

Synthèse des travaux 2003 du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA)

EMD – INERIS – LNE

PREAMBULE

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique aux AASQA.

L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GÉNÉRALE	5
METROLOGIE - ASSURANCE QUALITÉ	8
1. INTRODUCTION	8
2. POURSUITE DE LA MISE EN PLACE DES CHAINES NATIONALES D'ÉTALONNAGE [1]	8
3. ORGANISATION DE COMPARAISONS INTERLABORATOIRES [2].....	9
4. ETUDE SUR LES ÉTALONS DE TRANSFERT ET DE TRAVAIL [3]	11
5. AMÉLIORATION DES ETALONS DE REFERENCE [4]	11
6. INCERTITUDES SUR LA CHAÎNE DE MESURES.....	13
7. CERTIFICATION DES APPAREILS DE MESURE [8] [9].....	16
METROLOGIE DES PARTICULES.....	19
1. AVANT-PROPOS.....	19
2. INTRODUCTION	19
3. ACTIVITÉS DE NORMALISATION [9] [10]	20
4. RÉFÉRENCE GRAVIMÉTRIQUE.....	20
5. CAMPAGNES DE COMPARAISONS DES TEOM VS PARTISOL [11] [13]	21
6. COMPORTEMENT DES APPAREILS TEOM [12]	21
7. ETUDE DE L' AÉROSOL URBAIN [13].....	22
8. AMÉLIORATIONS APPORTÉES AU TEOM.....	23
9. ETUDE DE FACTEURS CORRECTIFS [11] [13]	25
10. CONCLUSION.....	26
METROLOGIE DES COV.....	28
1. INTRODUCTION	28
2. MESURE DES COV EN CONTINU.....	28
3. MESURE SÉQUENTIELLE DES COV	30
4. NORMES ET PROCÉDURES DANS LE DOMAINE DES COV À L' AIR AMBIANT [17]	33
5. EXPOSITION AUX ALDÉHYDES DANS DIFFÉRENTS MICRO-ENVIRONNEMENTS [21].....	34
6. COMMUNICATIONS [22] [23] [24] [25]	34
7. CONCLUSION.....	35
NOUVEAUX POLLUANTS 4^{ÈME} DIRECTIVE FILLE ET PESTICIDES	37
1. INTRODUCTION	37

2. LES MÉTAUX [26].....	37
3. LES HAP.....	38
4. LES PESTICIDES [29]	40
METROLOGIE - ETUDE DES PERFORMANCES DES INSTRUMENTS DE MESURE -	42
1. TRAVAUX D'ÉVALUATION.....	42
2. RETOUR D'EXPÉRIENCE DES ESSAIS D'ÉVALUATION RÉALISÉS SELON LES PROJETS DE NORMES CEN [38].....	43
3. ÉTUDE DES INSTRUMENTS À LONG TRAJET OPTIQUE.....	44
4. ÉVALUATION DES TUBES RADIELLO O3 [43]	45
TRAVAUX D'INFORMATIQUE ET D'INSTRUMENTATION	48
1. SIG [44]	48
2. TRAVAUX D'INSTRUMENTATION [45]	48
MODELISATION CARTOGRAPHIE ET PREVISION.....	52
1. INTRODUCTION	52
2. ASSISTANCE [46] [47].....	52
3. MÉTHODES DE REPRÉSENTATION DE LA QUALITÉ DE L'AIR : UTILISATION DES MODÈLES DÉTERMINISTES	53
4. MÉTHODES DE REPRÉSENTATION DE LA QUALITÉ DE L'AIR : UTILISATION DE LA GÉOSTATISTIQUE.....	56
5. MÉTHODES D'ANALYSE OBJECTIVE DE LA QUALITÉ DE L'AIR [53]	57
MISSIONS DIVERSES DU LCSQA	60
1. INTRODUCTION	60
2. RÉDACTION DE SYNTHÈSES [54].....	60
3. SITE WEB [55].....	62
4. NORMALISATION ET DIRECTIVES EUROPÉENNES [8] [9] [56].....	63
REFERENCES ET PUBLICATIONS DU LCSQA	65

INTRODUCTION GENERALE

Le programme 2003 du Laboratoire Central de Surveillance de la qualité de l'Air s'est inscrit dans la poursuite des actions entreprises au cours des années précédentes, avec comme principaux objectifs :

- d'assurer des travaux de soutien et d'accompagnement aux pouvoirs publics (MEDD et ADEME) pour la mise en œuvre de la politique de surveillance de la qualité de l'air sur le territoire national,
- d'apporter une assistance directe aux AASQA et de fournir des documents de synthèse et de préconisations techniques à leur intention.

Il convient de noter que la réalisation des programmes en 2003 a été largement perturbée par des incertitudes budgétaires qui ont perduré tout l'exercice. Le programme a finalement subi une réduction financière de 25% par rapport à 2002, ce qui a contraint l'ensemble des équipes du LCSQA à différer et à annuler un certain nombre d'actions initialement prévues.

Les travaux s'articulent autour des principales thématiques touchant les missions des AASQA, avec un équilibre entre les activités concernant directement des missions d'assistance et d'appui technique à l'utilisation des outils de surveillance, que ce soit les appareils de mesure (dispositifs d'étalonnage, appareils automatiques, DOAS, chaînes de prélèvement et d'analyse des HAP, des pesticides ou des COV), les systèmes d'acquisition et de transmission des données ou les outils d'exploitation des résultats de mesure (modélisations, outils statistiques, outils d'interpolation, SIG...), et des études plus prospectives de développement à caractère scientifique.

L'activité d'expertise au sein des instances de normalisation nationale et internationale et des groupes de travail européens est restée très soutenue en 2003, en lien étroit avec les thématiques prioritaires au plan réglementaire (particules, HAP, métaux et analyses automatiques).

Des travaux de différentes natures, faisant appel à de nombreuses compétences peuvent être identifiés :

- les travaux métrologiques, dont une part importante est destinée à améliorer la qualité des mesures, à quantifier et à maîtriser les incertitudes en ce qui concerne les polluants surveillés en routine. L'autre partie des travaux de métrologie doit permettre de proposer, de préciser ou de valider les stratégies de surveillance et les protocoles de prélèvement et d'analyse pour les différents polluants mesurés par les réseaux, qu'il s'agisse, en priorité, des polluants réglementés ou en voie de l'être (particules, métaux, HAP, Benzène, COV précurseurs de l'Ozone) ou de polluants toxiques que les AASQA sont amenées à mesurer dans le cadre de leurs missions (Pesticides, COV toxiques, métaux). Il convient de noter que l'accent en 2003 a plus particulièrement été porté sur les particules et les COV polluants qui représentent aujourd'hui les

principales difficultés métrologiques, et qui font, à ce titre, l'objet de chapitres spécifiques dans le présent document de synthèse.

- Une activité plus prospective est consacrée à étudier les sujets émergents, à définir les domaines d'application des nouveaux instruments de mesure de la qualité de l'air, à poursuivre des travaux de veille sur les nouveaux instruments, et approfondir certains travaux, afin d'apporter aux AASQA des informations fiables sur la pertinence de ces nouvelles questions et sur ce que l'on peut attendre des nouvelles technologies de mesure.
- Les travaux informatiques qui visent à faciliter et à fiabiliser l'acquisition et l'ensemble de la chaîne de transmission des données des analyseurs aux bases de données nationales (BDQA et Baster).
- Les travaux de modélisation visent à répondre aux besoins en matière de cartographie.

Des efforts importants ont été poursuivis pour assurer le transfert des acquis (y compris ceux développés dans le cadre d'études propres aux entités du LCSQA) auprès des associations (guides méthodologiques, préconisations...). A ce titre, le site Web du LCSQA conserve un rôle privilégié d'information directe.

Le présent document de synthèse reprend, au sein de chapitres indépendants, les principales thématiques du programme :

- Les travaux d'assurance qualité nécessaires au niveau national, pour l'ensemble du dispositif de surveillance, afin d'assurer la qualité des mesures : Suivi et développement de la chaîne nationale d'étalonnage, outils d'estimation des incertitudes, organisation des intercomparaisons, certification des matériels.
- Le développement des méthodes de mesure et l'harmonisation des stratégies de surveillance, selon une approche par polluant : d'une part, Particules et COV, qui font l'objet de chapitres spécifiques, compte tenu de la diversité des études concernées, et d'autre part, les polluants concernés par les Directives futures (Métaux et HAP), et nouveaux polluants (pesticides), et selon une approche technologique, avec l'étude des performances des appareils automatiques, ou des méthodologies nouvelles (tubes ozone).
- Les travaux d'informatique et d'instrumentation
- La modélisation
- Les travaux divers du LCSQA qui regroupent des actions ponctuelles (travaux de synthèse) ou des missions permanentes à caractère transversal (normalisation et expertise européenne, veille scientifique, site Web).

METROLOGIE

Assurance Qualité

METROLOGIE

- ASSURANCE QUALITE -

1. INTRODUCTION

Dans le cadre de ses missions d'amélioration constante de la qualité des mesures, les travaux d'assurance qualité du LCSQA concernent d'une part, le suivi et l'animation des chaînes nationales d'étalonnage, et d'autre part, le développement d'outils opérationnels d'estimation des incertitudes de mesures, en particulier pour répondre aux exigences des Directives européennes qui imposent des seuils limites par polluant.

Les travaux au sein des **chaînes nationales d'étalonnage** répondent à trois objectifs principaux :

- ✓ La mise en place et l'amélioration des étalons de référence dans le domaine de la pollution atmosphérique, puis l'utilisation de ces étalons de référence pour étalonner les mélanges gazeux des réseaux de mesure.
- ✓ L'amélioration des performances des matériels d'étalonnage utilisés au sein du dispositif de surveillance.
- ✓ la participation à des comparaisons interlaboratoires au niveau international et l'organisation des comparaisons interlaboratoires au niveau national,

Une fois assurée la traçabilité des mesures aux étalons de référence, il apparaît tout aussi nécessaire de vérifier la qualité de la mesure sur l'ensemble de la chaîne métrologique, et d'estimer **l'incertitude de mesure** pour chaque polluant selon différentes approches complémentaires.

Enfin, l'année 2003, dans ce domaine aura été marqué par la préparation et le lancement de la **marque NF Instrumentation pour l'environnement**. Cette opération permettra notamment de valoriser l'expérience française acquise dans le cadre du LCSQA, et de crédibiliser la France lors des discussions au sein du groupe de travail « Certification » du CEN TC 264

2. POURSUITE DE LA MISE EN PLACE DES CHAINES NATIONALES D'ETALONNAGE [1]

Au sein du LCSQA, le LNE met en œuvre ses étalons de référence pour étalonner les mélanges gazeux utilisés ensuite dans les réseaux de mesure afin que les mesures effectuées en stations de mesure soient raccordées aux étalons de référence par l'intermédiaire d'une chaîne ininterrompue de comparaisons, ce qui permet d'assurer la traçabilité des mesures aux étalons de référence.

Les chaînes nationales d'étalonnage créées dès 1997 dans le domaine de la qualité de l'air sont constituées de 3 niveaux : le LNE en tant que Niveau 1, des laboratoires d'étalonnage inter-régionaux (au nombre de 7) créés au sein de réseaux de mesure déjà existants en tant que Niveau 2 et les stations de mesures en tant que Niveau 3.

Ces chaînes nationales d'étalonnage ont été mises en place pour le dioxyde de soufre (SO₂), les oxydes d'azote (NO/NO_x), l'ozone (O₃) et le monoxyde de carbone (CO). Dans ce cadre, les étalons de transfert 1 vers 2 de chaque laboratoire d'étalonnage sont raccordés par le LNE/LCSQA tous les 3 mois.

En marge des chaînes nationales d'étalonnage, des raccordements sont également effectués pour d'autres polluants et d'autres acteurs du dispositif de surveillance de la qualité de l'air (AASQA, INERIS, EMD, fabricants de gaz).

Les travaux 2003 réalisés dans le cadre du suivi de la chaîne nationale d'étalonnage ont concerné :

- Les 220 raccordement effectués en 2003, pour l'ensemble des réseaux de mesure, l'INERIS, l'Ecole des Mines de Douai et le fabricant de gaz « Praxair », tous polluants confondus (NO, SO₂, O₃, CO, C₆H₆ et Air zéro).
- La résolution de difficultés ponctuelles rencontrées lors d'étalonnages de bouteilles de SO₂ et de CO.
- La diffusion du « Guide des bonnes pratiques de raccordement des résultats de mesure aux étalons » en avril 2003 à l'ensemble des réseaux de mesure.
- Les étalonnages de bouteilles de NO₂ effectués dans le cadre de raccordements « pilotes » des laboratoires d'étalonnage d'AIRPARIF et de l'EMD.
- Le planning des raccordements Niveau 1 / Niveaux 2 prévu pour l'année 2004 après accord des 7 laboratoires d'étalonnage.

3. ORGANISATION DE COMPARAISONS INTERLABORATOIRES [2]

Pour s'assurer d'une part, que les résultats d'étalonnage du LNE sont en accord avec ceux réalisés par les autres laboratoires nationaux de métrologie et d'autre part, que les différents raccordements effectués dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage sont cohérents entre eux, le LNE participe à des comparaisons interlaboratoires au niveau international et organise des comparaisons interlaboratoires au niveau national.

Il convient de noter que l'organisation des essais d'intercomparaisons des stations de mesure est traitée dans le chapitre 6.2.

3.1 AU NIVEAU INTERNATIONAL

Le but de ces comparaisons interlaboratoires organisées au niveau international est d'établir les degrés d'équivalence des étalons nationaux de mesure conservés par les laboratoires nationaux de métrologie de façon à permettre une reconnaissance mutuelle des certificats d'étalonnage et de mesurage émis par ces laboratoires.

Ces comparaisons peuvent être organisées soit dans le cadre du Comité Consultatif de la Quantité de Matière (CCQM) du Comité International des Poids et Mesures (CIPM), soit par l'organisation européenne EUROMET, organisation qui rassemble l'ensemble des laboratoires nationaux de métrologie des pays de l'Europe.

En 2003, le National Physical Laboratory (NPL) en Angleterre (Teddington) et le LNE ont organisé une comparaison bilatérale d'étalons de transfert à savoir :

- une bouteille de NO ayant une concentration de l'ordre de 100.10^{-9} mol/mol,
- une bouteille de SO₂ ayant une concentration de l'ordre de 150.10^{-9} mol/mol,
- une bouteille de NO₂ ayant une concentration de l'ordre de 150.10^{-9} mol/mol.

Le LNE était le laboratoire pilote pour le NO₂ et le NPL le laboratoire pilote pour le SO₂ et le NO.

Concernant le NO₂, les résultats du NPL et ceux du LNE se recoupent ce qui est très encourageant vu les nombreux problèmes rencontrés sur ce polluant.

Au regard des valeurs des incertitudes élargies, les concentrations en SO₂ et en NO mesurées par le LNE et celles mesurées par le NPL ne sont pas significativement différentes.

3.2 AU NIVEAU NATIONAL

Le but est de faire circuler des bouteilles aveugles dans les niveaux 2 et 3 pour valider les différents raccordements effectués dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage, et de détecter d'éventuelles anomalies.

Trois campagnes ont été réalisées avec 19 AASQA entre juin 2002 et août 2003 :

- 1^{ère} campagne avec APL, AIR LR, ARPAM, AIR BREIZH, AMPASEL, A2S, AIRLOR, ATMO PC, AIRFOBEP et AIR NORMAND de juin à août 2002,
- 2^{ème} campagne avec ASCOPARG, ASQUADRA, AAPS, ESPOL, ATMO CA et AIR COM de février à juin 2003,
- 3^{ème} campagne avec ASQAB, QUALITAIR 06, ATMO AUVERGNE et AREMASSE de mai à août 2003.

Des mélanges gazeux de NO/NO_x de l'ordre de 200.10^{-9} mol/mol et de SO₂ de l'ordre de 100.10^{-9} mol/mol ont été titrés puis envoyés à des niveaux 3.

L'ensemble des résultats pour SO₂, montre des écarts relatifs entre les concentrations déterminées par le LCSQA et celles déterminées par les niveaux 3 de ± 10 % avant et après réglage. Globalement le fait de régler l'analyseur avec l'étalon de transfert 2 vers 3 n'améliore pas de façon significative les écarts relatifs. En éliminant certaines mesures, les écarts relatifs se situent dans un intervalle de ± 4 % avant et après réglage pour une concentration en SO₂ voisine de 100.10^{-9} mol/mol.

L'ensemble des résultats pour NO/NO_x, montre des écarts relatifs entre les concentrations déterminées par le LCSQA et celles déterminées par les niveaux 3 compris entre -7 et $+3$ % avant réglage et entre -5 et $+2$ % après réglage de l'analyseur avec l'étalon de transfert 2 vers 3. En éliminant certaines mesures, les écarts relatifs sont dans un intervalle de ± 3 % avant et après réglage pour des concentrations en NO/NO_x voisines de 200.10^{-9} mol/mol.

4. ETUDE SUR LES ETALONS DE TRANSFERT ET DE TRAVAIL [3]

Dans le cadre de la mesure de la pollution atmosphérique, les étalons de transfert sont utilisés pour étalonner les analyseurs et les étalons de contrôle pour vérifier le bon fonctionnement des analyseurs. Mais, quels étalons de contrôle ou de transfert faut-il utiliser ? Sont-ils fiables ? Qu'en est-il au niveau français ? Quel est le besoin en la matière ?

Autant de questions, auxquelles on tentera de répondre au travers d'*une enquête*, réalisée auprès des AASQA, sur les étalons de transfert et de contrôle, puis au travers d'*une étude sur deux générateurs d'ozone* de la société LN industrie appartenant à deux réseaux de mesure.

Une première exploitation de l'enquête a permis de montrer que la tendance est à mettre en place des étalons de contrôle, et à réaliser des cartes de suivi, même si tous les réseaux n'en utilisent pas forcément.

Pour l'ozone, les étalons de contrôle sont présents dans 70% des réseaux de mesure ayant répondu, sous forme de générateur interne. Pour le SO₂, la majorité des réseaux qui ont répondu, possède des générateurs internes. Pour le NO et le CO, les étalons de contrôle sont moins généralisés, et sont majoritairement des bouteilles.

En ce qui concerne les premiers essais effectués sur les générateurs d'ozone SONIMIX, il a été constaté que le mode opératoire sur la reproductibilité n'était pas adapté. Grâce à l'enquête sur les étalons de contrôle, il est apparu que les conditions d'utilisation (et donc les modes opératoires) n'étaient pas homogènes au niveau des réseaux de mesure. La reproductibilité des SONIMIX a donc été déterminée avec différents modes opératoires. Il reste pour cette étude à traiter les résultats de manière statistique, afin de déterminer les caractéristiques qui sont réellement imputables aux générateurs d'ozone. Après le traitement des résultats, un mode opératoire permettant d'optimiser l'utilisation du générateur d'ozone SONIMIX pourra être fourni.

5. AMELIORATION DES ETALONS DE REFERENCE [4]

Au cours de ces dernières années, des étalons de référence ont été mis en place pour les composés suivants : SO₂, NO, NO₂, CO, O₃ et COV (Benzène, toluène et xylènes).

Face à un certain nombre de difficultés rencontrées au cours des différentes opérations de raccordements, en particulier pour ce qui concerne le NO₂, des améliorations des procédures et des matériels ont été étudiées.

