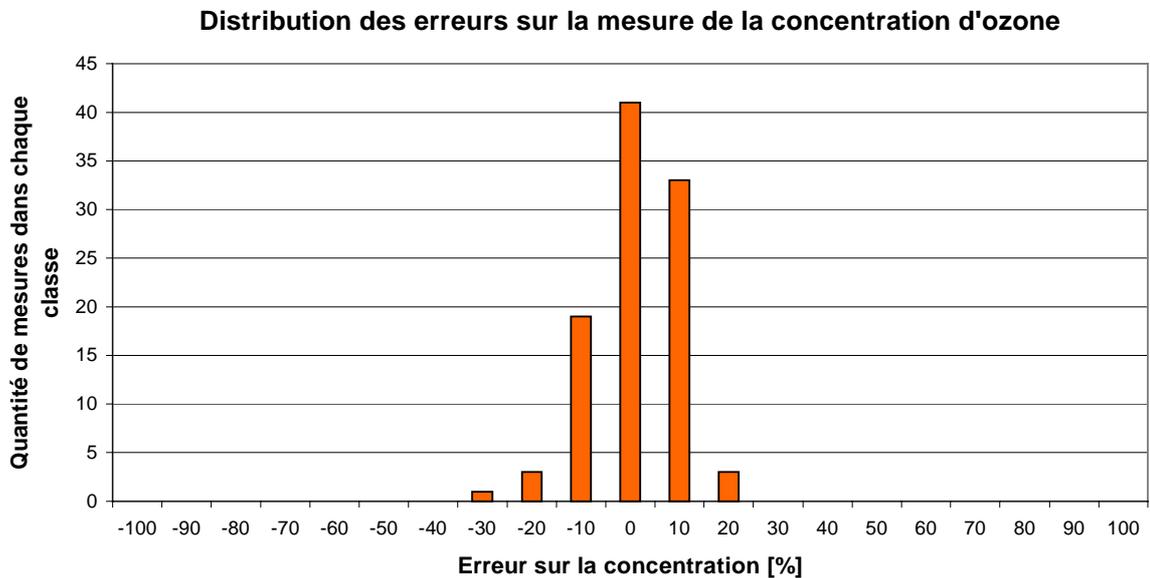


Figure 37 : Site du sommet du Puy de Dôme (ATMO Auvergne)

(module 37)

4.7.2 Centre Ville de Clermont Ferrand

Ce site situé en centre ville de Clermont Ferrand, à coté de la faculté de chirurgie dentaire, est de type urbain de proximité. L'altitude y est de 385 m et les polluants mesurés sont le CO, le NO, le NO₂, l'O₃, le SO₂ et les particules. La densité de la population dans un rayon de 1 km est de 11 540 habitants au km². De part les nombreuses réactions chimiques entre les NO_x, les COV et l'ozone, celui-ci est détruit et ne présentera pas les pics les plus importants au centre ville.

Les figures ci-dessous correspondent aux deux premières périodes d'installation de ce module sur ce site, séparées par une calibration réalisée à l'INERIS. Sur la 1^{ère} période les variations du capteur suivent bien celles de l'analyseur, et 70 % des valeurs sont mesurées à 30 % d'erreur. En revanche sur la seconde période, les concentrations indiquées par le capteur sont très nettement au-dessus de celles de l'analyseur. En faisant un « best-fit » ou en reprenant les coefficients de la calibration d'origine réalisée par MiCS, on arrive néanmoins à recalibrer ces valeurs sur celles de l'analyseur, avec 93 % des valeurs mesurées à 30 % d'erreur. On met en évidence, là encore, l'importance de la calibration, et en particulier le fait qu'elle doit être réalisée sur un capteur stabilisé, donc après au moins 24 heures de pré-chauffage.

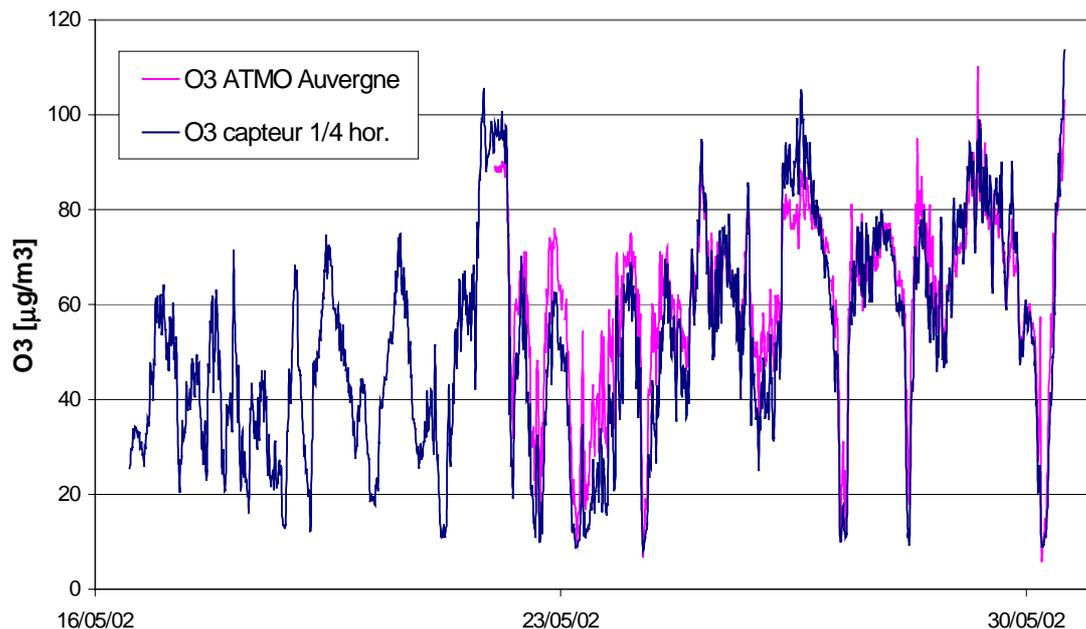


Figure 38 : Clermont Ferrand - Site du centre ville (ATMO Auvergne)