5.1 ANALYSEUR LMA-3D

Cette étude a été réalisée dans le but d'améliorer la méthode d'étalonnage des mélanges gazeux de NO₂, effectué jusqu'à maintenant à l'aide d'un analyseur classique basé sur la chimiluminescence de l'ozone (O₃) et du monoxyde d'azote (NO) ; la concentration en NO₂ est donc mesurée indirectement, après transformation en NO à l'aide d'un four de conversion au molybdène.

Il est apparu nécessaire d'acquérir l'analyseur spécifique de NO₂ (LMA-3D) développé par la société américaine Unisearch Associates basé sur le principe de la chimiluminescence du NO₂, rendant ainsi possible la traçabilité des mesures de concentrations de NO₂ à l'étalon de référence national de NO₂.

Son principe est le suivant : l'air à analyser est entraîné par une pompe vers une bandelette saturée par une solution de luminol. Lorsque le NO₂ entre en contact avec cette bandelette, le luminol oxydé produit une chimiluminescence à 425 nm.

De nombreux essais ont dû être effectués pour optimiser le fonctionnement de l'analyseur LMA-3D.

Les procédures d'étalonnage des mélanges gazeux de NO₂ avec l'analyseur LMA-3D sont en cours de rédaction.

Lorsque ce travail sera complètement finalisé, cet analyseur remplacera les analyseurs classiques, au niveau national, utilisés jusqu'à présent afin d'offrir une meilleure qualité d'étalonnage des mélanges gazeux NO₂.

5.2 MISE EN ŒUVRE DE BALANCES A SUSPENSION ELECTROMAGNETIQUE

L'objectif de cette étude est d'améliorer la pesée des tubes à perméation NO₂ et SO₂ (Etalons de référence) pour que le débit de perméation des tubes soit déterminé avec une meilleure justesse.

Pour ce faire, le LCSQA a mis en place 2 balances à suspension électromagnétique (NO₂ et SO₂) qui permettent de peser en continu les tubes à perméation tout en générant des mélanges gazeux de référence.

Les avantages de ce système sont multiples :

- Il permet de peser un tube à perméation sans que celui-ci ne subisse des chocs thermiques et les agressions de l'air ambiant (humidité...) responsables notamment des problèmes de stabilité dans le temps des tubes à perméation NO₂.
- Le tube à perméation étant maintenu dans une atmosphère constante en température, en hygrométrie, en pression et en débit, il peut être utilisé à tous moments.
- De part la précision de la balance et la facilité pour réaliser les pesées, le débit de perméation peut être, pour un tube à perméation de l'ordre de 1000 ng/min, déterminé en 24 heures, ce qui permet un réel suivi de l'évolution du comportement des tubes par rapport à actuellement, avec un suivi mensuel.
- Grâce au système de compensation de la poussée de l'air de la balance, les fluctuations de densité de l'air ambiant n'ont pas d'influence sur les pesées.

Les résultats obtenus lors des essais menés au cours de cette étude montrent que les systèmes de balances à suspension électromagnétique sont maintenant opérationnels et peuvent être utilisés pour déterminer le débit de perméation d'un tube.

Les calculs d'incertitudes liés à l'utilisation de ces systèmes sont en cours de réalisation et les procédures de détermination du débit de perméation d'un tube par pesée électromagnétique sont en cours de rédaction.

Lorsque ce travail sera complètement finalisé, ces systèmes viendront remplacer les anciens systèmes afin d'offrir une meilleure qualité d'étalonnage des mélanges gazeux NO₂ et SO₂.

5.3 DETERMINATION DES CONCENTRATIONS DES IMPURETES DANS LES GAZ ZERO

Le but de cette étude est de quantifier les composés présents dans les gaz zéro qui sont ensuite utilisés lors du réglage des analyseurs de pollution atmosphérique.

Afin de pouvoir mesurer ces très faibles concentrations (de l'ordre de 1.10^{-9} mol/mol), le LNE s'est équipé d'un spectromètre IRFT avec un détecteur MCT couplé à une cellule à gaz de 96 mètres de trajet optique.

La limite de détection obtenue pour les composés SO_2 , NO_2 , CO_2 est de 1.10^{-9} mol/mol et convient tout à fait aux besoins. Concernant le NO , la limite de détection de l'appareil de 8.10^{-9} mol/mol a pu être améliorée d'un facteur 3 à 4 avec un autre type de détecteur, à savoir un détecteur InSb : cependant, avec ce type de détecteurs, les composés SO_2 , NO_2 et C_6H_6 ne peuvent plus être quantifiés.

Il est à noter que le spectromètre BIO RAD utilisé ne permet pas de coupler les deux détecteurs en même temps. Le changement de détecteur est toutefois facile à réaliser, mais engendre plusieurs jours d'inutilisation du système (refaire le vide, purge du système...).

Par conséquent, pour parvenir à quantifier l'ensemble des composés présents à l'état de traces dans les gaz zéro, il faudrait un nouveau spectromètre acceptant les deux types de détecteurs (MCT et InSb) en parallèle, et offrant également une possibilité de mise sous vide du spectromètre afin de réduire le bruit de fond.

Il serait alors peut-être possible d'arriver à une limite de détection de 1.10^{-9} mol/mol pour le NO tout en gardant les mêmes performances pour les autres composés.

6. INCERTITUDES SUR LA CHAÎNE DE MESURES

Les directives européennes sur la qualité de l'air ambiant demandent à ce que les mesures soient réalisées avec une incertitude donnée par polluant, il est donc essentiel pour les AASQA de disposer d'outils leur permettant de déterminer l'incertitude liée à leurs mesures.

Deux approches complémentaires peuvent être suivies pour atteindre cet objectif :

- Par combinaison des incertitudes élémentaires sur chaque maillon de la chaîne de mesure (mélange pour étalonnage, caractéristiques métrologiques des analyseurs, pertes dans les lignes...) déterminées au sein de différents programmes. En particulier, au delà de la traçabilité des mesures aux étalons de référence, il est apparu nécessaire de vérifier la qualité du prélèvement réalisé, et de quantifier les éventuelles pertes du polluant étudié.
- Par approche comparative, via des mesures en parallèle, lors d'exercices d'intercomparaisons.

Le croisement entre ces deux approches est extrêmement classique, et explicitement prévu dans l'ISO 17025.

Les travaux 2003 du LCSQA ont permis de traiter, en parallèle ces deux approches, en apportant des enseignements sur certains points particuliers.

6.1 ESTIMATION DES INCERTITUDES LIEES AUX SYSTEMES DE PRELEVEMENT [5]

Une méthode de contrôle du prélèvement a été développée, afin de s'assurer qu'il n'y a pas de perte dans le système de prélèvement qui pourrait être causée par des fuites ou des matériaux qui ne sont pas bien adaptés.

Après développement de cette méthode en laboratoire et validation en grandeur réelle, il a été décidé d'appliquer cette méthode dans trois réseaux de mesure appartenant à des régions différentes pour déterminer si les systèmes de prélèvement donnent lieu à des adsorptions de polluants et pour estimer l'incertitude due aux systèmes de prélèvement, à savoir Arémartois, ASPA et AAPS.

- Cette méthode a permis de mettre en évidence des phénomènes au niveau des crépines.
- Il n'a pas été observé de différence notable entre les lignes monopolluant et multipolluants.
- Le polluant qui est le plus souvent piégé est l'ozone.
- Au niveau des conditions climatiques, aucune différence importante n'a été observée sauf dans le cas de pluie importante. En effet, lors des essais, il y a eu deux jours de pluie sur un des sites et l'on a noté que le signal ne se stabilisait pas. Les mesures étaient très bruitées pour le SO₂.

Les premiers essais étant concluants et la méthode validée, il est envisageable d'utiliser maintenant les analyseurs des réseaux de mesure pour réaliser les mesures.

Actuellement, un système qui permettrait d'utiliser cette méthode de manière automatique est en cours de test.

6.2 ORGANISATION D'INTERCOMPARAISONS [6] [7]

Les travaux consacrés aux exercices d'intercomparaison visent à :

- estimer l'incertitude des mesures réalisées dans les AASQA, au moyen d'essais menés dans des conditions représentatives du parc de stations de mesure ; il ne s'agit pas du tout de contrôler l'ensemble des stations, un échantillonnage est largement suffisant.
- mettre à la disposition des AASQA un concept d'intercomparaison leur permettant de répondre aux exigences de l'Arrêté « Modalités de surveillance ».

On distingue la comparaison de groupe (avec ou sans dopage), réunissant un nombre important de participants, et la comparaison simple (avec ou sans dopage), associant un moyen mobile et une station de mesure. Dans tous les cas, il s'agit de travailler sur un nombre suffisant d'entités pour être représentatif du parc français.

Deux voies ont fait l'objet d'essais fin 2002 et courant 2003 :

- Comparaison de moyens mobiles (Interreg-ASPA, mai 2003)
- Comparaison d'une station mobile avec une station fixe (campagne de Nogent-sur-Oise, décembre 2003)

Exercice d'intercomparaison de moyens mobiles [7]

Le programme de recherche Interreg III¹ piloté par l'Aspa, en collaboration avec différents organismes a permis d'impliquer un nombre important d'AASQA, avec des moyens mobiles qui ont été déployés à l'échelle régionale. Ces laboratoires mobiles ont été réunis au préalable du 12 au 16 mai, pour une opération de " contrôle qualité / assurance qualité ", visant à déterminer l'intervalle de confiance associé aux mesures de l'ensemble des participants (norme ISO 5725), et comparable à une incertitude (GUM).

Cet exercice a réuni 16 participants, 18 entités de mesure, 80 analyseurs, sur les paramètres suivants : NO/NO₂, O₃, SO₂, CO, PM₁₀.

Les éléments marquants sont les suivants :

- en terme de simple comparaison :
 - Mise en évidence de questions techniques non détectées par les procédures initiales ou les systèmes automatiques (au moins 11 appareils, soit 13,75% du parc) ;
 - retour d'expérience marquant sur l'utilisation des TEOM (influence de la climatisation) ;
- en terme de quantification des écarts :
 - pour la première fois au niveau français, détermination de l'intervalle de confiance (base horaire) pour des stations de mesure « Air ambiant » ;
 - exploitation limitée de la base de données en raison de concentrations majoritairement faibles (NO, O₃, SO₂, CO, PM₁₀) ;
 - dans le cas du dioxyde d'azote, le seuil de 15% est approché avec dans le meilleur des cas une valeur de 21% ;
 - dans le cas de l'ozone, le seuil de 15% est atteint dans la gamme 40 – 100 µg.m⁻³.

Le niveau du maxima de concentration rencontré, et le nombre de valeurs éloignées du zéro, ont un poids majeur : une étendue limitée pénalise les participants à une intercomparaison. On peut raisonnablement penser que l'augmentation du nombre de valeurs non-nulles, et un développement de la plage vers de plus fortes concentrations, devrait permettre d'atteindre de meilleurs intervalles de confiance relatifs, à l'exemple de l'ozone.

En conséquence, la mise à disposition de niveaux de concentration significatifs doit être recherchée, en cherchant à s'approcher le plus possible des valeurs limites horaires.

Exercice de comparaison station fixe - station mobile [6]

La majorité des stations étant par nature fixes, nous avons proposé d'évaluer le potentiel de l'utilisation d'un moyen mobile, pour la comparaison entre une station fixe et une autre entité de mesure.

Pour ce faire, une campagne de mesure a été menée en novembre 2002 : elle a impliqué une station du réseau de surveillance ATMO PICARDIE, et le laboratoire mobile de l'unité qualité de l'air de l'INERIS.

Les paramètres considérés sont les suivants : NO, NO₂, O₃, SO₂, PM₁₀ (TEOM).

¹ programme de recherche intitulé « étude diagnostique d'un épisode estival de pollution. »

Sous réserve de contraintes d'espace (placement du camion laboratoire), il apparaît que ce type de réalisation est assez simple de mise en œuvre.

En terme de potentiel, la seule réserve à apporter concerne l'étendue de la gamme de concentration rencontrée : dans le cas présent, malgré une présence de près de deux semaines, la comparaison sur le dioxyde de soufre n'a pu être menée, en raison d'un niveau de concentration extrêmement faible ; en ce qui concerne les autres paramètres, mis à part la mesure PM₁₀, les domaines de concentration explorés sont restés modestes.

Le calcul de corrélation et la confrontation aux spécificités de qualité établis par le laboratoire européen ERLAP (pente, offset), mettent en évidence une très bonne convergence des résultats entre les deux entités ayant participé à l'exercice.

Ceci est d'autant plus satisfaisant, que si le besoin de comparaison existe en terme de mesure horaire, cette étude a été menée sur une base de données ¼ horaire, beaucoup plus pénalisante, compte tenu de la variabilité plus importante des résultats sur un quart d'heure que sur une heure.

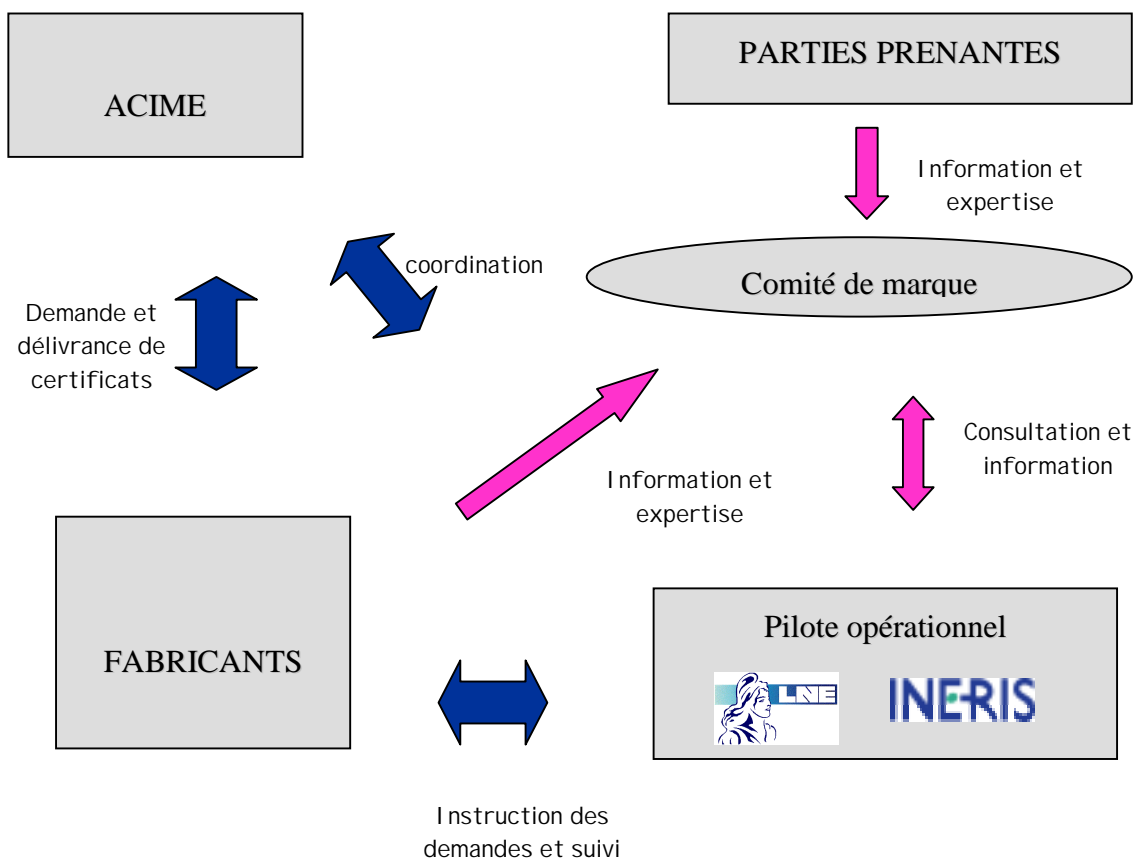
7. CERTIFICATION DES APPAREILS DE MESURE [8] [9]

L'association ACIME (association pour la certification des instruments de mesure pour l'environnement) a été constituée le 29/09/03.

Le comité de marque NF a été constitué le 01/10/03.

Ce comité est composé de divers collègues assurant une représentation équilibrée des diverses parties prenantes : Fournisseurs, fabricants, utilisateurs, consommateurs, prescripteurs, experts, organismes techniques, administrations.

Les relations entre les différents acteurs sont les suivantes :



Le règlement de la marque a été approuvé par AFNOR CERTIFICATION le 30/10/03. Le premier comité de marque a eu lieu le 05/11/03.

Compte tenu des audits réalisés au mois d'octobre 2003 et des résultats d'évaluation des matériels obtenus antérieurement dans le cadre du LCSQA, des propositions d'admission à la marque NF ont été prononcées par le comité de marque.

*Harmonisation des stratégies de
surveillance*

Métrieologie des Particules

METROLOGIE DES PARTICULES

1. AVANT-PROPOS

La directive européenne 1999/30/CE préconise d'effectuer des mesures des particules en suspension PM_{10} et $PM_{2,5}$ à l'aide d'une méthode de référence gravimétrique.

Si d'autres méthodes sont utilisées, il convient de vérifier à l'aide de campagnes d'inter-comparaison, leurs équivalences à une méthode de référence.

Si l'équivalence d'une méthode alternative n'est pas reconnue, il convient de déterminer entre cette méthode et la référence gravimétrique, un « facteur (ou une relation) constante », ce qui est la traduction de la formulation anglaise d'origine « consistent relationship or factor ». Il convient de noter que le terme anglais « consistent » désigne plutôt quelque chose de « cohérent » ou « logique » (voire d'« uniforme »)

Si un Etat Membre n'a pas déterminé de facteur (ou relation), il doit appliquer un facteur de correction par défaut de valeur 1,3 aux données issues des méthodes alternatives, c'est-à-dire les appareils utilisés en France par les AASQA : les jauges bêta et les TEOM.

2. INTRODUCTION

Les AASQA n'utilisent pas en routine de méthode gravimétrique, et cela implique :

- le choix d'une méthode de référence,
- la mise en place de campagnes d'inter-comparaison,
- l'existence d'une méthode d'acceptation ou de refus d'équivalence,
- l'étude du bien-fondé d'éventuels facteurs de correction.
- l'existence d'une méthode de calcul de ces facteurs (ou de relations) « consistent ».

Un programme pilote national sur les particules en suspension a été lancé par l'ADEME en 2000, et a été mis en place par le LCSQA (Ecole des Mines de Douai et INERIS). Les objectifs ont été définis de manière à appliquer les exigences décrites dans la directive 1999/30/CE et qui nécessitent la mise en œuvre de mesures PM_{10} et $PM_{2,5}$.

Des mesures comparatives ont été menées sur la fraction PM_{10} entre mesures gravimétriques (mesure de référence) et mesures automatiques (TEOM) afin de répondre à l'engagement des Etats membres sur l'application d'un facteur correctif éventuel.

Les premiers résultats de ces essais ont témoigné de la difficulté de quantifier l'aérosol ambiant et de fixer un facteur correctif aux données issues des TEOM.

Dans son programme de travail 2003, le LCSQA a souhaité aller au-delà de la simple comparaison d'appareils en proposant :

- de justifier le choix de la référence gravimétrique,

- de poursuivre ou compléter les campagnes de comparaison,
- de recenser les artefacts rencontrés par les AASQA sur les TEOM,
- d'expliquer leurs écarts à la référence par l'étude des aérosols urbains,
- de tester les améliorations possibles apportées au TEOM,
- d'étudier l'opportunité d'utiliser un facteur de correction.

3. ACTIVITES DE NORMALISATION [9] [10]

L'INERIS et l'EMD ont participé à l'élaboration de la norme NF X 43-014 sur la collecte des retombées totales publiée en 2003. L'EMD prépare un avant-projet de révision de la norme NF X 43-007 sur la collecte des retombées sèches.

Pour ce qui concerne les particules en suspension, il apparaît évident aujourd'hui que la norme européenne EN 12341 limitée à la qualification de têtes PM₁₀ ne répond pas aux besoins des utilisateurs de méthodes automatiques, (jauges Bêta et TEOM), qui étaient exclues du champ d'application de cette norme.

Compte tenu de ce fait, les travaux européens ultérieurs relatifs aux particules PM_{2,5} ont été mis en place différemment afin :

- de revoir les critères de choix des références gravimétriques,
- de prendre en considération les méthodes automatiques,
- et de revoir les méthodes statistiques de comparaison.

L'EMD et l'INERIS ont participé aux réunions du CEN TC264 / GT 15 - Méthode de référence pour les matières fines en suspension PM_{2,5}, dont le document est en phase finale de préparation et sera mis à l'enquête en 2004. L'EMD a participé aux réunions du CEN TC264 / GT 15 - Ad hoc – traitement statistique – Incertitudes de mesurage des PM_{2,5} : En fait, le projet de document issu d'un GT européen sur la détermination de l'équivalence entre des appareils de mesure a été choisi in fine.

4. REFERENCE GRAVIMETRIQUE

4.1 R&P PARTISOL 2025 [11]

Un appareil candidat à la référence selon la norme EN 12341 doit avoir un intervalle de confiance de répétabilité **IC95% < 5µg.m⁻³** ; la tête PM₁₀ du même type que celle du R&P Partisol 2025 testée dans le cadre de la norme EN 12341 avait manqué de peu cette valeur requise. Depuis 1998, date de la fin des essais, les techniques ont évolué et le R&P Partisol 2025 utilisé ensuite pour la mesure des PM_{2,5} dans le cadre des essais liés à l'élaboration du projet de norme CEN sur les PM_{2,5} du CEN TC264 / GT 15 respecte ce critère.

L'intervalle de confiance de répétabilité obtenu à la suite de ces essais réalisés dans 9 villes européennes est de **4,32 µg.m⁻³** pour 617 mesures dupliquées (entre 2,12 et 6,68 selon les villes). Le Partisol peut donc être considéré comme une référence acceptable pour les PM₁₀ de la présente étude, à défaut de mesures dupliquées avec cet appareil en France.

4.2 NOUVEAU PRELEVEUR ENVIRONNEMENT S.A. [12]

Un nouveau préleveur séquentiel à bas volume pour les particules en suspension sur filtres (PM162M) est proposé par la société Environnement SA. Une présentation critique de cet appareil susceptible d'être utilisé en réseau de surveillance de la qualité de l'air a été faite. Il est équipé d'une tête de prélèvement PM₁₀ échantillonnant sur filtre de diamètre 47 mm à un débit de prélèvement de 2,3 m³.h⁻¹.

Ce débit de prélèvement plus important que celui des appareils actuellement utilisés en AASQA (1 m³.h⁻¹) a donc l'avantage de prélever une quantité de matière plus importante en vue d'une analyse chimique. Cette tête est conforme à la norme EN 12341 et est largement utilisée par certains pays comme l'Allemagne. A ce jour, l'appareil est encore en cours de développement, le préleveur mis à la disposition du LCSQA n'étant pas l'appareil définitif.

5. CAMPAGNES DE COMPARAISONS DES TEOM VS PARTISOL [11] [13]

Afin de répondre à la question fondamentale non abordée par la norme EN 12341, concernant le degré d'équivalence entre des méthodes automatiques de mesure des PM₁₀ par rapport à une méthode gravimétrique de référence, le LCSQA a été chargé d'une mission d'assistance aux AASQA relative au suivi technique, à la coordination d'un programme pilote de mesurage gravimétrique des particules en suspension PM₁₀ et PM_{2,5}, à la centralisation et au traitement des données.

Plusieurs campagnes de mesure gravimétrique des PM₁₀ ont été réalisées dans 12 villes françaises entre 1999 et 2003, dans le cadre et hors du cadre du programme pilote, pour permettre de comparer les mesures automatiques des PM₁₀ réalisées à l'aide des appareils TEOM avec la mesure gravimétrique prise comme référence (échantillonneur sur filtre R&P Partisol 2025) :

Bordeaux, Clermont-Ferrand, Douai, Grenoble, Le Havre, Lille, Lyon, Marseille (2), Paris, Quillebeuf, Rouen, Strasbourg (2), Toulouse et Vitry s/Seine.

On a constaté sur 1552 groupes de données que 68 % des écarts

(Partisol 2025 - TEOM) sont compris entre - 5 et + 5 µg.m⁻³, sont répartis temporellement sur 73% des jours surveillés en été et 62% des jours surveillés en hiver ; les écarts sont répartis spatialement sur 61% des jours surveillés dans la moitié sud de la France et 74% des jours surveillés dans la moitié nord.

Il apparaît aussi que les TEOM ont enregistré 2,8 fois moins de dépassements de la valeur limite de 50 µg.m⁻³ fixée par la directive que les Partisol 2025, et que la moyenne générale des mesures effectuées avec les TEOM est de 14% plus faible qu'avec les Partisol 2025.

6. COMPORTEMENT DES APPAREILS TEOM [12]

Des Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air ont observé un comportement jugé atypique sur leurs appareils de marque Rupprecht & Patashnick type TEOM (valeurs négatives, pics de concentration après observation de ces valeurs négatives, chute soudaine des mesures). A partir d'une enquête effectuée par le LCSQA, ce rapport donne une analyse technique des causes possibles accompagnée de

recommandations sur l'utilisation de l'analyseur de particules en suspension R&P TEOM afin de limiter l'apparition de ces valeurs.

Concernant l'observation de valeurs atypiques sur la microbalance à variation de fréquence R&P TEOM, le cas des valeurs négatives est le plus fréquent et se justifie essentiellement par un événement transitoire (variation rapide de la concentration et/ou de la nature des particules en suspension et/ou des conditions météorologiques telles que la température et l'humidité relative ambiantes) associé à la grande sensibilité de l'appareil. Des recommandations techniques sont émises sur le plan des servitudes d'utilisation de l'appareil ainsi que de l'exploitation de ses données afin de limiter le risque d'apparition de valeurs atypiques. L'élimination de données observées dans ces cas de figure peut alors être justifiée.

7. ETUDE DE L'AEROSOL URBAIN [13]

7.1 LES EPISODES HIVERNAUX

Au cours des travaux précédents, nous avons mis en évidence, principalement en période hivernale, la présence de fortes concentrations en nitrate d'ammonium lors d'épisodes de pollution particulaire. En terme de caractérisation chimique, l'objectif a été concentré sur une meilleure connaissance des processus de transformation des gaz en particules et leur impact sur les épisodes de fortes concentrations. En collaboration avec AIRPARIF et AIRNORMAND, trois sites ont été instrumentés: deux sites urbains de fond (Paris et Rouen) et un site rural en Ile-de-France (Prunay). Un suivi particulier des concentrations en nitrates, sulfates et ammonium particulaires a été réalisé.

Au cours de cette campagne d'échantillonnage deux épisodes, avec des concentrations particulaires élevées, ont été observés le 22 février et le 21 mars 2003. Les concentrations PM_{10} (données Partisol 2025) sont égales, respectivement lors des deux épisodes, à 89,6 et 118,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sur le site de Gennevilliers. Au même dates les concentrations étaient égales à 83,6 et 91,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sur le site de Rouen. De manière plus surprenante, des concentrations équivalentes ont été observées sur le site rural de Prunay, 79,6 et 108,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et témoignent clairement de l'impact géographique de ce type d'épisode.

D'une manière générale, le profil des concentrations en PM_{10} au cours des mesures est relativement similaire sur les trois sites. Les concentrations observées sur le site rural de Prunay sont légèrement plus faibles que celles mesurées sur les deux sites urbains de Gennevilliers et de Rouen, mais cependant bien corrélées.

Les analyses chimiques ont été réalisées uniquement sur les sites de Gennevilliers et de Prunay. Elles montrent une nouvelle fois l'influence du nitrate d'ammonium et dans une moindre mesure celle du sulfate d'ammonium lors de ces épisodes. Le 22 février on observe une concentration en nitrates équivalente à Gennevilliers et Prunay, respectivement de 24,2 et 23,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et le 21 mars de 44,0 et 43,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Ceci dénote une nouvelle fois l'impact régional de l'épisode, voir même une implication plus large de type continental.

Les mesures réalisées avec l'impacteur en cascade sur le site de Gennevilliers donnent la distribution granulométrique des différents composés (nitrate, sulfate et ammonium) et montrent que ces composés présentent une granulométrie inférieure à 2 μm notamment

lors de l'épisode du 22 février. Ces mesures mettent en évidence la présence d'un aérosol secondaire durant ce type d'épisode.

Les épisodes du 22 février et du 21 mars 2003, ont fait l'objet d'une étude prospective particulière dans le cadre de l'exploitation des données par un modèle de Chimie-Transport à l'échelle continentale et régionale. Le traitement des données issues des deux épisodes a permis une première validation à l'échelle régionale des composés formant l'aérosol. La modélisation à l'échelle continentale permet donc de prendre le recul nécessaire pour comprendre l'apparition de tels épisodes observés dans une région précise.

7.2 LA GRANULOMETRIE DE L'AEROSOL URBAIN

Les effets des particules sur la santé dépendent tout d'abord de l'efficacité de rétention du système respiratoire laquelle est en lien direct avec leur dimension. L'objectif de cette étude a été de documenter, pour la première fois, la situation française en terme d'exposition aux particules submicroniques selon une démarche « surveillance de la qualité de l'air ».

Dans ce but, le suivi de l'aérosol dans la gamme 10 nm – 500 nm a été assuré durant 5 semaines, au niveau de la station de fond de Gennevilliers, appartenant au réseau AIRPARIF. Durant cette période, la concentration en nombre s'est étendue essentiellement de 5.000 à 35.000 particules.cm⁻³. La comparaison avec les observations d'autres stations européennes montre que ces résultats se situent à des niveaux typiques des zones urbaine et périurbaine.

Du point de vue distribution en taille, les granulométries du sulfate, ammonium et nitrate particulaires et de l'aérosol entre 0,01 et 0,5 µm ont été déterminées; ceci a permis, d'une part, de caractériser l'exposition à ce type de particules, et d'autre part, d'étudier le niveau de corrélation avec les techniques totales (PM₁₀ et PM_{2.5}).

On observe par ailleurs la dissociation, au sein de la classe des particules submicroniques, entre les particules ultrafines (10 – 100 nm), dominant la concentration en nombre et douées d'une certaine « autonomie », et les particules « fines » (100 – 500 nm) jouant visiblement un rôle non-négligeable en terme massique, et de ce fait présentant un lien net avec la fraction PM_{2.5}. Ceci montre bien le fait que les moyens de surveillance actuels, axés sur la mesure de la concentration massique, sont avant tout influencés par les particules supérieures à 0,1 micron, voire plus. Ce constat justifie tout à fait la demande de différentes instances (OMS, CAFE, CPP) quant à la prise en compte, au plus tôt, de l'impact sanitaire lié aux particules ultrafines.

8. AMELIORATIONS APPORTEES AU TEOM

8.1 PAR LE SYSTEME SES SUR TEOM PM_{2.5} [12] [13]

La sous-estimation par le TEOM des concentrations massiques en particules due au chauffage à 50°C d'une partie du TEOM de base, peut être réduite par l'utilisation d'un système de déshumidification de l'échantillon avant la mesure. Cela permet d'abaisser la température de fonctionnement de la microbalance à 30°C et de limiter les phénomènes de perte en eau de l'aérosol collecté ou la volatilisation de substances volatiles ou semi-volatiles, d'aérosols secondaires (nitrates, sulfates), contenus essentiellement dans la fraction PM_{2.5}.

Une étude de ce système a été effectuée par comparaison avec le TEOM en configuration classique $PM_{2.5}$ et avec une référence gravimétrique (R&P Partisol 2025 en $PM_{2.5}$). Le système SES montre une efficacité correcte pour des concentrations moyennes journalières inférieures à $20 \mu g.m^{-3}$. Il permet alors de donner des résultats très comparables avec la référence gravimétrique.

Par contre, dans une situation de proximité (automobile, industrielle), le système SES peut s'avérer être d'une efficacité insuffisante au-delà du seuil de $20 \mu g.m^{-3}$ en moyenne journalière. Une utilisation de ce système ne semble donc n'être envisageable qu'en situation de fond. Ceci nécessite d'être confirmé sur d'autres sites de mesure.

Les contraintes techniques pour l'emploi d'un tel système sont les mêmes que pour une configuration de TEOM en PM_{10} , à savoir une difficulté d'installation sur un matériel déjà en place en station et un entretien de l'appareil pouvant s'avérer coûteux, (modification de montages existants) et des servitudes de maintenance (nettoyage / régénération des membranes Nafion). Compte tenu de ces remarques, un tel système ne semble pas être la solution idéale pour combler l'écart entre le TEOM et la référence gravimétrique.

8.2 PAR LE SYSTEME FDMS [13]

Afin de mieux comprendre les écarts observés lors des campagnes précédentes et d'adopter un facteur correctif éventuel pour les mesures du TEOM, un suivi en continu des concentrations a été réalisé en collaboration avec AIRPARIF sur la station de Gennevilliers, en mettant en œuvre un TEOM de nouvelle génération (TEOM équipé du système FDMS), qui permet d'estimer la perte des composés les plus volatils se produisant avec le TEOM classique fonctionnant à $50^{\circ}C$ et de corriger les mesures. En parallèle, l'analyseur de nitrates 8400 de R&P, a été associé à ces mesures. Le dispositif instrumental a été complété par un TEOM classique et une mesure gravimétrique avec un Partisol 2025.

Les mesures réalisées sur le site de Gennevilliers, au cours d'une année, montrent que les écarts entre le TEOM $50^{\circ}C$ et la méthode gravimétrique de référence peuvent être très variables. Les ratios Partisol/TEOM les plus élevés ont été observés en hiver lors d'épisodes très particuliers et sont principalement conditionnés par la composition chimique de l'aérosol.

Ces observations témoignent que l'application d'un facteur correctif défini de manière empirique ne peut pas être scientifiquement défendue et la recherche d'une solution instrumentale a été privilégiée. Les mesures réalisées avec un TEOM équipé du système FDMS ont mis en évidence une très bonne équivalence avec la méthode de référence gravimétrique et ceci indépendamment de la période des mesures (été ou hiver), des concentrations observées (faibles ou élevées) ou de la composition chimique de l'aérosol (présence ou non des composés volatils).

Ces premiers essais encourageants sont à confirmer par des campagnes sur d'autres sites.

Enfin, l'homogénéité relative des concentrations PM_{10} sur les sites de fond de la région Ile de France permet d'envisager une solution corrective des données tout en limitant le coût d'une nouvelle instrumentation pour les AASQA. En effet, une correction des TEOM $50^{\circ}C$ disposés en stations, sur une échelle régionale prédéfinie, pourrait être réalisée à partir d'un TEOM équipé du système FDMS disposé sur un site de référence.

9. ETUDE DE FACTEURS CORRECTIFS [11] [13]

9.1 NORME EN 12341

On a appliqué aux résultats des 16 séries de mesures parallèles de TEOM et de Partisols 2025, les critères d'équivalence de la norme EN 12341, entre un appareil candidat à l'équivalence (le TEOM) et l'appareil de référence gravimétrique (le Partisol 2025), c'est-à-dire que la droite de régression linéaire classique $Y = f(X)$ s'inscrit dans la zone graphique « $y = x \pm 10 \mu\text{g.m}^{-3}$ ».

Il apparaît que seulement 4 des 6 stations de la zone sud ont subi ce test avec succès, soit Toulouse, Lyon, Marseille (2) et Grenoble, mais pas Bordeaux ni Clermont-Ferrand. La cause de refus est la faible valeur générale des pentes des droites de régression qui entraînerait un facteur de correction surestimé : 1,5 .

Les régressions linéaires, orthogonales passant par le point moyen ou orthogonales forcées au point zéro, présentent des pentes plus élevées et donc des facteurs de correction plus faibles.

Selon les stations de mesure, et le mode de calcul, ces facteurs s'étendent de 0,96 à 2,01 , et ne sont pas homogènes entre les zones nord et sud d'une part, et entre l'été et l'hiver d'autre part.

Les campagnes de mesure ont montré qu'il existe deux séries distinctes de couples de mesure selon l'importance des composés semi-volatils contenus dans les particules, essentiellement dans les $\text{PM}_{2,5}$ et plutôt en hiver et que 68% des écarts absolus (Partisol – TEOM) $< 5 \mu\text{g.m}^{-3}$ n'a pas à être corrigé et constitue un des critères d'acceptation d'une référence, donc à fortiori d'une méthode candidate à l'équivalence.

9.2 TEST D'EQUIVALENCE SELON LE PROJET EUROPEEN

La commission européenne avait mandaté un groupe de travail ad hoc sur la détermination de l'équivalence entre des appareils de mesure. Le chapitre 9 du rapport de ce GT est dédié aux fines particules. Etant donné la forte probabilité que ce texte soit adopté, la procédure correspondante a été appliquée aux 16 séries de comparaisons entre les TEOM et les Partisol 2025 pour la mesure des PM_{10} .

Le principe consiste dans une première étape à établir l'incertitude relative au niveau de la valeur limite $50 \mu\text{g.m}^{-3}$ entre 2 appareils à comparer et à attribuer à l'appareil candidat l'équivalence à la référence si cette incertitude respecte les objectifs de qualité des mesures stipulés dans la Directive, soit mieux que 25%. Il s'avère que 8 TEOM sur 14 sont déclarés équivalents au lieu des 4 avec EN 12341.

9.3 EQUATION DE CORRECTION DES DONNEES TEOM-PM10

Etant donné que la fonction Partisol 2025 = f(TEOM) n'est pas linéaire, une équation de type polynomial a été proposée. Le facteur de correction croît progressivement avec la concentration mesurée par le TEOM de telle manière qu'il atteigne la valeur du facteur global des campagnes 1,22 au niveau de la valeur limite. On a ensuite corrigé les données des différentes stations à l'aide de cette formule recalculée individuellement pour chaque station.

Après cette correction, toutes les stations remplissent le critère d'objectif de qualité ; cependant, pour certaines d'entre elles, les pentes et les ordonnées à l'origine ne respectent pas leurs critères respectifs de pente proche de 1, et/ou d'ordonnée proche de 0.

Les 109 dépassements de la valeur limite obtenus avec les Partisol sont ainsi reconstitués à la même valeur et la moyenne générale des TEOM n'est plus que de 5% inférieure à celle des Partisol, au lieu de 14%.