(module 25)

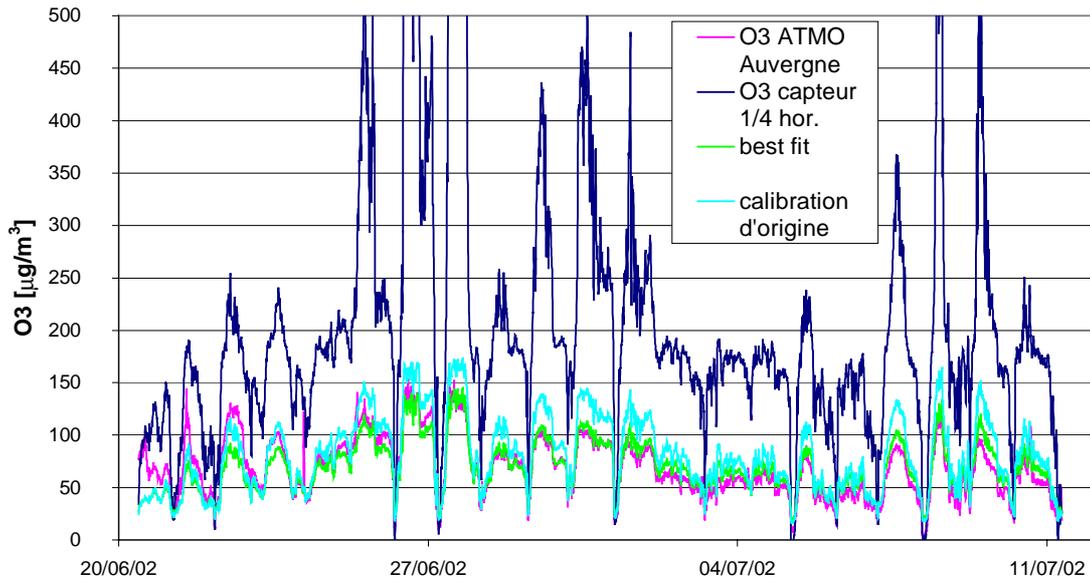


Figure 39 : Clermont Ferrand - Site du centre ville (ATMO Auvergne)
(module 25)

4.7.3 ROYAT

A 525 m d'altitude et situé à Royat, ville thermale à l'ouest de Clermont-Ferrand adossée au Puy de Dôme, ce troisième site est classé d'altitude et périurbain. En effet, la densité de population dans un rayon de 1 km est de 1430 habitants au km². Les polluants mesurés sur la station sont le NO, le NO₂, l'O₃ et le SO₂.

Les figures ci-dessous représentent la 1^{ère} installation de ce module calibré le 21/05/2002 par MiCS, sur ce site. On a ici un cas représentatif d'une bonne calibration, mais d'un coefficient de température inadapté. En effet, si on change celui-ci de 0,05 à 0,1, les valeurs indiquées par le microcapteur deviennent correctes (courbe bleue foncée). Alors, 76 % des valeurs sont comprises dans les 30 % d'erreurs.

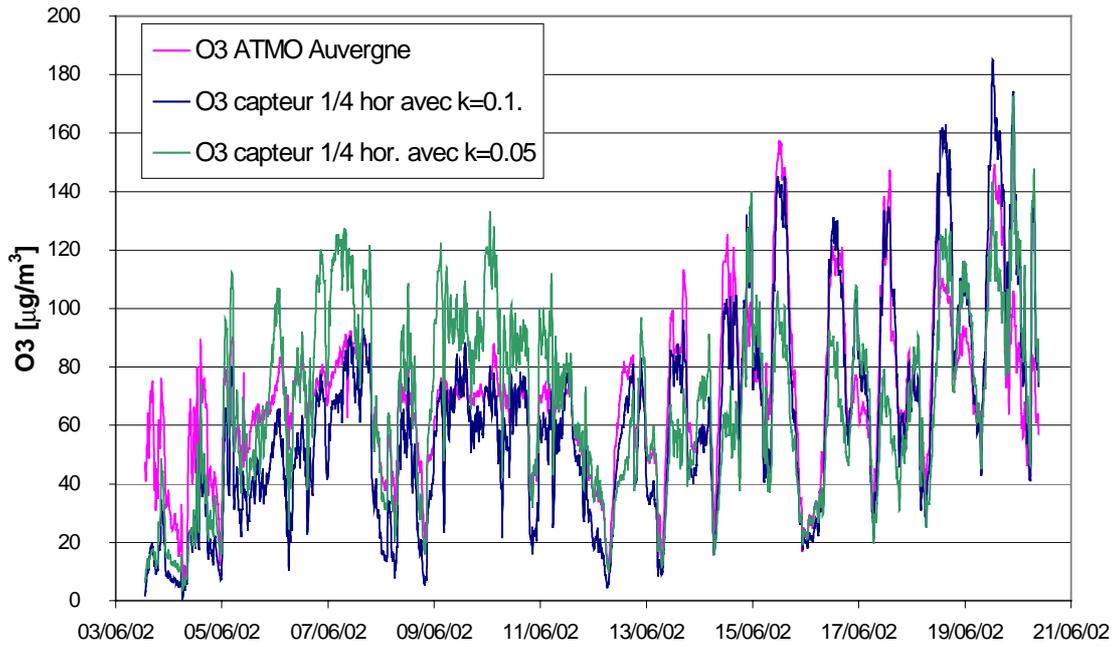


Figure 40 : Site de Royat (ATMO Auvergne)
(module 60)