10. CONCLUSION

Les travaux de normalisation montrent des divergences sur les moyens statistiques de comparaison des appareils, entre les normes relatives aux PM_{10} (EN 12341), aux $PM_{2,5}$ (projet CEN 264 / GT15) et le rapport du GT ad hoc européen. Le choix des références gravimétriques n'est donc pas une donnée absolue.

Les campagnes de comparaison des TEOM avec les Partisol ont montré des écarts très disparates selon les régions et selon les saisons.

Les AASQA ont constaté un certain nombre d'artefacts lors du fonctionnement des TEOM.

Les variabilités chimiques et granulométriques des aérosols urbains compliquent beaucoup leurs mesures gravimétriques.

Des améliorations apportées au TEOM (SES ou FDMS) semblent résoudre une partie des problèmes.

Les possibilités de correction des données présentées dans les diverses études du LCSQA n'aboutissent pas toutes vers les mêmes résultats.

Pour ces diverses raisons, la France a pris la décision de ne pas appliquer pour l'instant de facteur correctif aux données TEOM, mais d'essayer de privilégier des solutions instrumentales permanentes de référence.

Pour cela, d'autres campagnes d'essais divers doivent être mis en œuvre en 2004 pour confirmer des résultats obtenus.

*Harmonisation des stratégies de
surveillance*

Métrologie des COV

METROLOGIE DES COV

1. INTRODUCTION

Dans son programme 2003, le LCSQA a mené des travaux sur l'ensemble des techniques utilisées pour la mesure des COV en abordant les points suivants :

- La mesure des COV en continu en terme de formation et d'assistance technique aussi bien pour les analyseurs de BTEX que pour les analyseurs de COV spécifiques, en terme d'assurance qualité au travers de l'organisation d'un exercice d'intercomparaison et en dernier lieu au travers d'une étude visant à étendre la gamme des COV aujourd'hui mesurés aux espèces organo-chlorés,
- La mesure séquentielle des COV à la fois au travers de l'évaluation de méthodes d'échantillonnage passif (couvrant aussi bien la mise au point et la validation de deux techniques d'étalonnage que des essais en chambre d'exposition ou l'évaluation de deux types de tubes sur site) et au travers d'études concernant l'échantillonnage actif et l'utilisation des équipements disponibles dans les AASQA pour leur analyse,
- Une étude de cas relative à l'exposition aux aldéhydes et en particulier le formaldéhyde dans différents micro-environnements,
- Suite à la journée technique du 20 juin 2003, on a entamé la synthèse des différentes normes et procédures de référence utilisables pour la mesure des COV à l'air ambiant.

En dernier lieu plusieurs actions ont été menées en terme de communications nationales et internationales afin de présenter et de faire le bilan des actions menées en terme de COV dans le cadre du LCSQA .

2. MESURE DES COV EN CONTINU

2.1 ACCOMPAGNEMENT TECHNIQUE DES AASQA [14]

Une part importante de l'activité 2003 du LCSQA dans le domaine des COV a été consacrée à des actions d'assistance directe aux AASQA :

- Formation du personnel à l'utilisation des analyseurs automatiques : stage « BTEX »,
- Assistance aux AASQA suite à des demandes ponctuelles concernant en particulier la validation des données ou la mise en place des techniques d'étalonnage,
- Préparation de pièges de préconcentration,
- Analyse de mélanges gazeux étalons (à noter des écarts pouvant atteindre plus de 40 % entre la teneur certifiée et la teneur évaluée)
- Prélèvement et analyse de canister, en cas de doute sur un analyseur.

2.2 EXERCICE D'INTERCOMPARAISON AU TRAVERS DE LA CIRCULATION DE CANISTERS [14]

Dans le cadre de la surveillance des précurseurs de l'ozone, des analyseurs de COV ont été implantés au cours de l'année 2001 dans quelques réseaux de mesure.

Afin d'assurer la qualité des mesures de COV, des exercices d'intercomparaison avec circulation de canisters dans l'ensemble des réseaux intéressés ont été conduits en 2002 et 2003.

En 2003, une 1^{ère} circulation d'échantillons d'air zéro et de l'étalon a eu lieu en novembre. Une 2^{ème} circulation concernant les échantillons d'air ambiant est prévue début 2004.

Dans un premier temps, l'analyse du mélange gazeux « AIR ZERO » n'a révélé aucune contamination particulière pour les systèmes analytiques concernés. Les circulations du mélange gazeux « ETALON » sont satisfaisantes avec une répétabilité, évaluée au travers du coefficient de variation, de l'ordre de 5% et des écarts par rapport à la référence qui, à quelques exception près, sont de l'ordre de 15 à 20%. Ceci indique une procédure d'étalonnage, en général, correcte et maîtrisée. Cependant, cette seconde circulation montre l'intérêt du Contrôle Qualité sur une surveillance au long terme.

Enfin une analyse plus fine de l'ensemble des résultats (étalon et air ambiant) sera réalisée lorsque toutes les données auront été transmises et notamment au travers du calcul d'un Z-score.

En dernier lieu, les résultats obtenus par l'utilisation de coefficients de réponse pratiques et théoriques pourront servir de base à réflexion plus large concernant la technique d'étalonnage utilisée dans l'ensemble des AASQA conduisant la mesure des COV, et notamment la possibilité de disposer d'un étalon de référence national.

2.3 ETUDE DE LA MISE AU POINT DE LA MESURE EN CONTINU DES COV TOXIQUES [15]

La mesure en continu des hydrocarbures non méthaniques (HCNM) par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air en France concerne actuellement, de manière générale, les 31 composés organiques volatils (COV) cités dans la directive européenne relative à l'ozone dans l'air ambiant (directive 2002/3/CE du 12 février 2002). Or, compte tenu, d'une part, de l'évolution du contexte réglementaire national et international, vers un renforcement du contrôle des émissions industrielles des composés chlorés en particulier et, d'autre part, de la présence notable de ces composés toxiques lors de plusieurs campagnes de mesure, il est apparu opportun de développer une méthode d'analyse automatique permettant d'étendre la mesure actuelle des 31 COV aux composés organochlorés.

Les 17 composés chlorés visés par l'US-EPA (norme TO-14) ont été sélectionnés. La méthode d'analyse des 31 COV par chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle développée à l'EMD a servi de point de départ au développement de la nouvelle méthode.

L'étude de la séparation chromatographique des composés chlorés avec les 31 COV a permis de déterminer pour chacun d'entre eux la colonne sur laquelle le composé est élué et le temps de rétention correspondant.

L'étape suivante consistait en l'étude du volume de perçage des composés visés. Après vérification de l'efficacité du piège relativement aux 31 COV, aucun phénomène de

perçage n'a pu être décelé jusqu'à un volume échantillonné de 1800 mL, en particulier pour les composés chlorés les plus légers.

En dernier lieu, l'influence de deux paramètres a été étudiée, la température de thermodésorption et la présence de la membrane Nafion : une température de 300°C est bon compromis. Quant à la membrane Nafion, elle ne semble pas provoquer de rétention des composés chlorés visés.

La méthode analytique mise au point pour la mesure en continu des composés toxiques chlorés permet donc d'ores et déjà une analyse qualitative d'une grande majorité d'entre eux. Les conditions d'échantillonnage et d'analyse requises pour une séparation chromatographique de qualité ont été optimisées. La connaissance des coélutions permettra d'éviter les biais dans les analyses, en particulier lors de campagnes de mesure ciblées. Deux composés, le chlorométhane et le chloroéthane, ont toutefois manifesté un comportement atypique (manque de répétabilité et/ou de sensibilité important) et une mesure fiable de leur concentration nécessitera sans doute plus de précautions. La poursuite de ces travaux en 2004 devrait permettre *in fine* l'analyse qualitative et quantitative de ces composés toxiques en automatique dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air équipés. Cette méthode analytique pourrait être appliquée par la suite à la détermination des teneurs en COV organochlorés prélevés à l'aide de canisters ou de tubes adsorbants.

3. MESURE SEQUENTIELLE DES COV

A l'opposé des mesures en continu des COV menées aujourd'hui dans plusieurs réseaux, une alternative consiste à réaliser des mesures séquentielles soit par échantillonnage actif (de quelques heures à quelques jours) soit par échantillonnage passif (de 7 à 14 jours).

3.1 MESURE DE BTEX PAR ECHANTILLONNAGE PASSIF [16] [17]

Un échantillonneur passif peut être défini comme un dispositif capable de capter des composés dans l'air, à débit constant, grâce au seul processus de diffusion de ces composés dans l'air.

L'échantillonnage passif est devenu une technique courante dans le domaine de la surveillance de la pollution de l'air en milieu urbain. Sa facilité de mise en œuvre et son faible coût d'équipement en font un mode d'échantillonnage particulièrement bien adapté à la réalisation de campagnes de mesures intégrant un nombre important de sites. Divers échantillonneurs peuvent être utilisés et les travaux menés concernent deux types d'échantillonneur : le tube Radiello-Perkin Elmer (tube axial développé à l'INERIS) dont le prélèvement est réalisé suivant un axe et le tube Radiello dont l'échantillonnage se fait de façon radiale sur toute la longueur du tube.

- ***Préparation de cartouches étalon [16]***

Une première partie des études dédiées à la mesure des BTEX par échantillonnage passif a été consacrée au développement de deux techniques de préparation des cartouches étalons et à la validation des méthodes d'étalonnage utilisant ces cartouches étalons indispensables à l'analyse ultérieure des tubes exposés.

Les cartouches étalon ont été préparées, d'une part, par dopage par vaporisation d'une solution liquide dont les masses de composés sont connues, et, d'autre part, par dopage

gazeux à partir d'une bouteille à teneurs nominales en BTEX certifiées par le laboratoire COV de l'EMD. Les incertitudes sur la détermination des masses de composés, associées aux deux modes d'étalonnage, se sont révélées faibles (<2,5%).

- **Essais réalisés en chambre d'exposition [17] [18]**

Les essais réalisés en chambre d'exposition à l'INERIS, au cours de l'année 2003, ont été menés dans des conditions standard d'exposition (température 20°C, vitesse de vent de 1m/s, humidité relative de 50%) sur les deux types de tubes (le Radiello, le Radiello-Perkin Elmer fabriqué à l'INERIS).

Il s'avère que concernant les tubes axiaux, de type RPE (Radiello-Perkin Elmer) ou tubes Perkin Elmer classiques, les débits de diffusion, 60 fois plus faibles que pour les tubes Radiello, restent assez stables sur des durées de 14 jours. Il est à noter que de tels tubes pourraient être adaptés à des périodes d'exposition plus longues (1 mois par exemple). Il conviendrait néanmoins de vérifier ce point au travers d'essais en chambre d'exposition.

Concernant le tube Radiello, le débit de prélèvement, beaucoup plus important que celui des tubes axiaux de type Perkin Elmer, est assez stable sur les 7 premiers jours mais connaît une chute sensible pour des durées d'exposition supérieures. Ce résultat a été révélé lors des programmes d'essais en chambre d'exposition conduits conjointement à l'INERIS et à l'EMD.

Le programme d'évaluation engagé à l'EMD au cours de l'année 2002 concernant le tube Radiello comporte plusieurs volets. Le premier volet de ces travaux a concerné des essais en laboratoire qui ont eu pour objectifs d'estimer les paramètres généraux de la méthode (valeurs des blancs, limites de détection, débits d'échantillonnage dans les conditions standards, modes de conservation des échantillons) et d'évaluer les influences des facteurs environnementaux sur les débits d'échantillonnage au travers d'essais en chambre d'exposition .

Suite à ces essais réalisés en chambre d'exposition au cours de l'année 2002, des formules de correction des débits d'échantillonnage ont été établies. Ces équations permettent de calculer les débits d'échantillonnage modélisés du tube Radiello adaptés aux différentes conditions d'exposition. La modélisation intègre les effets spécifiques et combinés des principaux facteurs environnementaux (température, niveaux de concentration,...) qui affectent les mesures.

- **Evaluation des tubes à diffusion passive sur site [16] [17]**

Une évaluation des deux types de tubes a été réalisée sur deux sites de mesure équipés d'analyseurs en continu Perkin Elmer. Pour ce faire des campagnes de mesure des BTEX sur site ont été conduites conjointement par l'EMD qui met en œuvre les tubes radiaux Radiello et l'INERIS qui utilise des tubes axiaux Radiello-Perkin Elmer.

Concernant les tubes Radiello, la répétabilité des mesures s'est avérée satisfaisante pour l'ensemble des composés et pour des durées d'exposition de 7 et 14 jours. Les coefficients de variation se situent en moyenne entre 3 et 7%. La comparaison des mesures des tubes avec celles des analyseurs de COV Perkin Elmer montrent un bon niveau d'accord entre les deux méthodes, avec des différences qui apparaissent pour certains composés, notamment pour le benzène. Concernant le benzène, les résultats montrent que l'utilisation du débit modélisé (application de la formule de correction établie dans cette étude) permet d'éviter une sous-estimation des mesures des tubes et donne des valeurs en meilleur accord avec celles de l'analyseur de COV. Une première estimation de l'incertitude élargie de la

mesure réalisée sur un nombre limité d'essais montre qu'elle se situe à environ $\pm 30 \%$ pour le benzène et à $\pm 20 \%$ pour le toluène.

Concernant les tubes axiaux RPE, ces derniers conviennent bien à des mesures de benzène pour des concentrations supérieures à $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour des expositions de 7 et 14 jours. Pour des concentrations plus faibles, l'incertitude de mesure devient importante, de plus on observe une surestimation de la concentration en benzène. Pour les autres composés, à toutes les concentrations rencontrées, les valeurs mesurées sont en général très voisines de celles données par les analyseurs en continu. En dernier lieu, il convient de noter un bon accord des mesures réalisées avec les tubes axiaux entre les périodes de 7 jours et celles de 14 jours.

Ainsi, l'échantillonnage passif, avec l'utilisation de tubes à échantillonnage radial ou axial, constitue une méthode complémentaire en terme d'établissement de la valeur moyenne annuelle du benzène, en conformité avec la directive fille. Compte-tenu des études réalisées depuis plusieurs années, il sera possible de réaliser, au cours de l'année 2004, un bilan complet des performances des méthodes en regard des normes européennes et du texte-guide sur l'équivalence de méthodes alternatives par rapport à la méthode de référence.

3.2 UTILISATION DU TURBOMATRIX/GC PERKIN ELMER POUR L'ANALYSE DE COV PRELEVES SUR TUBES [19] [20]

Depuis 2001 plusieurs AASQA sont équipées de chaînes d'analyse des COV Perkin Elmer, qui comprennent un préconcentrateur-thermodésorbiteur automatique et un passeur de tubes de préconcentration remplis d'adsorbants, un chromatographe en phase gazeuse et des détecteurs (FID et/ou spectromètre de masse).

Compte tenu du fait que l'unité d'injection que constitue le Turbomatrix est capable de réaliser des prélèvements en mode direct (mode on-line) mais est également capable de réaliser la thermodésorption et l'injection de tubes ayant au préalable servi à l'échantillonnage des COV (tubes actifs et tubes passifs), il est apparu important d'étudier l'utilisation de ce matériel pour l'analyse des prélèvements de COV sur tubes en prenant le fonctionnement en mode on-line comme référence.

L'expérience d'utilisation de la chaîne analytique complète (préconcentrateur / analyse chromatographique avec double colonne/ double détection FID) dans un premier temps par l'EMD et dans un second temps par plusieurs réseaux dans son mode on-line a montré une stabilité dans le temps remarquable lorsque tous les paramètres de fonctionnement sont fixés. Cependant son utilisation pour l'analyse de tubes présente des difficultés spécifiques et demande un suivi très rigoureux des différentes opérations.

Les essais réalisés par l'INERIS montrent que le prélèvement actif des COV de 3 à 10 atomes de carbone est possible sur des tubes équipés de 2 ou 3 zones d'adsorbants, à des débits compris entre 20 et 200 mL/min, moyennant un certain nombre de précautions. Les points suivants ont fait l'objet d'un examen particulier :

- La température de désorption des tubes permettant la récupération de la totalité des composés piégés ($> 300^\circ\text{C}$),
- La conservation des prélèvements
- La disparité du comportement de tubes de différentes provenance et composition

- L'influence de l'humidité de l'air prélevé : pour ce type de prélèvement, la mise en œuvre d'une membrane Nafion adaptée, en respectant les conditions d'utilisation, est nécessaire et permet de réaliser une détermination des teneurs en COV à partir du propane, de qualité comparable à ce qui est réalisé en mode on-line.

Le prélèvement par canisters des précurseurs de l'ozone reste le plus adapté notamment parce qu'il permet d'analyser des composés à partir de C₂ et que, contrairement aux tubes multi-zones, la conservation se fait plutôt mieux en présence d'un taux d'humidité important. Néanmoins, les canisters restent une méthode lourde en terme d'investissement, de nettoyage et de manutention.

4. NORMES ET PROCEDURES DANS LE DOMAINE DES COV A L'AIR AMBIANT [17]

Les textes normatifs et procédures diverses publiées ou en cours de publication pour la mesure des COV dans l'air ambiant sont très nombreux à l'heure actuelle. Il nous est donc apparu nécessaire de faire une synthèse des textes les plus pertinents. Nous avons abordé cette synthèse en 2003. Ainsi, nous avons pu recenser les textes cités dans le tableau suivant :

Niveau	Objet	Nombre de textes
Normes européennes	Benzène	Pr NF EN 14662- parties 1 à 5 ; 5 textes
Normes européennes	Tubes à diffusion (tous pol-luants : COV, NO ₂ , ozone...)	EN 13528 : 4 textes
Normes ISO	Mesure des COV (air ambiant, intérieur et lieux de travail) par tubes d'adsorbants	NF EN ISO 16017 -1 et -2 : 2 textes
Projet issu du projet « AMOHA »	Prélèvement des COV par canisters	1 texte (procédure de nettoyage et prélèvements)
Procédures US EPA : 3 textes pour la mesure des COV, selon le type de prélèvement	Prélèvement et mesure des COV, canisters et tubes pompés	3 textes : TO 14A, TO 15, TO 17
Workshop spécifique au JRC en mars 2003	Précurseurs d'ozone	1 rapport (projet), 226 pp, à paraître, 2004
GT « équivalence des méthodes » coordonné par JRC	Méthodes équivalentes «air ambiant» : automatiques, manuelles, particules	1 texte couvrant 3 domaines, à paraître, 2004

L'étude comparative de ces textes, démarrée en 2003, sera poursuivie en 2004.

5. EXPOSITION AUX ALDEHYDES DANS DIFFERENTS MICRO-ENVIRONNEMENTS [21]

Les aldéhydes font partie de la famille des COV et sont présents dans l'air ambiant à de faibles concentrations de l'ordre du $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Certains d'entre eux sont classés par l'OMS comme cancérigènes probables et en particulier le formaldéhyde. Ce dernier composé est en plus le seul composé carbonylé présent dans la liste des précurseurs d'ozone pour lesquels des mesures sont recommandées dans la directive européenne relative à l'ozone dans l'air ambiant (directive 2002/3/CE du 12 février 2002).

Compte tenu de ces éléments, une étude pilote a été menée en 2003 en vue de caractériser l'exposition aux aldéhydes (formaldéhyde, acétaldéhyde, acroléine...) au cours des déplacements en milieu urbain. Pour ce faire, des tubes Radiello ont été portés soit par des volontaires au cours de leur déplacement à pied, à bicyclette ou moto, en train, bus et métro, soit installés dans des véhicules (automobiles, taxis).

L'ensemble des volontaires de cette étude présentait une grande disparité dans les modes de transports, ainsi que dans la durée quotidienne de ces déplacements. Il est donc délicat de tirer des conclusions définitives. Néanmoins quelques tendances se dessinent :

- les valeurs observées sont relativement élevées, en particulier comparativement aux mesures effectuées en air ambiant à Paris en 2000, par le Laboratoire de la Préfecture de Police,
- les valeurs sont dans l'ensemble cohérentes avec ce qui est habituellement mesuré en air intérieur. La médiane pour l'ensemble des participants est pour le formaldéhyde de $12,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$,
- les concentrations rencontrées dans les automobiles et taxis peuvent paraître globalement plus faibles que celles rencontrées dans les transports collectifs, mais en réalité, chaque catégorie présente quelques échantillons à des teneurs beaucoup plus élevées que la moyenne, alors que les concentrations moyennes sont dans l'ensemble équivalentes.

Pour qu'une telle étude permette de comparer les niveaux d'exposition auxquels sont exposés les usagers des différents modes de transport, un échantillon plus large de volontaires devrait être recherché, afin d'être plus représentatif de chaque catégorie. De plus, des dispositifs de prélèvement devraient être également installés dans les différents types de véhicules (rames de métro, train, bus) et dans les gares.

6. COMMUNICATIONS [22] [23] [24] [25]

Au cours de l'année 2003, différentes actions en terme de communication nationales et internationale ont été menées afin de présenter et de faire le bilan des actions menées dans le cadre de LCSQA concernant les COV :

- organisation et animation d'une journée « utilisateurs » concernant le fonctionnement et les résultats d'analyseurs de COV spécifiques (C2-C10) mis en place par les AASQA en 2001.

- Participation au groupe de travail initié par la Commission Européenne dans le cadre de la mise en œuvre de la Directive Européenne 2002/3/CE relative à l’ozone dans l’air ambiant. Le but de ce GT, réunissant des experts de différents pays européens (et de pays candidats à l’union), était de faire le point concernant les mesures des COV précurseurs d’ozone menées à ce jour dans les différents pays et d’envisager les projets pour le futur en particulier en termes de méthode de référence, de stratégie de surveillance en fonction des objectifs affichés et de la nécessité d’exercices d’intercomparaison. Dans ce cadre le LCSQA a présenté trois exposés, un présentant les techniques de prélèvements et d’analyses des COV, un concernant la mesure et les niveaux de COV mesurés en France, le dernier concernant l’utilisation de canisters pour la mesure des COV et particulièrement les avantages et les inconvénients liés à cette technique d’échantillonnage.
- Finalement l’ensemble des travaux LCSQA menés dans le domaine des COV ont été présentés au cours du séminaire technique du 20 juin 2003, les exposés présentés au cours de ce séminaire sont disponibles sur le site www.LCSQA.org.

7. CONCLUSION

La plupart de ces actions visant à la fois à améliorer et à diversifier les méthodes analytiques et les informations disponibles pour les AASQA pour la mesure des COV seront poursuivies au cours de l’année 2004.

Ainsi la formation à l’utilisation des analyseurs de BTEX sous forme de stages et la réception technique d’un analyseur de COV sera poursuivie. L’étude visant à étendre la gamme des composés mesurables en continu sera finalisée.

Les études visant à optimiser les méthodes séquentielles de mesures de COV seront poursuivies en ce qui concerne les BTEX et étendues aux composés toxiques que sont les composés organo-chlorés. La campagne de comparaison des tubes passifs BTEX sur site sera également poursuivie par une campagne « hiver ».

La synthèse des textes de référence permettra d’élaborer un document regroupant les diverses informations utiles.

*Harmonisation des stratégies de
surveillance*

*Nouveaux polluants :
4^{ème} Directive fille - Métaux et HAP -
Pesticides*

NOUVEAUX POLLUANTS

4^{EME} DIRECTIVE FILLE ET PESTICIDES

1. INTRODUCTION

La Directive 96/62/CE prévoit la surveillance de l'arsenic, du cadmium, du nickel, du mercure et des HAP dans l'air ambiant, et à ce titre la quatrième directive fille, en cours d'élaboration, concerne ces polluants. Dans ce contexte, les travaux du LCSQA ont comme objectif de proposer aux AASQA une stratégie de prélèvement et d'analyse fiable, facile de mise en œuvre et conforme aux protocoles normalisés en cours d'élaboration au sein des GT du CEN. Ces travaux reposent sur des programmes pilotes coordonnés par l'ADEME.

Par ailleurs, les travaux entamés depuis plusieurs années dans le domaine de la surveillance des pesticides répondent aux mêmes exigences méthodologiques (maîtrise des prélèvements et des analyses en différé, choix des composés, répartitions entre les phases gazeuses et particulaires) et leur surveillance est basée sur les mêmes questions.

2. LES METAUX [26]

En 1999, la mesure des éléments As, Cd, Ni et Pb dans l'aérosol atmosphérique était initiée au plan national avec la participation de cinq Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air. Depuis, cette mesure a été étendue et est pratiquée par la majorité des AASQA (au moins de façon ponctuelle).

Dans ce cadre, et en préparation de l'adoption de la future directive européenne qui précisera les modalités de surveillance de As, Cd et Ni dans les particules, les objectifs du LCSQA sont d'assurer des opérations visant à garantir la qualité des résultats, mais aussi de réaliser une veille technologique sur les nouvelles techniques analytiques susceptibles de réduire les coûts d'analyse.

Durant l'année 2003, les travaux ont plus particulièrement concerné :

- La fourniture aux AASQA de filtres vierges par lots, après contrôle de leurs caractéristiques chimiques.
- L'organisation d'un exercice de comparaison inter-laboratoires. Le premier exercice a eu lieu cette année. Sept laboratoires y ont participé. Pour quatre laboratoires, tous les résultats (quatre éléments pour trois échantillons) ont été jugés satisfaisants. Un seul laboratoire montre un nombre important de résultats non satisfaisants.

- Des essais d'analyses par techniques physiques. Les techniques dites physiques présentent l'intérêt de permettre l'analyse des échantillons directement sous forme solide. Leur principal inconvénient réside dans des limites de détection relativement élevées. En 2003, deux techniques ont été comparées à l'ICP-MS : le PIXE (Proton Induced X-Ray Emission) et la Spectrométrie de Fluorescence X dispersive en énergie. Les deux techniques ont montré des résultats cohérents avec l'ICP-MS, mais la problématique reste de trouver un support de collecte adapté à une analyse de surface (avec une faible rugosité) et permettant un prélèvement suffisamment long pour collecter assez de matière pour les analyses. Si nous ne trouvons pas de nouveaux supports de collecte, ces deux techniques restent peu appropriées pour l'analyse de As et Cd.

Le LCSQA participe aux travaux du CEN 264/GT14 chargé d'élaborer la méthode de référence pour Pb, Cd, As, Ni. Le programme de validation minimum a mis en évidence principalement des difficultés concernant les teneurs en nickel des filtres vierges. L'enquête se déroulera en 2004 sur un projet de norme non finalisé puisque les points sur lesquels le GT n'a pas pu se mettre d'accord ont été laissés en suspens. Il est probable que ces points reviennent sous forme de commentaires suite à l'enquête.

3. LES HAP

7.1 PROGRAMME PILOTE [27]

Depuis deux ans, neuf AASQA participent avec sept laboratoires associés au programme national de surveillance des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans l'air ambiant, piloté par l'ADEME, avec l'appui technique du LCSQA.

Grâce à ces deux années de travail nous sommes en mesure de pouvoir donner les moyennes annuelles du B(a)P dans la fraction PM10 sur 9 villes françaises et 14 sites de prélèvement (prélèvement pendant 24 heures tous les 6 jours, de façon à couvrir tous les jours de la semaine).

- D'après les résultats étudiés à ce jour la valeur cible préconisée par la directive fille pour le B(a)P (1 ng/m^3) n'est dépassée que très légèrement et sur un nombre très limité de sites.
- La saisie minimale des données pendant la durée réelle du programme a été de 89 % en moyenne.
- L'étude des concentrations obtenues pour les HAP totaux montre une nette différence été/hiver, avec des concentrations hivernales de l'ordre de 80 ng/m^3 contre 25 ng/m^3 durant l'été. L'étude des moyennes saisonnières a permis de faire une hiérarchisation des concentrations obtenues. Nous constatons que pour les sites choisis dans ce programme pilote, toutes saisons confondues, les plus fortes concentrations des HAP totaux sont observées sur les sites trafic puis sur les sites urbains, et que les plus faibles concentrations sont obtenues sur les sites industriels.
- Pour le B(a)P, une différence des concentrations été/hiver, plus marquée que pour les HAP totaux est observée. Les plus fortes concentrations en B(a)P se situent sur les sites trafic, suivis des sites urbains et des sites industriels.

Le rapport entre les concentrations hivernales et estivales est plus important pour le B(a)P que pour les HAP totaux, ce qui peut être expliqué par des processus de dégradation plus intenses l'été et plus importants pour le B(a)P que pour les autres HAP, étant donné sa haute réactivité.

- Le calcul du coefficient de corrélation entre le B(a)P, les HAP totaux et la température ambiante, a mis en évidence une très bonne corrélation entre les HAP totaux et le B(a)P alors que celui-ci représente moins de 5 % de la totalité des HAP. Par contre nous n'avons pas observé d'anti-corrélation évidente entre le B(a)P et la température ambiante.
- L'étude des contributions relatives des HAP nous a permis de constater d'une part, que le phénanthrène, l'anthracène, le fluorène et le pyrène représentent environ 75 à 90 % de la totalité des HAP, et d'autre part que cette contribution relative diminue pendant l'hiver, ce qui fait supposer que le chauffage domestique, principale source en milieu urbain considérée comme négligeable en été, est un émetteur des HAP relativement lourds.

Au premier semestre 2004 sera rédigé et adressé aux AASQA, le rapport final comprenant la finalisation du traitement des données ainsi que des recommandations pour le prélèvement et l'analyse des HAP dans l'air ambiant

7.2 CAMPAGNES SPECIFIQUES DES HAP ET HAP OXYGENES [28]

Depuis deux ans le LCSQA réalise des campagnes de prélèvement des HAP dans des zones non couvertes par le programme pilote HAP afin de caractériser les concentrations de ces composés sur différents sites.

En 2003, une campagne a été réalisée autour d'une fonderie de fonte en collaboration avec ATMO Champagne Ardenne. Bien qu'une étude plus approfondie des résultats obtenus soit prévue courant 2004 avec le réseau, les résultats des HAP montrent que les concentrations observées durant cette campagne restent relativement faibles et comparables aux concentrations observées dans certaines zones urbaines ou péri-urbaines. En ce qui concerne le B(a)P, les concentrations observées sont très en dessous de la valeur cible préconisée par la future directive fille.

7.3 TRAVAUX D'ASSISTANCE AUX AASQA [28]

En ce qui concerne l'assistance aux AASQA, le LCSQA a organisé courant 2003 une journée thématique sur l'extraction par ASE des filtres et des mousses en polyuréthane pour l'analyse des HAP. Cette expérience pourrait être renouvelée sur d'autres thèmes précis.

Une campagne d'intercomparaison entre 11 laboratoires a également été organisée fin 2003. Les résultats seront traités en janvier 2004.

7.4 TRAVAUX DE NORMALISATION EUROPEENS [28]

Un groupe CEN de normalisation, relatif aux HAP dans l'air ambiant a été créé courant 2002 : CEN TC 264 WG 21 « Measurement method for B(a)P ».

Des travaux récents semblent mettre en évidence des pertes non négligeables du B(a)P en présence d'ozone entraînant une sous estimation de la concentration moyenne annuelle. Les travaux européens prendront donc un peu de retard afin de répondre à la commission sur ce point et d'étudier la réactivité du B(a)P vis à vis de l'ozone pendant la durée du prélèvement.

4. LES PESTICIDES [29]

De nombreuses AASQA souhaitent mener des travaux spécifiques sur les pesticides dans le cadre de leurs missions (PRQA, Surveillances ponctuelles...). Le LCSQA a entrepris des travaux depuis plusieurs années afin de proposer des protocoles validés, et d'apporter un appui à ces nombreuses initiatives locales. Le groupe d'apprentissage piloté par l'ADEME a parmi ses objectifs la rédaction d'un document guide méthodologique destiné aux AASQA souhaitant effectuer des mesures de pesticides dans l'air ambiant. L'existence de ce document permettra d'harmoniser les pratiques de prélèvements, au moins au niveau des AASQA.

Actuellement dans sa phase d'élaboration, la version actuelle du guide méthodologique est construite sur la base du savoir-faire du LCSQA et de quelques AASQAs particulièrement intéressées par le sujet, et pour certains aspects sur les documents EPA TO-4A et TO-10A.

La finalisation du document demandait la réalisation de tests méthodologiques afin de valider un certain nombre de pratiques.

Les travaux 2003 visaient à répondre à ces interrogations portant sur les conditions de prélèvement (débit, durée), l'équivalence des prélèvements bas et haut débits, les limites d'utilisation en terme de gamme de concentrations, les conditions de stockage et la durée de conservation des échantillons, le conditionnement de la verrerie.

Pour ce faire, des essais statiques et dynamiques simulant les différentes conditions expérimentales ont été réalisés sur la base de dopages de quantités connues. Les résultats sont exploités en terme de taux de récupération.

Les principales informations retirées de ces essais sont :

- L'intérêt d'utiliser des mousses de 75 mm de hauteur pour le Digital DA80,
- La validation des conditions de prélèvement à 30 m³/h et 24h, 15 m³/h et 24-72h,
- l'équivalence du prélèvement 1 jour à 30 m³/h (DA80) - 7 jours à 1 m³/h (Partisol),
- une gamme de concentration mesurable de la limite de détection à 100 ng/m³ environ pour le Digital,
- la possibilité de simplifier le conditionnement de la verrerie en réalisant une simple calcination,
- La nécessité de ne pas dépasser un délai de 24h à température ambiante avant la mise au réfrigérateur/congélateur au laboratoire d'analyse, sauf à perdre une forte proportion des composés légers,
- la possibilité de la conservation des échantillons ou des extraits au congélateur sans dégradation notable pendant une durée supérieure à 1 mois.

On doit souligner par ailleurs que la procédure de prélèvement sur filtre + mousse n'est pas satisfaisante pour les composés comme le dichlorvos, le lindane et la trifluraline.

*Harmonisation des stratégies de
surveillance*

**Etude des performances des instruments
de mesure**

Evaluation de nouvelles méthodologies

METROLOGIE

- ETUDE DES PERFORMANCES DES INSTRUMENTS DE MESURE -

1. TRAVAUX D'ÉVALUATION

Depuis début 2002, les travaux d'évaluation sont réalisés sur la base du nouveau référentiel proposé au niveau européen (WG 12 du TC 264 du CEN), et incluent, en particulier des tests sur site, et les calculs d'incertitudes permettant de répondre aux nouvelles exigences communautaires.

En 2003, l'évaluation d'analyseurs d'oxydes d'azote, démarrée en 2002 a été terminée et diffusée. Il s'agissait des appareils Megatec (TEI 42C), Environnement S.A (AC32M), SERES (2000G2), Envitec (API 200A). [30] [31] [32] [33]

Quatre analyseurs d'ozone ont également été évalués, en 2003 : [34] [35] [36] [37]

- Appareil O₃ 42M - ENVIRONNEMENT SA,
- Appareil OZ 2000G – SERES,
- Appareil 400E – API / ENVITEC,
- Appareil 49C TEI / MEGATEC.

L'évaluation s'est déroulée selon les protocoles définis par le projet de norme européenne prEN14625 « Qualité de l'air ambiant – Méthode de mesurage pour la détermination de l'ozone dans l'air par photométrie UV », au cours d'essais en laboratoire avec un appareil et d'un essai sur site pendant trois mois avec deux appareils en parallèle.

Ont ainsi été déterminés les paramètres suivants : temps de réponse, écart de linéarité, répétabilité, dérives à court terme, sensibilité à la température environnante, à la tension électrique d'alimentation, à la température de l'échantillon, au benzène et à l'humidité, erreur de moyennage, différence entre port d'étalonnage et port d'échantillonnage, reproductibilité sur site, dérives à long terme, disponibilité de l'analyseur, et période de fonctionnement sans intervention. Chacun de ces paramètres de performance doit respecter un critère de performance fixé dans le projet de norme.

Les essais ont conduit à des résultats globalement conformes aux critères de performance, excepté pour les critères suivants :

- la différence entre temps de réponse à la montée et temps de réponse à la descente pour deux modèles : elle s'explique par des temps de réponse des analyseurs très faibles (inférieurs à 30s), entraînant une différence relative entre les temps de réponse à la montée et à la descente élevée même si l'écart absolu entre les temps de réponse est faible. Il a été demandé lors de l'enquête sur le projet de norme de modifier le critère de performance : écart inférieur à 10 s ou à 10% relatif, au lieu de 10% relatif seulement ; dans ce cas tous les analyseurs sont conformes.
- pour la sensibilité à la température pour un modèle : une modification du critère jugé trop sévère a également été demandée, en le passant de 0,5 ppb/K à 1 ppb/K ce qui permet alors aux 4 modèles d'être conformes.

- pour la reproductibilité sur site pour un modèle.

Enfin le test de sensibilité à l'humidité de l'échantillon a conduit à des résultats ne respectant pas le critère de performance, excepté pour un modèle d'analyseur. Mais les tests n'ont pas été validés en raison du protocole jugé non représentatif des conditions réelles de fonctionnement des analyseurs dans l'environnement et en raison d'un manque de précision du mode opératoire dans la norme, pouvant conduire à différentes mises en œuvre des essais et éventuellement à des résultats différents. Des essais complémentaires spécifiques à cette caractéristique sont prévus en 2004.

Le projet de norme prévoit par ailleurs le calcul de l'incertitude élargie au niveau du seuil d'alerte horaire à partir des résultats d'essais. L'incertitude élargie doit être inférieure à la valeur limite de 15% fixée dans la Directive européenne 2002/3/CE. Ainsi, les analyseurs peuvent être plus ou moins performants selon les caractéristiques (tout en respectant les critères imposés), mais une valeur élevée pour un paramètre doit être compensée par une valeur plus faible sur un autre, afin que l'incertitude élargie puisse respecter le seuil de 15% au niveau du seuil d'alerte horaire. Dans les rapports d'évaluation 2003, seules les incertitudes-types associées à chacune des caractéristiques de performance ont été calculées ; l'incertitude élargie n'a pas été déterminée en raison du résultat manquant pour le test de sensibilité à l'humidité. Néanmoins ces résultats mêmes partiels, permettent de voir pour chaque modèle d'appareil, quel paramètre aura le plus de poids dans l'incertitude élargie. Dans certains cas, l'incertitude peut être diminuée : par exemple pour un analyseur sensible à la température environnante, la contribution à l'incertitude élargie peut être diminuée en utilisant l'appareil dans un local climatisé.