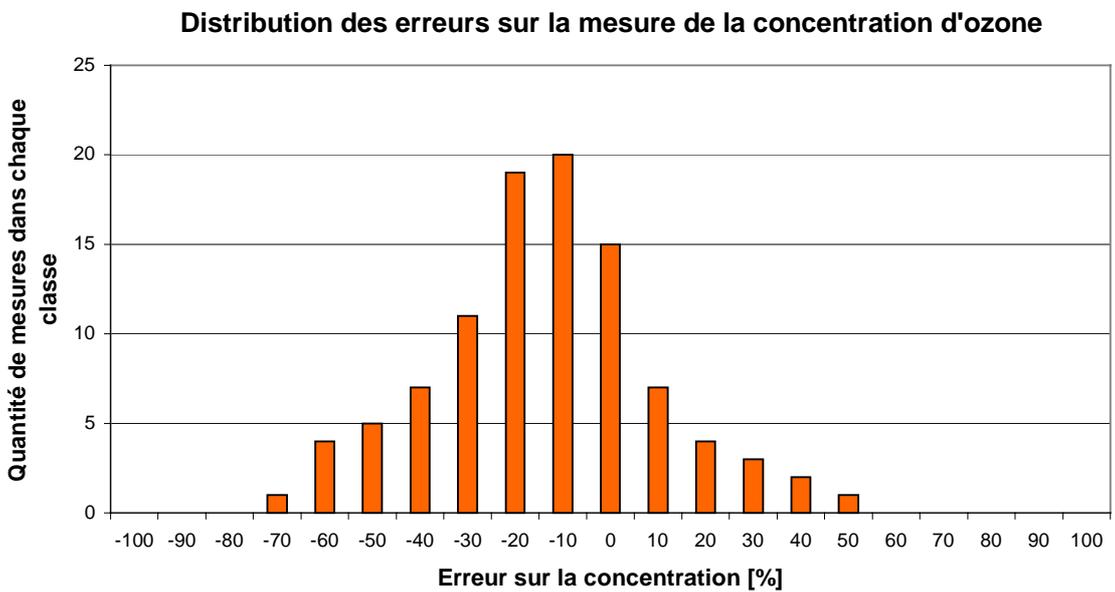
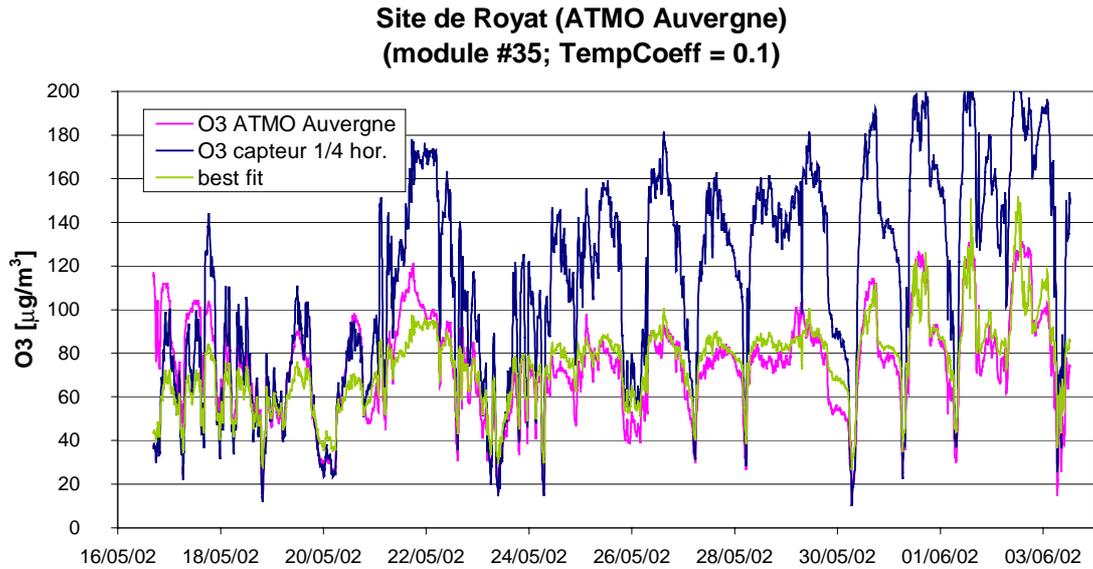
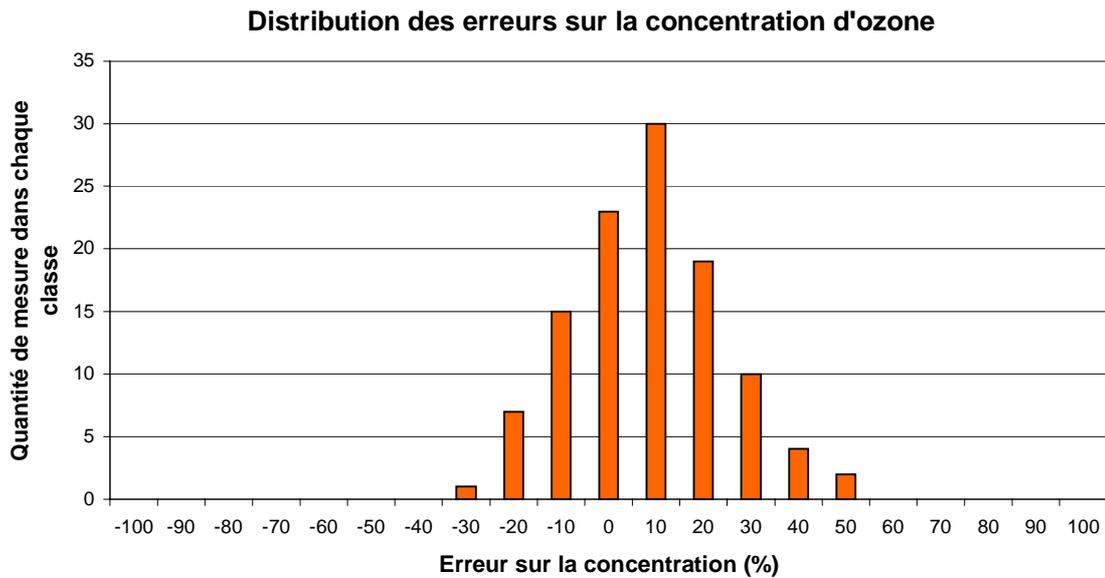