2. RETOUR D'EXPERIENCE DES ESSAIS D'EVALUATION REALISES SELON LES PROJETS DE NORMES CEN [38]

Les deux dernières campagnes d'évaluations d'analyseurs conduites conformément aux protocoles d'essais définis dans les projets de normes du WG12, ont permis :

- De mettre en œuvre de nouveaux protocoles d'essais, pour déterminer des caractéristiques de performances supplémentaires par rapport à celles qui étaient prises en compte lorsque les évaluations étaient effectuées selon la norme NF X 20-300 (« Qualité de l'air – Evaluation des caractéristiques des analyseurs de gaz sur banc d'essai ») jusque là utilisée ;
- D'établir des budgets d'incertitude des méthodes de mesure afin de qualifier les appareils de mesure ; jusqu'à présent les incertitudes étaient évaluées plutôt pour être associées à des résultats de mesure.
- La mise en pratique des essais pour deux composés différents ont permis de relever un certain nombre de points à revoir dans les normes pour la partie essais d'approbation de type, qui n'auraient probablement pas tous été identifiés à la simple lecture des projets de norme. Ces points ont été discutés lors de la réunion de la Commission X43D en octobre 2003, dans le cadre de la mise en enquête CEN des normes.

Malgré les modifications à apporter, l'évaluation prévue par les normes devrait conduire à une meilleure connaissance des caractéristiques de performance des analyseurs avec davantage d'essais ; et en utilisant les résultats obtenus pour calculer l'incertitude-élargie de la mesure, cette approche permet d'identifier les paramètres ayant une influence prépondérante sur la mesure parmi les composantes de l'incertitude prises en compte dans

les normes, lesquelles sont liées aux caractéristiques métrologiques intrinsèques des analyseurs, à des grandeurs d'influence physique et à des interférents pouvant être présents dans la matrice gazeuse. Ainsi la détection des points faibles d'un analyseur donne la possibilité de l'améliorer ou de fixer des limites d'utilisation afin de réduire l'incertitude de mesure, sachant que l'objectif est le respect du seuil fixé dans les Directives Européennes.

3. ETUDE DES INSTRUMENTS A LONG TRAJET OPTIQUE

3.1 DOAS [39]

Le premier objectif des travaux DOAS en 2003 était de préciser les conditions de mise en œuvre et d'utilisation de ces appareils lors de campagnes de mesures ponctuelles dans le cadre d'études spécifiques, afin d'améliorer leur caractère opérationnel.

A ce titre, deux campagnes de mesures ont été effectuées :

- **Etude de trafic routier** : [40]

Une campagne de mesures a été réalisée à Chamonix, lors de la réouverture du tunnel du Mont Blanc, de janvier à mai 2002 puis de janvier à mars 2003. Cette étude nous a permis de montrer qu'un respect scrupuleux des critères d'installation et d'utilisation, permet d'accéder à des mesures DOAS de très bonne qualité, avec des taux de fonctionnement optimisés. Nous avons ainsi pu mettre en évidence la très bonne qualité des mesures NO, NO₂ et Ozone du DOAS et notamment la corrélation entre ces données avec celles obtenues par des techniques de mesures ponctuelles. L'étude du couplage DOAS/analyseurs ponctuels a montré que la localisation d'une analyse ponctuelle peut être critique et difficilement représentative de la qualité de l'air environnante, lorsqu'elle est située à proximité immédiate d'une voie de circulation à fort trafic présentant des effets turbulents locaux. Nous avons développé un programme spécifique de dispersion d'une émission ponctuelle ou linéique (MODELIS), utilisant les données du DOAS et des analyseurs afin d'évaluer l'influence du trafic PL sur la qualité de l'air. Cela nous a permis d'estimer l'influence du trafic PL (supérieure à 50% en semaine et de l'ordre de 20% le week-end) sur la concentration en polluant NO mesurée durant ces campagnes de mesures.

- **Etude en zone aéroportuaire** : [41]

Dans le cadre d'une étude globale entreprise par COPARLY, une campagne de mesures DOAS et BTX a été réalisée durant l'hiver 2003, sur la zone aéroportuaire de Lyon-Saint Exupéry. La comparaison des données du DOAS SANOA et des mesures ponctuelles, a permis de confirmer la validité des mesures du DOAS, notamment pour les polluants Ozone, NO₂ et NO. En revanche, aucune corrélation n'a pu être établie entre les analyses BTX effectuées par tubes passifs et les mesures DOAS concernant le Benzène, Toluène et Xylène, dans la mesure où les concentrations présentes étaient très proches des bruits de fond.

Ces deux études DOAS ont permis de définir précisément les principales contraintes liées à l'installation et à l'utilisation de cet instrument pour des campagnes de mesures : la stabilité mécanique des points émetteur et récepteur, la configuration du trajet optique en fonction des polluants à détecter, la stabilité de l'alimentation électrique, la configuration logiciel du poste de contrôle informatique et la nécessité de réaliser des étalonnages successifs de l'appareil et notamment un essai de linéarité sur site en cours de campagne. Cette dernière recommandation qui est opérationnelle pour le polluant O₃, nécessite d'être optimisée pour les autres polluants et devrait être notamment facilitée par l'utilisation de cellules scellées.

3.2 LIDAR [39] [42]

Nous avons, d'une part, participé à la campagne de mesures INTERREG III μ coordonnées par l'ASPA et, d'autre part, effectué une veille technologique et scientifique annuelle sur les instruments de type LIDAR.

La campagne INTERREG III μ s'est déroulée du 12 mai au 15 juin 2003 sur la région de Strasbourg, où l'INERIS a mis à disposition un LIDAR profiler d'ozone vertical. Cette campagne a permis de confirmer le caractère opérationnel de ces nouveaux LIDAR qui autorisent des mesures autonomes sur de longues période. (3 semaines), fournissant des profils verticaux du sol à la troposphère libre de concentration en ozone et d'extinction atmosphérique, avec une intégration spatiale d'environ 50 m et une intégration temporelle de 10 minutes. Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence l'influence des échanges verticaux atmosphériques dans l'apparition d'un épisode de pollution à l'ozone mais également l'effet d'un panache urbain dans une zone rurale sous le vent.

La veille scientifique et technologique a confirmé leur caractère opérationnel pour les polluants gazeux, et a mis en évidence la volonté de nombreuses équipes de recherche à développer des LIDAR « aérosols » à faible coût. Ce type d'instrument, ne permet pas une quantification des particules atmosphériques, mais utilise leurs propriétés de diffusion de la lumière afin d'obtenir la hauteur de la couche limite, la stratification atmosphérique ou bien encore la hauteur de la couverture nuageuse. De nombreuses applications pourraient alors être envisagées, telles que le paramétrage de modèles dynamiques ou physico-chimiques, la prise en compte du bilan énergétique et son incidence sur les changements climatiques, mais également la différenciation des émissions ayant un impact local, régional ou global.

On notera également les actions engagées dans la validation des sorties de modèles continentaux pour les polluants O₃, NO₂ et les particules ou bien encore la localisation des émissions diffuses qui vise à utiliser des données LIDAR pour le paramétrage d'un modèle inverse spécifique.

4. EVALUATION DES TUBES RADIELLO O3 [43]

Cette étude, à l'initiative du Groupe de Travail « Echantillonnage Passif », avait pour objectif de fournir aux AASQA les éléments nécessaires à la réalisation de campagnes de mesures de l'ozone à l'aide d'échantillonneurs passifs sur des durées d'exposition de 8 heures ou de 7 jours. Pour ce faire un certain nombre de travaux ont été réalisés visant à proposer une procédure d'imprégnation du gel de silice contenu dans les cartouches et d'exposition, et à étudier différentes méthodes analytiques.

Une campagne d'intercomparaison sur plusieurs sites de mesure impliquant différents types d'échantillonneurs était également programmée.

- Les essais en laboratoire ont porté sur la préparation de la cartouche Radiello O₃ à partir de gel de silice imprégné d'une solution de trans 1,2-di-pyridyl-éthylène (DPE). Plusieurs options (différents modes de séchage du gel de silice, différentes formulations de la solution d'imprégnation) ont été testées. Deux méthodes (colorimétrie et Chromatographie Liquide Haute Performance) ont également été utilisées pour l'analyse de la cartouche O₃. Les rendements globaux de réaction sont de 1 pour les cartouches préparées à l'EMD et analysées en colorimétrie, de 0,67 pour les cartouches fournies par Radiello et analysées en colorimétrie et de 0,78 pour les cartouches préparées à l'EMD et analysées en HPLC.
- Les essais, réalisés en chambre d'exposition (conditions contrôlées en température, humidité relative, vitesse du vent et concentration en ozone conformément au projet de norme européenne prEN 13528) ont permis d'une part de déterminer les débits d'échantillonnage des différentes méthodes testées pour des expositions de 8 heures, et d'autre part de quantifier l'effet de la température sur le débit d'échantillonnage des tubes munis de cartouches préparées à l'EMD. Cet effet est significatif (diminution du débit d'échantillonnage de 0,99% par degré Celsius) mais reste faible au vu des résultats obtenus pour d'autres échantillonneurs passifs.
- La dernière partie de l'étude concerne une campagne d'intercomparaison visant à tester différentes méthodes passives sur le terrain. Des expositions de 8 heures, pour les échantillonneurs Radiello et les échantillonneurs préparés à l'EMD, et des expositions d'une semaine regroupant des échantillonneurs Radiello, des échantillonneurs préparés à l'EMD et des tubes Passam ont été réalisées.

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

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

Cette étude devrait fournir aux AASQA des éléments utiles concernant la préparation et l'analyse des cartouches du tube Radiello O₃. En conclusion de ce rapport, des recommandations sont données pour la mesure de l'ozone à l'aide du tube Radiello, pour des expositions de 8 heures et de 7 jours.

INFORMATIQUE

*Appui technique en informatique et en
instrumentation*

TRAVAUX D'INFORMATIQUE ET D'INSTRUMENTATION

1. SIG [44]

L'utilisation des Systèmes d'Information Géographique se développe de manière importante au sein des réseaux de mesure de la qualité de l'air, non seulement comme un outil de présentation et d'illustration des mesures de polluants, mais surtout comme un outil d'aide à la décision pour le travail quotidien des réseaux (détermination de la position géographique des sites de mesure) et pour les prises de décision par les autorités compétentes lors de dépassement des seuils de pollution.

Dans ce cadre, les travaux du LCSQA, en 2003 ont plus particulièrement concerné la finalisation et la diffusion à l'ADEME, pour publication, du guide méthodologique établi et discuté au sein du GT SIG.

Une application spécifique a été développée, permettant, sur un ensemble de mailles, de calculer dans une maille, une valeur (par exemple, la population) correspondant au prorata de chaque polygone présent dans cette maille par rapport à sa surface. Cela permet d'obtenir un ensemble de mailles avec la valeur souhaitée pour chacune. Ces informations pourront être facilement utilisées comme variable auxiliaire dans un outil géostatistique.

La zone dédiée aux travaux sur les systèmes d'informations géographiques sur le site du LCSQA a été mise à jour, afin de permettre de télécharger cette dernière application, ainsi que la version finalisée du guide méthodologique.

Enfin deux sessions de formation à l'utilisation du logiciel MapInfo ont été organisées, en lien avec la société GeoRM, .

2. TRAVAUX D'INSTRUMENTATION [45]

Il s'agit des travaux concernant la chaîne d'acquisition et de transmission des données sur la Qualité de l'Air.

Cette activité porte principalement sur :

- les dispositifs de communication implantés sur les analyseurs, capteurs, et matériels de calibrage équipés de liaisons analogiques ou numériques,
- le fonctionnement des stations d'acquisition de données (structure, fonctionnalités),
- la communication entre les stations et les postes centraux.

Elle met en jeu la réalisation de tests, des recettes de logiciels, l'utilisation de banc de tests sur les stations d'acquisition de données.

Cette activité a pour objectif :

- de répondre aux besoins des réseaux en terme de chaîne d'acquisition et de transmission de données,
- de répondre aux besoins du Ministère et de l'ADEME en adaptant les outils utilisés dans les réseaux aux nouvelles technologies,
- d'assister nos différents partenaires pour répondre aux besoins communautaires.

4.1 TRAVAUX D'ASSISTANCE POUR LES DIFFERENTS ACTEURS

En 2003, le LCSQA a traité 9 demandes provenant des associations agréées de surveillance de la qualité de l'air. Ces demandes étaient soit des déclarations de dysfonctionnements rencontrés, soit des demandes d'informations sur la configuration et l'utilisation de matériel.

La société ISEO a rencontré des problèmes lors de l'établissement de la communication entre un poste central ISEO et une station d'acquisition Centralp. Après de nombreux tests réalisés à l'INERIS et des échanges avec la société ISEO, ce problème a pu être identifié et corrigé. Il provenait d'une mauvaise gestion, lors de certaines opérations, du protocole Kermit de la station d'acquisition Centralp.

Durant l'année 2003, l'ADEME a lancé deux études R&D auprès des constructeurs de station d'acquisition et de postes centraux concernant la possibilité d'utiliser le protocole IP pour échanger des informations entre les stations d'acquisition et les postes centraux. Dans ce cadre, l'INERIS suit les travaux réalisés par les constructeurs et participe aux réunions d'avancement de ces projets.

4.2 IMPLEMENTATION DU LANGAGE DE COMMANDE V3.1

Fiches Questions / Réponses

Les constructeurs de stations d'acquisition et de postes centraux ont été confrontés à des difficultés d'interprétation lors de l'implémentation des spécifications techniques du langage de commande V3.1.

Le rôle du LCSQA était d'apporter des réponses techniques afin de leur permettre de continuer leurs développements. Tous les échanges ont été enregistrés dans des fiches Questions / Réponses. 36 fiches ont été rédigées durant l'année 2003.

Cahier de recette des tests

L'INERIS, durant le premier semestre 2003, a rédigé et transmis à l'ensemble des constructeurs de stations d'acquisition et de postes centraux le document "Cahier de recette des tests – Langage de commande V3.1".

La version de ce document, moins détaillée que celle utilisée par l'INERIS lors de la réalisation des tests, a pour objectif d'informer les constructeurs de l'ensemble des points abordés durant l'évaluation de leur matériel.

Ce cahier de recette décrit la procédure utilisée pour réaliser les différents tests ainsi que l'ensemble des tests qui seront effectués pour évaluer les développements réalisés par les différents constructeurs lors de l'implémentation des spécifications du Manuel du Langage de Commande Version 3.1.

Recettes du Langage de Commande V3.1 réalisées chez les constructeurs

L'objectif principal des recettes effectués chez les constructeurs ainsi que des tests réalisés à l'INERIS est de vérifier la conformité des développements de chaque constructeur vis à vis des spécifications techniques du langage de commande v3.1 mais aussi de continuer à vérifier la compatibilité des différents systèmes informatiques.

Analyse fonctionnelle du Langage de Commande V3.1 fourni par les constructeurs

Lors des réponses à l'appel d'offre réalisé par l'ADEME concernant l'évolution du langage de commande de la version 3.0 à la version 3.1, les constructeurs ont transmis leur analyse fonctionnelle du langage de commande. Afin de vérifier la conformité de cette analyse, l'ADEME a demandé au LCSQA d'étudier ces différents documents techniques.

4.3 TRAVAUX DE TESTS SUR LES STATIONS D'ACQUISITION

Banc de Test

Afin de pouvoir vérifier la conformité du fonctionnement des stations d'acquisition des mesures de la qualité de l'air vis à vis du langage de commande, l'INERIS a mis en place un outil de test, qui est un système informatique remplissant deux fonctions principales :

Simulation d'un poste central,

Simulation de capteurs raccordés à la station.

Station d'Acquisition ISEO

La station d'acquisition provenant de la société ISEO a été reçue à la fin du mois de juillet 2003. La fin des tests initialement prévue fin 2003, est différée au 1^{er} trimestre 2004, en raison de dysfonctionnement de la station.

Station d'Acquisition FDE

La station d'acquisition provenant de la société FDE a été reçue au début du mois de décembre 2003. Le lancement des tests sur cette station a été effectué et les 14 premiers tests correspondant à la partie "Commande de Base" ont été réalisés.

Logiciel de Maintenance de la société Cegelec

L'INERIS a évalué à deux reprises, durant le premier semestre 2003, le logiciel PC Maintenance fourni par la société Cegelec. Lors de la première évaluation, le logiciel n'était pas du tout conforme, la société Cegelec a corrigé cette version et a transmis la nouvelle version 4.3.5.

Ce logiciel a pour but de pouvoir dialoguer avec une station d'acquisition, utilisée pour la surveillance de la qualité de l'air, à partir d'un PC portable.

MODELISATION

Cartographie et Prévision

MODELISATION CARTOGRAPHIE ET PREVISION

1. INTRODUCTION

Les travaux du LCSQA en matière de modélisation concernent l'exploitation et l'utilisation des données de qualité de l'air, en vue d'une meilleure connaissance spatiale de la qualité de l'air et d'une information plus exhaustive : couverture du territoire, représentation graphique, prévision, études de modélisation. Ils répondent à la fois à une demande croissante des pouvoirs publics et des AASQA visant à cartographier au mieux la pollution que ce soit à partir des mesures des stations fixes ou à partir des campagnes ponctuelles dans le cadre d'évaluation préliminaire ou de surveillance permanente.

Les missions du LCSQA dans ce cadre se traduisent par des activités de différents types :

- Des travaux d'assistance directe à la modélisation et à la cartographie
- Des études spécifiques visant à alimenter la réflexion sur la mise en œuvre pratique de ces outils au sein des AASQA : évaluation des incertitudes en géostatistique, cartographie du NO₂, modélisation des particules.
- Des guides méthodologiques : utilisation des outils de géostatistiques, application des méthodes d'estimation objectives, cartographie, dans le cadre de la mise en œuvre des directives européennes, en particulier en terme de couverture spatio-temporelle.

2. ASSISTANCE [46] [47]

Les demandes d'assistance de la part des AASQA concernent tous les outils de traitements numériques dont ils disposent : la modélisation déterministe, la prévision statistique, les interpolations et le traitement statistique des données d'échantillonnage.

En 2003, les actions d'appui direct en modélisation statistique ont essentiellement consistés au suivi des projets de recherche dans lesquels les AASQA sont impliquées. En prévision, le LCSQA a continué à suivre le projet AASQARIUM, entrepris par l'IRISA de l'INSA de Rennes a entrepris, sous l'égide de l'association ECRIN et avec la participation d'AASQA volontaires (COPARLY-ASCOPARG, AIR BREIZH, AIR COM). Le but est de développer et de mettre à la disposition du public une interface logicielle consacrée à la prévision statistique locale à court terme de la pollution atmosphérique.

Les travaux concernant les outils d'interpolation ont essentiellement consisté à assurer le suivi et la valorisation d'une étude conduite par le Centre de Géostatistique de l'Ecole des Mines de Paris, dans le cadre d'une convention INERIS/ARMINES.

Enfin, le LCSQA contribue, au sein du GT « Moyens Mobiles », à définir et valider des stratégies d'échantillonnage lors des campagnes ponctuelles, afin de déterminer le nombre et les durées de campagnes mobiles qu'il faudrait mettre en œuvre sur un site ou dans une zone pour estimer la moyenne annuelle ou le nombre de dépassements de seuils.

Deux axes d'études du LCSQA ont été privilégiés, en 2003, au sein de ce groupe de travail : l'élaboration de plans de sondages, l'analyse statistique des paramètres météo.

2.1 PLANS DE SONDAGES [46]

Le LCSQA a évalué en 2003 une méthode des plans de sondage susceptible de répondre à la question de l'échantillonnage temporel et de l'estimation d'une moyenne annuelle à partir des données de moyens mobiles (cf. rapport LCSQA 2002, Assistance en modélisation de la qualité de l'air). Les données exploitées à cette fin ont été fournies par plusieurs AASQA membres du GT Moyens Mobiles. Le principe de la méthode ainsi que l'ensemble des résultats et des préconisations qui découlent du travail réalisé devaient être présentés au GT Moyens Mobiles.

2.2 ANALYSE STATISTIQUES DES PARAMETRES METEO [47] :

Le principe de cette étude est basé sur la norme : « **ISO 9359 – Qualité de l'air – Echantillonnage aléatoire stratifié pour l'évaluation de la qualité de l'air ambiant** » qui décrit à partir des mesures de pollution issues de campagnes mobiles la reconstitution sur un long terme d'une concentration moyenne assortie de son incertitude, et le dénombrement des dépassements de seuils prédéfinis. Elle fait suite à une étude préliminaire (LCSQA-EMD, 2002) portant sur les données de Lille et Marseille.

Afin d'évaluer la méthode, elle a été en premier lieu appliquée à une base de données issues de stations fixes (données tri-horaires de Toulouse en 2001 et 2002), puis aux données de campagnes de mesures mobiles *simulées* en prélevant une partie de la base complète, en se limitant aux paramètres disponibles, soit la vitesse et la direction du vent et la température. Dans ce contexte, en prenant en compte uniquement la première semaine de chaque trimestre, les incertitudes sur les reconstitutions de moyennes annuelles et de nombres de dépassement annuels de seuils prédéfinis sont inférieures à 10% pour près de 65 % des stations.

Ce résultat positif confirme le bien-fondé de la méthode.

3. METHODES DE REPRESENTATION DE LA QUALITE DE L'AIR : UTILISATION DES MODELES DETERMINISTES

La représentation cartographiée des champs de pollution atmosphérique est une priorité en terme de surveillance de la qualité de l'air, celle-ci étant exigée sur l'ensemble du territoire par les Directives Européennes. Les travaux 2003 du LCSQA ont balayé la cartographie de l'Ozone, du NO₂ et des aérosols.

3.1 CARTOGRAPHIE DE L'OZONE APPLICATION DE MODELES GRANDE ECHELLE A LA PROBLEMATIQUE REGIONALE [48]

Depuis le printemps 2003, le système PREV'AIR² de modélisation déterministe de la qualité de l'air délivre quotidiennement des prévisions - à trois jours d'échéance - et des simulations - pour la veille - des concentrations de polluants atmosphériques à grande échelle sur l'Europe de l'Ouest. Les prévisions sont présentées au grand public sous forme de cartes sur le site <http://prevoir.ineris.fr>; et sous forme de fichiers de données numériques aux organismes en charge de la surveillance de la qualité de l'air qui en font la demande. Le système met en œuvre le modèle CHIMERE-Continental développé depuis 1996 par l'IPSL/CNRS. La faible résolution du modèle CHIMERE-Continental, 50km*50km, met cependant hors de portée du système PREV'AIR la simulation des champs de polluants à l'échelle locale.

Une approche pragmatique consiste à utiliser l'ensemble des informations disponibles - observations de routine des AASQA et résultats de simulation grande échelle tels que ceux issus de PREV'AIR - pour cartographier les champs de pollution atmosphérique avec une résolution relativement fine. Une façon de la mener à bien est de mettre en œuvre des méthodes statistiques, dites de « krigage ».

L'étude menée en 2003, avait pour l'objectif d'aider à la prise en main par les AASQA de ces outils, afin qu'elles puissent disposer d'une méthodologie de traitement des données issues de PREV'AIR pour réaliser des cartographies régionales.

3.2 CARTOGRAPHIE DU NO₂ EN ZONE RURALE INFLUENCEE [49]

En complément, deux approches alternatives ont été comparées sur un même secteur, situé dans le sud du bassin Parisien, entre Paris et Orléans, pour la cartographie annuelle de NO₂ en zone rurale :

- La modélisation déterministe, avec le modèle TRANSCHEM-R, de type Eulérien tridimensionnel, modifié en vue de pouvoir prendre en compte un inventaire des émissions fourni par LIG'AIR et des données météorologiques issues de Météo France.
- Les corrélations empiriques mises au point par John R. Stedman au Royaume-Uni, testées auparavant sur plusieurs stations de l'ASPA et d'AIRMARAIX.

Deux campagnes de mesure de calage (une en été, en juillet 2002, et une en hiver, en avril 2003), d'une période de 14 jours ont été menées sur 36 sites ruraux. L'échantillonnage a été réalisé à l'aide de tubes à diffusion (tubes de Palmes préparés par la société Passam) et l'analyse par chromatographie ionique. Les valeurs de concentrations moyennes en NO₂ de, respectivement 9 et 15 µg/m³ sont inférieures au seuil d'évaluation minimal pour la protection de la santé humaine (26 µg/m³), permettant ainsi l'emploi exclusif de la modélisation ou de l'estimation objective pour évaluer la qualité de l'air sur le secteur. Les modélisations déterministes ont été calées par rapport aux campagnes de mesures. Les résultats présentent une légère majoration par rapport aux mesures, l'écart moyen est de l'ordre de 9% entre calculs et mesures.

² mis en place à l'INERIS en collaboration avec le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, l'Institut Pierre-Simon Laplace (IPSL) du CNRS et l'ADEME

L'étude réalisée confirme que l'application d'un modèle déterministe sur une zone faiblement influencée permet une description détaillée de la concentration moyenne annuelle en dioxyde d'azote, à partir d'un inventaire annuel sur la zone et en utilisant des données météorologiques synthétisées sous forme d'une rose des vents annuels, en accord avec les objectifs de qualité des directives européennes sur les zones faiblement exposées (exactitude de 75% pour les concentrations inférieures au seuil d'évaluation minimal, 26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

La méthode des corrélations statistiques mise au point et appliquée au Royaume Uni, de 1996 à 1999, par J.R. Stedman permet l'estimation des moyennes annuelles en NO_x et en NO_2 , pour des sites de typologie rurale ou urbaine, à partir de la connaissance des teneurs en NO_2 en zone rurale et des émissions de NO_x .

Les corrélations relatives aux sites ruraux ont été testées, avec succès, par rapport aux 10 à 15 stations de mesure automatiques de NO_x , de typologie « rurale régionale » ou « rurale nationale », recensées en France par la BDQA.

L'application de la méthode des corrélations à la zone d'étude conduit à des résultats satisfaisants (écarts absolus entre mesure et calcul inférieurs ou égaux à 30%), compatibles avec les contraintes de la directive européenne.

Finalement, les deux méthodes, corrélations empiriques et modélisation déterministe, ont des coûts d'exploitation relativement proches, avec cependant l'obligation d'effectuer des campagnes de mesures très fréquentes pour la réactualisation des cartes suivant la méthode de Stedman.

3.3 MODELISATION DES AEROSOLS A L'ECHELLE LOCALE [50]

Cette étude prospective avait pour but de proposer un exercice de modélisation de la pollution particulaire au niveau régional en s'appuyant sur des mesures (PM_{10} , sulfate, nitrate, ammonium) sur deux sites instrumentés en Ile-de-France (Prunay et Gennevilliers). L'approche consiste à estimer la pertinence des résultats issus d'un modèle déterministe et appliqué avec une faible résolution, ($50 \times 50 \text{ km}^2$) pour reproduire des épisodes de pollution particulaire. En outre, il s'agissait d'évaluer la contribution que peut apporter l'information issue des modèles, en complément des mesures pour aider à la compréhension de ces phénomènes.

Deux épisodes de Février et Mars 2003 ont été étudiés. Les résultats du modèle permettent de constater qu'il s'agissait d'un épisode plus global qui concernait plus largement le Nord de la France, la Belgique, les Pays-Bas et l'Ouest de l'Allemagne. Le pic de concentration en Ile-de-France le 21 Février est dû en grande partie (dans sa composante nitrate d'ammonium) à une extension du panache centré sur l'Ouest de la Belgique. L'épisode du 21 Mars est légèrement différent, le panache de nitrate d'ammonium s'étalant de Londres à Cologne s'affaïsse sur le Nord-Ouest de la France puis affecte la région Parisienne le 21 Mars.

La modélisation à l'échelle continentale permet donc de prendre le recul nécessaire pour comprendre l'apparition de tels épisodes observés dans une région précise. L'apport de la modélisation à l'échelle régionale permet de mieux simuler l'évolution des concentrations sur les sites urbains et périurbains grâce à des inventaires plus précis et une meilleure résolution du modèle.

Il s'agit d'une approche qualitative permettant d'expliquer les fortes concentrations observées durant ces journées, néanmoins, il est à ce stade impossible de déterminer quantitativement les parts locales et régionales des polluants lors de ces épisodes. La variabilité temporelle des concentrations de PM10, nitrate, ammonium est assez bien représentée par le modèle, les concentrations lors de certaines journées sont parfois très largement sous-estimées. La chimie des sulfates parfois déficiente, pourrait s'expliquer par la difficulté du modèle météorologique à déterminer la formation des brouillards et par le schéma chimique en phase aqueuse utilisé. Les compositions par taille de particules modélisées offrent un bon accord avec les mesures proposées à Gennevilliers.

4. METHODES DE REPRESENTATION DE LA QUALITE DE L'AIR : UTILISATION DE LA GEOSTATISTIQUE

4.1 GUIDE D'UTILISATION DE LA GEOSTATISTIQUE LINEAIRE [51]

L'étude réalisée reprend et développe un document préliminaire consacré à la représentation de la qualité de l'air dans les zones peu couvertes par les stations de mesure fixe (LCSQA-INERIS, 2002). L'essentiel des travaux 2003 ont porté sur les méthodes d'interpolation et plus particulièrement les techniques de la géostatistique linéaire. Le document final s'articule en deux grandes parties :

- un panorama et une analyse des différentes méthodes de cartographie (techniques d'interpolation –classiques et géostatistiques, modélisation déterministe, méthodes hybrides)
- un guide de mise en œuvre des méthodes de la géostatistique linéaire, qui expose des conditions de mise en œuvre, la démarche à suivre pour en faire un usage intelligent et efficace, et leurs limites. Des éléments sur les données d'entrée nécessaires sont également fournis.

4.2 EVALUATION DES INCERTITUDES ASSOCIEES AUX OUTILS GEOSTATISTIQUES [52]

Conformément aux exigences de l'arrêté du 17 mars 2003, les données de qualité de l'air, qu'elles soient issues de mesures, d'estimations objectives ou de modèles doivent satisfaire aux objectifs de qualité fixés par les directives européennes

L'objet de l'étude menée en 2003 était donc de fournir aux associations des éléments méthodologiques qui leur permettent de vérifier la conformité des cartes obtenues par la géostatistique avec les critères de qualité des directives européennes. Les travaux se sont appuyés, d'une part, sur une analyse bibliographique portant sur la prise en compte et la quantification des incertitudes en géostatistique, d'autre part sur l'exploitation d'un jeu de données de concentration d'ozone, fourni par l'association AIR NORMAND, et issu d'une campagne par échantillonnage passif. Le jeu de données traité, riche en données, a favorisé la réalisation d'une analyse approfondie et la mise en œuvre des différents calculs présentés dans le rapport :

- analyse de sensibilité aux principaux paramètres d'échantillonnage, de modélisation et de calcul ;
- analyse exploratoire des données et estimation par krigeage (géostatistique linéaire) ;

- mise en œuvre des méthodes non linéaires : espérance conditionnelle et simulations.

Les outils proposés par la géostatistique linéaire pour contrôler la qualité du modèle et la précision de la carte finale (validation croisée, carte de variance de krigeage) fournissent des indications intéressantes sur la fiabilité des résultats. Ils se révèlent néanmoins insuffisants pour quantifier rigoureusement l'incertitude dans le domaine d'étude. Ces limites nous ont donc conduit à faire appel aux techniques de la géostatistique non linéaire (espérance conditionnelle, simulations conditionnelles). Ces deux méthodes permettent d'estimer point par point, ou bloc par bloc, un intervalle de confiance autour de la concentration vraie mais inconnue et de vérifier de cette façon le respect des critères européens. Dans l'exemple traité, le critère retenu (50% d'incertitude) est respecté sur la quasi-totalité du domaine d'étude. La largeur des intervalles de confiance à 95% augmente avec la concentration d'ozone. Elle varie entre 15 et 60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, pour des concentrations estimées allant de 35 à 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

L'évaluation des incertitudes, pour être rigoureuse, nécessite un travail minutieux et la réalisation de calculs supplémentaires à l'aide des méthodes non linéaires. Une série de recommandations sur la démarche à suivre pour interpréter les cartes d'estimation et calculer les intervalles de confiance associés a été ainsi fournie à l'issue des calculs. La question des incertitudes n'a été cependant considérée que d'un point de vue spatial. L'incertitude liée à l'éventuelle extrapolation dans le temps des données de concentration n'a pas été abordée : soit elle vient s'ajouter aux incertitudes sur les données de concentration et se situe donc en amont du problème spatial, soit elle doit être traitée conjointement à ce dernier par une approche spatio-temporelle. L'intérêt et la faisabilité de ce type d'approche sera étudié en 2004.

Un principe général demeure : avant même de produire une carte et d'en évaluer l'incertitude, il est impératif de chercher à réduire les causes de cette incertitude par une analyse détaillée des données.

5. METHODES D'ANALYSE OBJECTIVE DE LA QUALITE DE L'AIR [53]

Les textes réglementaires européens introduisent la notion d'évaluation de la qualité de l'air, comme « *toute méthode utilisée pour mesurer, calculer, prévoir ou estimer le niveau d'un polluant dans l'air ambiant* ». L'usage de la modélisation et de l'analyse objective est ainsi pris en compte et légitimé, mais de manière conditionnelle, afin de produire un niveau d'information sur la qualité de l'air, complémentaire aux mesures.

Aucune recommandation n'est cependant formulée sur la nature des méthodes à utiliser. La distinction entre modélisation et analyse objective est faite selon les définitions suivantes :

Modélisation : toute méthode permettant de fournir une information à partir des émissions de polluants et de la connaissance et transcription mathématique des processus atmosphériques, physiques et chimiques qui régissent la formation et le transport des polluants.

Techniques d'estimation objective : méthodes mathématiques permettant de calculer des concentrations en un point donné à partir des valeurs mesurées en d'autres points et temps.

L'objectif des travaux du LCSQA en 2003, dans ce cadre était de faire un état des lieux des méthodes qu'il est possible de mettre en oeuvre pour répondre aux exigences de surveillance telles que définies dans les Directives, et d'en extraire un document de référence à destination des AASQA.

A cette fin, un travail de recensement des méthodes simples de traitement des informations de qualité de l'air a été réalisé d'une part, d'autre part un bilan et une analyse de ces méthodes, avec une approche par polluant ont été établis, chaque substance ayant des caractéristiques physico-chimiques qui conditionnent le type de méthode applicable pour sa représentation.

Les approches suivantes ont été développées :

- Modèles d'interpolation basés sur le traitement exclusif des données de mesure disponibles,
- Modèles paramétriques (expertise humaine) reposant sur l'exploitation d'analogies de situations par rapport à des cas de référence. L'application de coefficients de transferts atmosphériques par des méthodes simples mais validées dans un contexte déterminé (nécessité donc de disposer de mesures) en constitue un exemple.
- Modèles analytiques simples tels que les fameux « box models » ou modèles de régressions statistiques.

Missions diverses du LCSQA

MISSIONS DIVERSES DU LCSQA

1. INTRODUCTION

Depuis sa création, le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air assure ses missions d'appui technique au dispositif national de surveillance par la réalisation d'études spécifiques tant expérimentales que théoriques, définies annuellement.

En parallèle à ces études spécifiques, des actions à caractère général ou particulier, mais relativement ponctuelles dans le temps, doivent être menées de façon permanente.

Il s'agit, par exemple:

- d'apporter des réponses ponctuelles aux demandes d'assistance de la part des réseaux, sur des sujets qui ne font pas l'objet d'études spécifiques,
- de proposer des formations ou des transferts de compétences sur des sujets ciblés,
- de rédiger des notes de synthèses, concernant, en particulier des travaux de l'INERIS réalisés sur des financements publics, en dehors du LCSQA, intéressant les AASQA (activité d'appui technique au MEDD, travaux de recherche),
- de réaliser des actions ponctuelles d'expertise,
- de mener des travaux de veille scientifique ou technologique...

Dans ce contexte, ce programme plus général regroupe l'ensemble des actions qui ne concernent pas les sujets traités dans les études spécifiques, d'assistance, de soutien technique et scientifique aux AASQA, et de valorisation des travaux, ainsi que l'activité d'expertise au sein des instances de normalisation française et européenne et dans les groupes de travail constitués en vue de l'élaboration et la mise en œuvre des Directives européennes.

2. REDACTION DE SYNTHES [54]

L'objectif de ces notes de synthèse est de mettre à disposition des ASSQA des résultats de travaux que l'INERIS mène par ailleurs, en dehors du LCSQA, sur des thèmes d'intérêt pour le dispositif de surveillance (activités d'appui technique au MEDD ou travaux de recherche).

2.1 SYNTHESE CONCERNANT LA SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'AIR INTERIEUR

A l'heure où en France, la problématique de la qualité de l'air intérieur suscite de plus en plus d'intérêt et est à l'origine de campagnes de mesure dans les environnements clos à plus ou moins grande échelle, il nous est apparu intéressant :

- de rassembler dans un même document un inventaire des travaux français ;

- de suivre les travaux rapportés dans la littérature scientifique internationale, aussi bien en terme de recherche, que d'évaluation et de gestion et d'en extraire les éléments nouveaux.

La présente synthèse qui reprend les travaux de l'année 2003 ne prétend cependant aucunement à l'exhaustivité.

Le suivi des travaux en cours aussi bien en France, qu'à l'étranger met clairement en lumière les très nombreux aspects de la problématique aussi bien en terme de substances concernées, que de lieux investigués et de pathologies potentiellement corrélées.

2.2 UTILISATION DES VEGETAUX POUR LA BIOSURVEILLANCE DE LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE

Compte tenu de l'intérêt de certaines AASQA pour tester la validité des lichens ou des autres végétaux en tant qu'indicateurs de la qualité de l'air ou bio-capteurs, il a été proposé d'effectuer une veille scientifique sur ce sujet. En 2003, les travaux de l'INERIS, menés par ailleurs dans le cadre de la surveillance des sites industriels (activité d'appui au MEDD) sont mis à disposition des AASQA, d'une part pour ce qui concerne la définition des différentes stratégies de biosurveillance et leurs champs d'application et d'autre part pour ce qui concerne les premières expérimentations de l'INERIS sur site. Ces essais ont porté sur l'utilisation de bioaccumulateurs afin de d'évaluer les qualités métrologiques des « Moss bas » par rapport aux systèmes conventionnels de mesure des retombées et de cartographier les dépôts métalliques autour d'un site industriel.

L'utilisation des Moss bags pour l'évaluation des retombées métalliques d'un site industriel s'est révélée être un outil simple, peu onéreux, pratique et rigoureux. Les résultats de la campagne réalisée ont permis de distinguer les points les uns par rapport aux autres, d'établir un protocole de préparation, d'exposition et d'analyse de moss bags, et d'évaluer les intérêts de cet outil.