Figure 41 : Site de Royat (Atmo Auvergne)
(module 60)

Les figures ci-dessous correspondent à la 1^{ère} période d'installation de ce microcapteur calibré le 21/05/2002 par MiCS, sur le site. Ici encore, les valeurs du microcapteur sont nettement au-dessus de celles de l'analyseur, traduisant une calibration d'un capteur neuf, non stabilisés. Après un « best-fit », 93 % des valeurs sont comprises dans les 30 % d'erreur. Le « best-fit » qui considère le nuage de points sur l'ensemble de la période, montre bien que les valeurs des 5 premiers jours ne peuvent être représentées, et donc que le comportement du capteur est différent de ce qu'il est par la suite.



*Figure 42 : Site de Royat (ATMO Auvergne)
(module 35)*



*Figure 43 : Site de Royat (ATMO Auvergne)
(module 35)*

4.8 INERIS : VERNEUIL EN HALATTE

Nous avons également installé un capteur à l'INERIS (site semi-rural), sur la passerelle de notre bâtiment. Ces mesures sont comparées en temps réel avec un analyseur en continu dont le prélèvement est situé à proximité du microcapteur.

Les figures ci-dessous représentent la 2^{ème} période d'installation de ce capteur sur site : 84 % des valeurs sont comprises dans les 30 % d'erreurs. On constate que les concentrations en ozone mesurées à l'INERIS sont très basses. En effet, le site de Verneuil est situé à près de 60 km au nord de Paris, dans une région à faibles concentrations de précurseurs de l'ozone, et qui est peu affectée par les émissions de la Région Parisienne. On remarque que quelques concentrations les plus élevées sont un peu sous-estimées par le microcapteur, cas peu fréquent sur l'ensemble de la campagne.

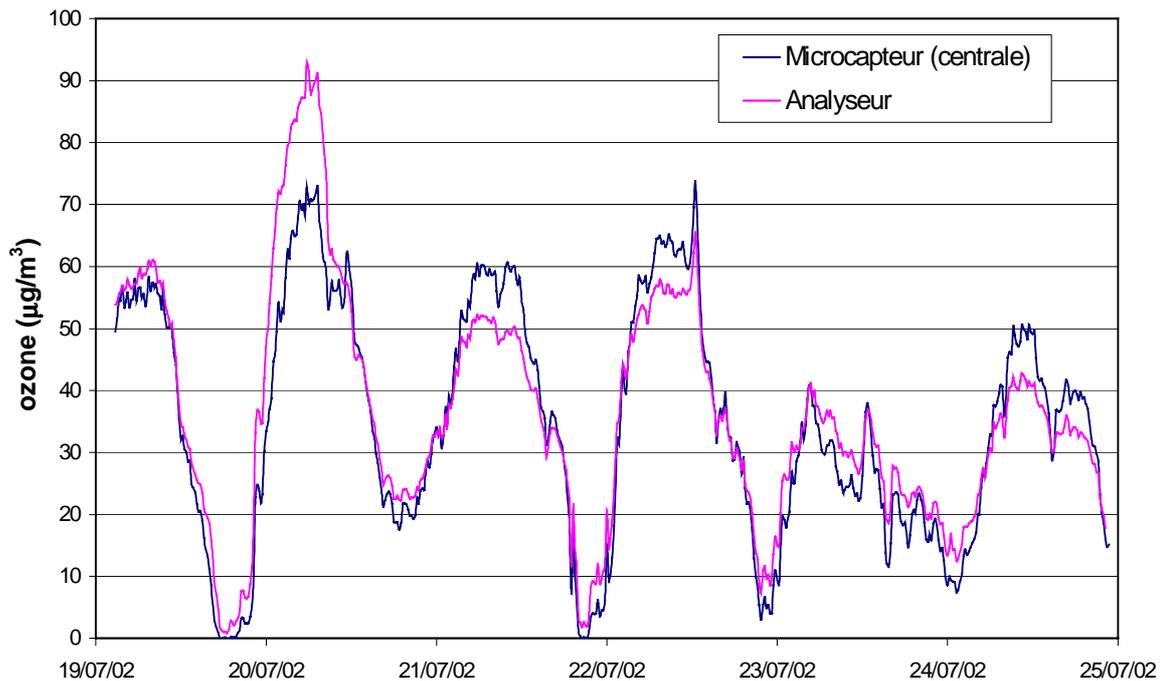


Figure 44 : Site de Verneuil en Halatte (INERIS)

(module 20)

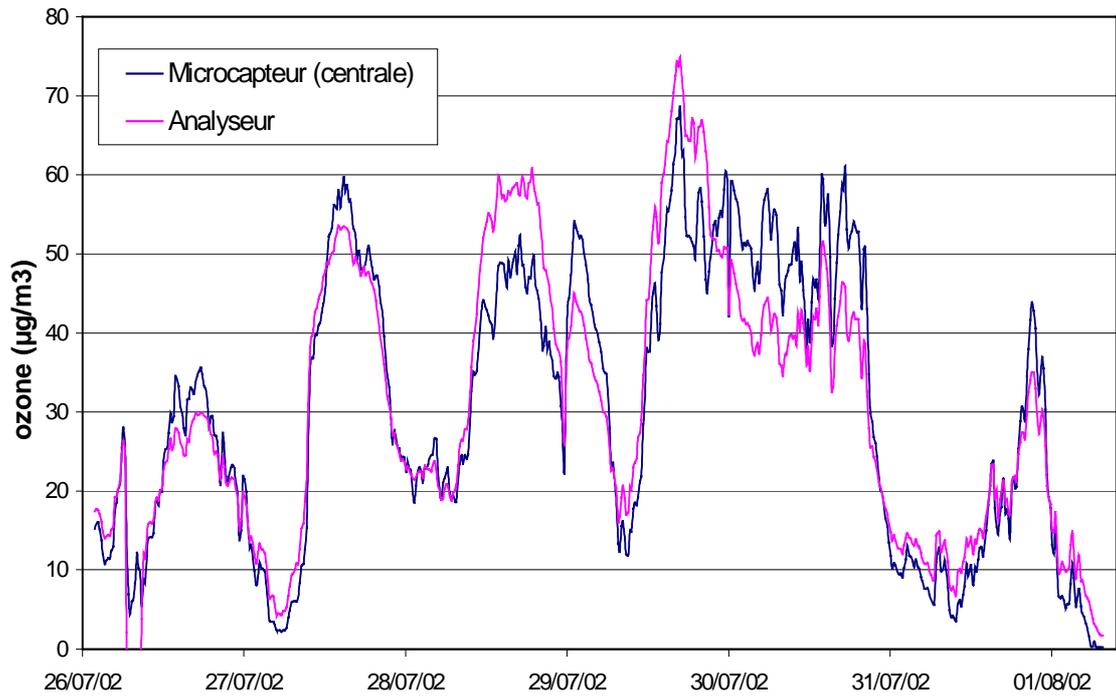


Figure 45 : Site de Verneuil en Halatte (INERIS)
(module 20)

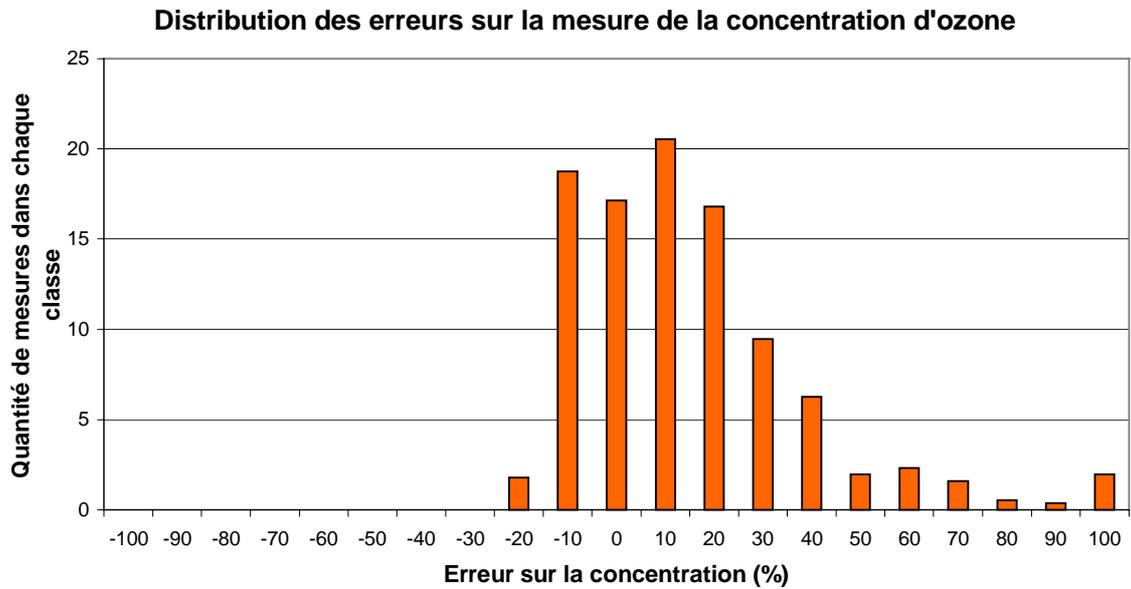


Figure 46 : Site de Verneuil en Halatte (INERIS)
(module 20)

4.9 FAITS MARQUANTS MIS EN EVIDENCE LORS DE LA CAMPAGNE

Les capteurs déjà vieilliss avant la campagne ont présenté un comportement stable permettant, même en cas de calibration inadaptée, de retraiter les données. Lorsque la calibration était correcte, l'ensemble des valeurs quart-horaires, sur des périodes de 15 jours à un mois, suivaient celles de l'analyseur avec des écarts inférieurs à 30 % de la mesure, quelle que soit celle-ci. Cependant, les écarts les plus grands se produisaient pour les valeurs les plus basses et les plus élevées (quelques pics d'ozone en particulier n'ayant pas été correctement détectés). Dans les valeurs moyennes l'écart était généralement inférieur à 20 % relatifs. De très fortes humidités relatives (conduisant probablement à une condensation sur la membrane protégeant le capteur) ont également perturbé les mesures.

Les appareils ont fonctionné autant que possible avec les 2 ou 3 mêmes capteurs sur chacun des sites : certains capteurs ont ainsi eu 4 périodes de fonctionnement de 15 jours, ce qui a permis de voir l'évolution de la fonction de calibration. Celle-ci varie très rapidement au début de la vie du capteur, pour se stabiliser : la fonction est quasi-identique pour les 3^{ème} et 4^{ème} calibrations, ce qui montre une fois encore la stabilisation du capteur après une première période de vieillissement.

L'étalonnage en température de chacun des capteurs est également apparu nécessaire ; le coefficient de compensation de température a ainsi dû être adapté sur certains capteurs. Néanmoins, ce facteur est resté stable pour chaque capteur, tout au long de ces essais. Des périodes de test plus longues devraient permettre de vérifier si ce coefficient évolue au cours de la vie du capteur.

Des caractérisations plus approfondies de l'ensemble (capteur + boîtier) devraient être entrepris chez MiCS en 2003. A cette occasion, le processus de vieillissement initial, la compensation en température, et la recherche du processus de calibration le plus commode pour l'utilisateur devraient être étudiés en détail.

5. STATISTIQUES

Les statistiques relatives aux rendements des données récoltées sont présentées ci-dessous.

| | Modules sur le site [jours] | Période non couverte [jours] | Problème lié à OMC-2 [jours] | Données récoltées [jours] | Bilan |
|--|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|-------|
| Tour du Donon ASPA - Alsace | 174 | 32 | 0 | 142 | 82% |
| Schiltigheim ASPA - Alsace | 173 | 22 | 21 | 130 | 75% |
| Ailly Air Normand | 162 | 0 | 28 | 134 | 83% |
| Forêt de Brotonne Air Normand | 147 | 27 | 42 | 78 | 53% |
| Notre Dame de Gravenchon Air Normand | 148 | 0 | 0 | 148 | 100% |
| Saint Romain de Colbosc Air Normand | 148 | 0 | 16 | 132 | 89% |
| Lattes Air Languedoc- Roussillon | 127 | 29 | 0 | 98 | 77% |
| Cagnes Qualitair | 160 | 11 | 22 | 127 | 79% |
| Plan d'Aups Airmaraix | 158 | 46 | 0 | 112 | 71% |
| Rognac Airfobep | 169 | 0 | 0 | 169 | 100% |
| Sommet du Puy de Dôme Atmo Auvergne | 154 | 44 | 21 | 89 | 58% |
| Clermont-Ferrand Atmo Auvergne | 154 | 0 | 74 | 80 | 52% |
| Royat Atmo Auvergne | 154 | 0 | 95 | 59 | 38% |

| Total | Total | Total | Total |
|-------|------------|------------|------------|
| 2028 | 211 | 319 | 1498 |
| | 10% | 16% | 74% |

| | [jours] | |
|-----------------------|---------|-----|
| Module pas démarré | 283 | 14% |
| Déchargement NOK | 36 | 2% |

On peut relever qu'une partie des données non-récoltées l'ont été parce que le module n'avait pas démarré. Des problèmes d'horloge interne sont apparus, rendant, dans quelques cas, un démarrage impossible.

Néanmoins la majorité des données non-récoltées sont liées à des problèmes extérieurs au module (travaux sur le site, coupure de courant prolongée, arrêt temporaire de l'installation, etc...).

6. QUESTIONS AUX AASQA SUR LE DEROULEMENT DE LA CAMPAGNE

Un questionnaire a été rédigé et envoyé à toutes les AASQA ayant participé à la campagne. Ce questionnaire avait pour but de recueillir les différents points de vues des participants sur l'utilisation de ces microcapteurs afin de mieux cerner les points importants au vu d'une amélioration du système pour qu'il réponde aux attentes de chacun. Nous avons reçu les réponses de 6 des 7 AASQA participantes. Nous reportons l'ensemble des réponses dans les tableaux ci-dessous.

6.1 REPONSES DES AASQA AU QUESTIONNAIRE

| Comment avez-vous trouvé l'utilisation du module (mesures 4-20 mA, maintenance, déchargement des données) ? | | | |
|--|---------------|-------------------|---|
| AASQA | Simple | Compliquée | Observations, remarques... |
| AIR NORMAND | X | | On a eu quelques soucis pour le déchargement des données. A l'impression que la sortie 4-20 mA ne correspond pas avec les données enregistrées.....(à creuser). |
| AIRMARAIX | X | | proposition d'amélioration : Création d'une interface utilisateur simple et stricte. |
| QUALIT' AIR | X | | le logiciel est bien conçu mais le module a présenté des anomalies (sortie à 0V) inexplicables. |
| ASPA | X | | |
| AIRFOBEP | X | | |
| ATMO AUVERGNE | X | | L'utilisation des modules est assez simple en ce qui concerne l'installation et le changement des modules. Un effort devrait être fait concernant le démarrage des modules (horloge interne déréglée) et la protection contre le froid. |

| Quelle est votre appréciation générale de cette étude ? | | | | |
|--|--------------|----------------|-----------------|---|
| AASQA | Bonne | Moyenne | Mauvaise | Observations |
| AIR NORMAND | X | | | Il y a eu quelques ratés dans les calibrations. |
| AIRMARAIX | | X | | Le seul regret qui reste, l'impossibilité d'appréhender (ou d'anticiper) toutes les difficultés rencontrées (origines et causes multiples) qui n'ont pas permis de terminer cette année la validation opérationnelle de cette technique. D'un autre coté cela permet de cerner précisément, pour chaque participant (INERIS, AASQA, MiCS), tous les axes de progrès (cf réunion résultats de mesure). |
| QUALIT' AIR | | X | | L'étude est intéressante mais les microcapteurs sont encore des prototypes..., les valeurs d'ozone sont souvent trop élevés ou trop basses de la valeur de l'analyseur qui sert de référence. |
| ASPA | X | | | |
| AIRFOBEP | X | | | |
| ATMO AUVERGNE | X | | | |

| Quel est pour vous le moyen le plus pratique pour calibrer ces microcapteurs ? | | | | |
|---|-----------------------|----------------|-----------------|--|
| AASQA | Sur le terrain | Au labo | Par MiCS | Observations |
| AIR NORMAND | | | X | Dans un but opérationnel définitif, il sera peut-être plus intéressant de faire les calibrations au labo par le technicien réseau. Il faudrait pour cela avoir un dispositif spécifique (petite chambre d'exposition avec tous les branchements adéquats). |
| AIRMARAIX | | X | | Le module pourrait dans un second temps être calibré sur le terrain lorsque l'étalonnage au laboratoire sera complètement maîtrisée et que les étalons de transfert seront stables (ce n'est pas le cas de tous les produits disponibles sur le marché aujourd'hui). |
| QUALIT' AIR | X | | | |
| ASPA | | X | | Avec un système de chambre ou le capteur serait exposé à un gaz étalon. |
| AIRFOBEP | | X | | Le plus pratique serait sur le terrain , mais cela semble difficile |
| ATMO AUVERGNE | | X | | Ce moyen là permet de calibrer tous les capteurs de la même manière et dans des conditions climatiques proches de leur lieu d'exposition. |

| Auriez vous un intérêt à utiliser un tel dispositif « idéal » s'il était sur le marché ? | | | | |
|---|------------|------------|--------------------|---|
| AASQA | Oui | Non | Ne sait pas | Observations |
| AIR NORMAND | X | | | les incertitudes sont encore un peu trop importantes. |
| AIRMARAIX | X | | | |
| QUALIT' AIR | X | | | si le coût à l'unité n'est pas élevé |
| ASPA | X | | | |
| AIRFOBEP | X | | | |
| ATMO AUVERGNE | X | | | |

| Si oui, dans quel cas utiliseriez-vous ce genre de module ? | | | | | | | |
|---|---------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|--------------|----------------------|-------|--|
| AASQA | Back-up d'un analyseur UV | Surveillance de points non couverts | Remplacement de capteurs passifs | Cartographie | Intérêt scientifique | Autre | Remarques |
| AIR NORMAND | X | X | X | X | | | Nous allons voir ce que ça donne par rapport au mercure. |
| AIRMARAIX | | X | X | X | | | La surveillance serait ponctuelle, le temps de percevoir le besoin (ou l'inutilité) d'un point de mesure permanent |
| QUALIT' AIR | X | X | X | X | | | |
| ASPA | | X | X | X | | | |
| AIRFOBEP | X | X | | X | X | X | |
| ATMO AUVERGNE | | X | X | X | | | |

| Quel est votre intérêt pour un dispositif similaire mais pour le NO ₂ ? Un autre polluant ? | | | | |
|--|-------|-------|-----|--|
| AASQA | Grand | Moyen | Nul | Remarques |
| AIR NORMAND | X | | | Nous sommes aussi très intéressé par le SO ₂ . |
| AIRMARAIX | X | | | Si les performances et les coûts (achats et fonctionnement) sont comparables aux moyens de mesure présents sur le marché (hors instruments de mesures automatiques / chimiluminescence). |
| QUALIT' AIR | X | | | si le coût est faible, cela peut être intéressant pour une cartographie en centre ville. |
| ASPA | X | | | |
| AIRFOBEP | | X | | |
| ATMO AUVERGNE | X | | | Un même dispositif permettrait de faire des mesures d'ozone en été et de dioxyde d'azote en hiver. Les appareils, de par leur polyvalence, seraient rentabilisés beaucoup plus rapidement. |

6.2 AMELIORATIONS SOUHAITEES PAR LES AASQA

Au vu des réponses reçues des différents participants à cette campagne, les améliorations souhaitées portent sur :

- La création d'une interface simple et stricte qui permettrait une résolution rapide d'un éventuel problème de dysfonctionnement.
- Une calibration sur le terrain serait souhaitée, mais à défaut en général les AASQA sont prêtes à la réaliser en laboratoire, sauf Air Normand qui trouve certainement plus pratique de retourner les modules à MiCS. La calibration réalisée en laboratoire demande un dispositif spécifique (chambre de calibration avec l'électronique associée).
- Revoir la fonction de passage de la résistance à la concentration (envisager un polynôme d'ordre supérieur).
- Améliorer la fiabilité (diminuer le domaine d'incertitude) et la stabilité dans le temps.
- Améliorer les moyens d'alimentation (batteries longue durée, GSM, panneau solaire..).
- Eliminer les variations en fonction de la température, de l'humidité ou d'un interférent.

6.3 LE CADRE D'UTILISATION DES MICROCAPTEURS

L'intérêt des AASQA pour ces microcapteurs porte essentiellement sur :

- Back-up d'un analyseur UV, permettant de résoudre une partie des pics atypiques (élimination de certains interférents : 3 AASQA sur 6)
- La surveillance de points non couverts par les analyseurs.(6 AASQA sur 6)
- La cartographie (si le coût du microcapteur est faible). (6 AASQA sur 6)
- Le remplacement de capteurs passifs. (5 AASQA sur 6)

L'appréciation générale pour cette étude est dans l'ensemble assez bonne. Cependant, les améliorations énoncées ci-dessus sont primordiales pour pouvoir répondre aux attentes des AASQA et pouvoir dans le futur envisager une commercialisation.

7. CONCLUSIONS

Les 4 à 5 mois d'essais représentent beaucoup de données. Sur certains sites, les micro-capteurs ont fourni des données 100 % du temps, sur d'autres moins. Au total, nous avons récolté des données pour 74 % du temps sur les 13 sites. Les résultats sont dans l'ensemble assez bons, puisque les variations de la concentration en ozone indiquées par les capteurs suivaient toujours bien, en dynamique, celles des analyseurs.

Les concentrations en ozone indiquées par les capteurs préalablement vieillis, donc stabilisés, et bien calibrés, étaient à plus de 99 %, bien corrélées avec les valeurs des analyseurs placés en parallèle, avec des écarts inférieurs à 30 % de la mesure. Les écarts maximum concernaient généralement les concentrations les plus élevées ou les plus basses.

Les valeurs erronées relevées sur l'ensemble de la campagne provenaient d'une part d'un vieillissement insuffisant des capteurs, d'autre part des premières calibrations mal maîtrisées à l'INERIS, et enfin de quelques problèmes sur les circuits électroniques et les mémoires internes (effacement accidentel de paramètres, non-récupération des données...). Tous ces facteurs sont liés au temps très court qui s'est écoulé entre la première réunion avec les AASQA, la réalisation des prototypes et les installations sur site, et non pas aux qualités intrinsèques du capteur lui-même, telles qu'elles avaient été démontrées en laboratoire en 2001, et qui se sont confirmées au cours de ces campagnes.

Les deux étapes de vieillissement initial et de calibration sont fondamentales, mais il n'y a, à notre sens, pas de verrou technologique au niveau du capteur lui-même. L'ensemble de traitements de conditionnement et de calibration sera à finaliser par MiCS avant de passer à l'étape de commercialisation.

Ce genre d'appareil est susceptible d'intéresser, non seulement les AASQA, dans la mesure où, moins cher que des analyseurs classiques, et plus versatile, il peut venir compléter utilement le panel des moyens de mesure de qualité de l'air, mais également un ensemble d'utilisateurs divers (laboratoires universitaires, petites structures de surveillance des polluants gazeux, industriels, expologues etc...), qui ont besoin de dispositifs légers et bon marché, mais cependant assez performants. L'intérêt principal est, comme pour les analyseurs classiques et contrairement aux dispositifs à diffusion, de très bien suivre les variations de concentrations dans le temps. MicroChemical System SA, qui fabrique ces capteurs, pense, suite en particulier aux résultats de cette campagne, mettre sur le marché des appareils optimisés, qui devraient être commercialisés aux environs de 1000 euros. Les capteurs bien sûrs seraient interchangeables, et le coût de remplacement serait, lui, beaucoup plus bas.

8. LISTE DES ANNEXES

| Repère | Désignation |
|--------|--|
| 1 | Poster présenté au 9 ^o congrès international des capteurs chimiques |
| 2 | La Tour du Donon (ASPA) |
| 3 | Schiltigheim (ASPA) |
| 4 | Le Phare d’Ailly (Air Normand) |
| 5 | La Forêt de Brotonne (Air Normand) |
| 6 | Saint Romain de Colbosc (Air Normand) |
| 7 | Notre Dame de Gravenchon (Air Normand) |
| 8 | Lattes (Air Languedoc Roussillon) |
| 9 | Cagnes sur Mer (Qualit’ Air) |
| 10 | Plan d’Aups la Sainte Baume (Airmaraix) |
| 11 | Rognac les Barjaquets (Airfobep) |
| 12 | Centre Ville de Clermont Ferrand (Atmo Auvergne) |
| 13 | Le Puy de Dôme (Atmo Auvergne) |
| 14 | Royat (Atmo Auvergne) |
| 15 | Verneuil en Halatte (INERIS) |
| 16 | Boîtier gris, module blanc et microcapteur |
| 17 | Ensemble des éléments nécessaire à l’installation du micro-capteur |
| 18 | Banc de calibration |