2.3 UTILISATION DES NEZ ELECTRONIQUES EN AUTOSURVEILLANCE DANS L'ENVIRONNEMENT

Suite à une demande du MEDD, une étude des performances attendues des nez électroniques en autosurveillance des atmosphères odorantes, et lors des contrôles périodiques a été lancée par l'INERIS en 2001 et 2002. Les enseignements acquis au cours de ces investigations méritaient de faire l'objet d'une note de synthèse à l'intention des AASQA, afin d'appréhender quelques premières notions concernant ces nouvelles technologies souvent proposées pour la surveillance des odeurs, et d'en connaître les limites et contraintes d'utilisation.

Les principaux enseignements suivants doivent être retenus :

- L'influence de l'humidité s'avère un problème majeur pour des applications en air ambiant extérieur.
- Le nez est capable de distinguer des composés appartenant à différentes familles, mais à l'intérieur d'une famille il n'est pas toujours facile d'identifier clairement un produit.
- Pour effectuer des mesures sur le terrain, l'apprentissage doit se faire sur le site étudié, avec le mélange odorant qui sera suivi, ce qui limite beaucoup l'utilisation de ces appareils pour les AASQA qui interviennent sur des sites industriels toujours différents.

- Il convient de mettre en œuvre des protocoles rigoureux afin de s'affranchir des phénomènes de dérive et de stabilité des capteurs.
- Le fonctionnement de l'appareil est simple à assimiler, en revanche le traitement statistique des données l'est beaucoup moins. Le dépouillement des résultats est long et contraignant (nous avons estimé à plus d'un mois et demi le temps nécessaire à « l'apprentissage du nez » et le dépouillement pour deux semaines de mesures).

Nous avons envisagé, dans un premier temps, d'utiliser les nez électronique comme moyen de suivi global d'atmosphère odorante près de sources industrielles. Cette possibilité est totalement exclue en raison de la phase d'apprentissage qui doit être spécifique, et qui est beaucoup trop lourde.

2.4 VEILLE TECHNOLOGIQUE DANS LE DOMAINE DES MICROCAPTEURS

Suite à la campagne d'essais sur 13 sites des AASQA, de microcapteurs d'ozone MICS, les travaux ont marqué une pause à l'INERIS en 2003. Cependant, les développements se poursuivent dans les laboratoires tant français qu'étrangers, et sont complétés d'essais sur sites. Nous continuons de suivre ces travaux, notamment par la participation aux clubs et congrès dans le domaine.

On voit que le développement de nouvelles techniques, et plus encore, l'intégration de techniques existantes dans des systèmes complexes, permet d'étendre le champ d'application des micro-capteurs, et en particulier les gains en terme de sensibilité et sélectivités sont réels. Cependant, la stabilité au cours du temps des dispositifs, et plus encore des procédures simples de calibration, ne sont généralement pas cités, or c'est à notre avis le frein le plus important, compte-tenu des performances actuelles des micro-systèmes, à une large utilisation de ces produits. Néanmoins, tant des fabricants de capteurs comme MICS, que des équipes qui se lancent dans ces applications comme le CEA Cadarache, ont entendu nos remarques et commencent à travailler sérieusement à cet aspect de calibration.

3. SITE WEB [55]

Les travaux destinés à l'administration et à la mise à jour du site WEB ont été menés tout au long de l'exercice afin d'assurer la mise en commun des différentes productions du LCSQA et faciliter leur diffusion auprès des AASQA :

- Rapports d'étude de l'année 2002 pour les trois organismes du LCSQA.
- Programme et présentation des deux séminaires techniques du LCSQA sur les "Mesure des COV" et "Modélisation et Cartographie de la qualité de l'air".
- Documents concernant la réunion Sécurité du 26 novembre 2003.
- Projets de convention du LCSQA pour l'année 2004 afin de préparer le second Comité de Pilotage du LCSQA.
- Informations concernant le projet Prév'air ainsi qu'un formulaire de demande d'accès aux données fournies par Prév'Air.

Un certain nombre de fonctionnalités ont été ajoutées, comme, par exemple, un formulaire d'inscription en ligne à des formations, dans le cadre de l'étude sur la sécurité au sein des AASQA. (possibilité de choix de la formation, de sa période, enregistrement en base de données et transmission par courriel automatique à la personne en charge de ces formations.

Le site web du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air a été ouvert au public au début du mois de décembre 2003.

Avant l'ouverture au public, des zones particulières ont été protégées par mot de passe car restant accessibles uniquement aux partenaires du dispositif de surveillance (MEDD, ADEME, AASQA, LCSQA). Ces parties du site sont la zone "Travaux en cours" dédiée à chaque domaine d'activité ainsi que la zone "Actualités". Ces zones comportent en particulier les documents et comptes rendus internes au dispositif, les inscriptions et les formulaires en ligne.

Le site Web du LCSQA est ouvert depuis deux ans. Il était accessible uniquement par mot de passe jusqu'au début du mois de décembre 2003 et avait eu, à ce moment là, environ 1250 connexions depuis son ouverture, soit environ 800 sur cette deuxième année.

4. NORMALISATION ET DIRECTIVES EUROPEENNES [8] [9] [56]

Outre la participation des experts du LCSQA aux commissions et aux groupes de travail européens ciblés sur des sujets spécifiques traitée par ailleurs, il convient de noter l'implication du LCSQA au sein des instance à caractère plus général :

- **Commission X43A** « Qualité de l'Air » qui passe en revue l'ensemble des travaux effectués par les autres commissions sur la qualité de l'air.
- **Commission X43D** « Atmosphères ambiantes » qui a pour objectif outre les questions diverses de faire régulièrement le point sur les travaux d'avancement menés dans le cadre des différents groupes de travail européens du CEN/TC 264 et d'élaborer les positions qui seront défendues par les experts français qui participent à ces groupes.
- **Commission X43E** « Aspects généraux ».
- **WG 12 du CEN TC 264** « Méthodes de référence pour la mesure de SO₂, NO₂, O₃ et CO »

Les quatre normes au programme du WG 12 ont pour objectif de décrire les méthodes de référence pour la mesure de SO₂, NO_x, O₃ et CO, et les exigences qui doivent être respectées pour que l'incertitude totale de mesure soit compatible avec les valeurs spécifiées dans la directive EU.

Ces exigences concernent :

- les caractéristiques métrologiques des appareils telles qu'elles peuvent être déterminées lors d'essais en vue d'un « type appareil »,
- les modalités de détermination de ces caractéristiques (modes opératoires d'essais en laboratoire et sur site),
- la nature et la fréquence des opérations de contrôle et de maintenance des appareils durant leur exploitation.

Les projets de normes ont été soumis à enquête une deuxième fois et ont suscité de très nombreuses réactions aux plans français et européen.

Au niveau français, il a été décidé d'émettre un vote négatif car les textes comportent encore des exigences jugées excessives. Comme lors de la première enquête, l'essentiel des commentaires est justifié par l'augmentation des coûts d'exploitation entraînée par certaines exigences qui n'apportent pas d'amélioration significative de la qualité de mesure.

En 2003, le LCSQA s'est particulièrement investi dans l'étude de ces 4 projets de norme, et l'élaboration des commentaires français.

- **Association des laboratoires de référence AQUILA**

AQUILA, créée à l'instigation du JRC Ispra, regroupe les laboratoires européens de référence dans le domaine de la qualité de l'air, et tire sa légitimité de la directive 96/62/CE du 27/09/96 qui prévoit dans son article 3 que chaque Etat membre désigne les organismes chargés de la mise en œuvre de la directive ; le LCSQA a été nommé à ce titre par le MEDD.

Il n'y a eu qu'une seule réunion en 2003, les 16 et 17 janvier, mais AQUILA a pu s'associer à l'organisation par le JRC de la Conférence « QA/QC in the Field of Emission and Air Quality Measurements », qui s'est tenue à Prague du 21 au 23 mai 2003. Le LCSQA a présenté, à cette occasion, plusieurs communications et posters.

REFERENCES ET PUBLICATIONS DU LCSQA

- [1] « **Poursuite de la mise en place des chaînes nationales d'étalonnages** »(Réf. LNE C 370J14) de décembre 2003
- [2] « **Organisation de comparaisons interlaboratoires** »(Réf. LNE C 370J14) de décembre 2003
- [3] « **Etude menée sur les étalons de transfert et de travail** »(Réf. LNE C 370J14) de décembre 2003
- [4] « **Maintien des étalons de référence pour la qualité de l'air** » (Réf. LNE C 370J14) de décembre 2003
- [5] « **Etude menée sur les systèmes de prélèvement** »(Réf. LNE C 370J14) de décembre 2003
- [6] « **Comparaison station fixe – station mobile campagne de Nogent sur Oise** »(Réf. INERIS DRC-03 n° 45558-AIRE N° 776 – v6-OLe) de novembre 2003
- [7] « **Intercomparaison sur site Interreg – ASPA, mai 2003** »(Réf. INERIS DRC-03 n° 45558-AIRE N° 911 – v2-OLe) de décembre 2003
- [8] « **Certification des appareils utilisés pour les mesures dans l'air ambiant** »
« **Normalisation nationale et internationale** » (Réf. LNE C 370J14) de décembre 2003
- [9]« **Normalisation et Directives Européennes** »(Réf. INERIS DRC-03 45562-AIRE N° 933 – RPr/DR) de décembre 2003
- [10] « **Normalisation et Directives Européennes** » LCSQA/EMD 2003 , étude n° 9 Jean-Luc HOUDRET, François MATHE, Antoine ROBACHE
- [11] « **Programme pilote national de surveillance des particules** » LCSQA/EMD 2003 , étude n° 10 Jean-Luc HOUDRET, François MATHE, Richard DYBIAK, Carlo ANGOTZI
- [12] « **Etude de nouveaux appareils de mesure des particules en suspension dans l'air ambiant** » LCSQA/EMD 2003 , étude n° 1 François MATHE, Benoît HERBIN.
- [13] « **Caractérisation de l'aérosol atmosphérique en milieu urbain** »(Réf. INERIS DRC-03 45581-OBI/ 883 .doc) de décembre 2003
- [14] « **Assistance et formation du personnel des réseaux à la mesure des COV** » LCSQA/EMD 2003 , étude n° 3, décembre 2003 N. LOCOGE, J.C. GALLOO, T. LEONARDIS, L. DEPELCHIN, I. FRONVAL.
- [15] « **Etude de la mise au point de la mesure en continu de COV toxiques dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air** » LCSQA/EMD 2003 , étude n° 4, décembre 2003 A. TOMAS, F. TROUSSIER, N. LOCOGE, T. LEONARDIS.

- [16] « **Programme d'évaluation du tube Radiello pour la mesure des BTX dans l'air ambiant** » LCSQA/EMD 2003 , étude n° 11, décembre 2003 H. PLAISANCE, A. PENNEQUIN-CARDINAL, N. LOCOGE, T. LEONARDIS.
- [17] « **Mesure des BTEX par tubes passifs : étude sur site et mesures en chambre d'exposition** »(Réf. INERIS DRC-03-45584/AIRE-IZd cr 859-v2.doc) de décembre 2003
- [18] « **Etude des performances en chambre d'exposition du tube Radiello pour la mesure des BTX dans l'air ambiant** » LCSQA/EMD 2003 , étude n° 8, décembre 2003 H. PLAISANCE, A. PENNEQUIN, N. LOCOGE, T. LEONARDIS.
- [19] « **Utilisation du Turbomatrix/GC Perkin Elmer pour l'analyse de COV prélevés sur tubes** »Convention 31/2001(Réf. INERIS DRC-03-39242-AIRE-IZd/étude 04-cr424b-03.doc) de juin 2003
- [20] « **Utilisation du Turbomatrix/GC Perkin Elmer pour l'analyse de COV prélevés sur tubes – Précurseurs d'ozone – partie 3** »(Réf. INERIS DRC-03 45553/AIRE-IZd /cr 845-v2.doc) de décembre 2003
- [21] « **Exposition aux aldéhydes dans différents micro-environnements** »Convention **31/2001** (Réf. INERIS DRC-03 39294-AIRE-n°461 YGo) de juin 2003
- [22] **Compte rendu de la réunion du 23/01/03 l'EMD** – Bilan de l'utilisation des analyseurs de COV, LCSQA/ADEME, N. LOCOGE, S. BOUALLALA, R. STROEBEL.
- [23] **Preconcentration, thermal desorption and analysis of Volatile Organic Compounds**, LCSQA/INERIS, I. ZDANEVITCH, Proceedings of the International Expert Meeting Casa Don Guanella, Barza d'Ispra, Italie, 6 et 7 mars 2003.
- [24] **Determination of VOCs concentration using canister sampling the French Experience in using canister**, LCSQA/EMD, N. LOCOGE, Proceedings of the International Expert Meeting Casa Don Guanella, Barza d'Ispra, Italie 6 et 7 mars 2003.
- [25] **On-line monitoring of ambient NMHC ozone precursors: the French Experience**, LCSQA/EMD, N. LOCOGE, Proceedings of the International Expert Meeting Casa Don Guanella, Barza d'ispra, Italis 6 et 7 mars 2003.
- [26] « **Prélèvement et analyse des métaux dans les particules en suspension dans l'air ambiant** » LCSQA/EMD 2003 , étude n° 2, décembre 2003 A. ROBACHE, F. MATHE, JC GALLOO, B. HERBIN, B. MALLET
- [27] « **Programme pilote national de surveillance des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)** » »(Réf. INERIS DRC/AIRE-03-45568(I)- ELe – n° 876v2) de décembre 2003.
- [28] « **Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)** » (Réf. INERIS DRC/AIRE-03-45568(II)- ELe – n° 877v2) de décembre 2003.
- [29] « **Pesticides dans l'air ambiant : essais méthodologiques** » (Réf. INERIS DRC-03-45575-AIRE- n° 861/FMr) de décembre 2003.
- [30] « **Evaluation d'un analyseur de NO/NOx par chimiluminescence – Appareil THERMOENVIRONMENTAL / MEGATEC 42 C** » Convention **31/2001** -(Réf. INERIS DRC-03-39214-AIRE N° 441c/YGo) d'octobre 2003.

- [31] « **Evaluation d'un analyseur de NO/NOx par chimiluminescence – Appareil ENVIRONNEMENT S.A. – AC32M** » Convention 31/2001 -(Réf. INERIS DRC-03-39214-AIRE N° 442c/YGo) d'octobre 2003.
- [32] « **Evaluation d'un analyseur de NO/NOx par chimiluminescence – Appareil SERES 2000 G2** » Convention 31/2001 -(Réf. INERIS DRC-03-39214-AIRE N° 443c/YGo) d'octobre 2003.
- [33] « **Evaluation d'un analyseur de NO/NOx par chimiluminescence – Appareil ENVITEC/API 200A** » Convention 31/2001 -(Réf. INERIS DRC-03-39214-AIRE N° 444c/YGo) d'octobre 2003.
- [34] « **Evaluation d'un analyseur d'ozone par absorption UV - – Appareil ENVIRONNEMENT S.A. – 03 42 M** » -(Réf. INERIS 03-45549-AIRE N° 920-V1/CRa) de décembre 2003.
- [35] « **Evaluation d'un analyseur d'ozone par absorption UV - – Appareil SERES modèle OZ 2000G** » -(Réf. INERIS 03-45549-AIRE N° 918-V1/CRa) de décembre 2003.
- [36] « **Evaluation d'un analyseur d'ozone par absorption UV - – Appareil ENVITEC/API 400 E** » -(Réf. INERIS 03-45549-AIRE N° 909-V1/CRa) de décembre 2003.
- [37] « **Evaluation d'un analyseur d'ozone par absorption UV - – Appareil MEGATEC/THERMO ENVIRONMENTAL 49 C** » -(Réf. INERIS 03-45549-AIRE N° 919-V1/CRa) de décembre 2003.
- [38] « **Retour d'expérience des premiers essais d'évaluation réalisés selon les projets de normes CEN** » (Réf. INERIS DRC-03-45549-AIRE N° 931-V1/CRa) de décembre 2003.
- [39] « **Synthèse annuelle sur les instruments « à long trajet optique » LIDAR-DOAS** » (Réf. INERIS DRC-03-45795-AIRE 910-EFr) de décembre 2003.
- [40] « **Campagne DOAS d'étude d'impact d'une modulation de trafic – Chamonix 2002-2003** » (Réf. INERIS 03-45795-AIRE 762-EFr fichier V3) de novembre 2003.
- [41] « **Campagne DOAS sur l'aéroport de Lyon-Saint-Exupéry** » -(Réf. INERIS 03-45795-AIRE 652-EFr) de septembre 2003.
- [42] « **Campagne LIDAR INTERREG III μ - Strasbourg 2003**» -(Réf. INERIS DRC-03-45795-AIRE 923-EFr) de décembre 2003.
- [43] « **Etude de la préparation et de l'analyse des tubes RADIELLO O₃ et intercomparaison des méthodes sur site** » LCSQA/EMD 2003 , étude n° 5, décembre 2003 A. PIECHOCKI, H. PLAISANCE, A. KASPROWIAK, B. HERBIN, E. TISON
- [44] « **Assistance technique auprès du groupe de travail SIG**» -(Réf. INERIS DRC-2IEN-03-45595-OSj/JL-03.0116 V1) de décembre 2003.
- [45] « **Travaux d'instrumentation pour les réseaux de mesure de la qualité de l'air**» (Réf. INERIS DRC-2IEN-03-45591-OSj/JL-03-0122) de décembre 2003.
- [46] « **Assistance à l'utilisation des outils de modélisation**» -(Réf. INERIS DRC-03-45597-LRI-LMa-LCSQA-n°143_V1) de décembre 2003.

- [47] « Influence des paramètres météorologiques sur la stratégie de mesure à l'aide de moyens mobiles » LCSQA/EMD 2003 , étude n° 6, décembre 2003 J.L. HOUDRET.
- [48] « **Application de modèles grande échelle à la problématique régionale : cas de l'ozone**» (Réf. INERIS DRC-03-45600-CHo-LMa-LCSQA-n°139_V1) de décembre 2003.
- [49] « **Cartographie de la pollution atmosphérique en zone rurale influencée au moyen d'un modèle déterministe de dispersion des polluants** » LCSQA/EMD 2003 , étude n° 7, décembre 2003 A. WROBLEWSKI, E. PERDRIX, P. OLIVIER.
- [50] « **Modélisation de l'aérosol avec le modèle CHIMERE – Evaluation aux échelles continentale et régionale**» (Réf. INERIS DRC-BBe- 03-45600-135 / rapport_lcsqa_aerosol) de novembre 2003.
- [51] « **Méthodes de représentation de la qualité de l'air – Guide d'utilisation des méthodes de la géostatistique linéaire**» (Réf. INERIS DRC-03-45597-LRI-LMa-LCSQA-n°140_V1) de décembre 2003.
- [52] « **Evaluation des incertitudes associées aux méthodes géostatistiques**» - (Réf. INERIS DRC-03-45599-2IEN-MECO-GCa-LMa-LCSQA-n°141_v1) de décembre 2003.
- [53] « **Synthèse sur les méthodes objectives d'évaluation de la qualité de l'air** » -(Réf. INERIS DRC/03-45603/LRo-n°55) de mai 2004.
- [54] « **Mission permanente LCSQA** » (Réf. INERIS DRC-03-45559-AIRE –n° 939-MRa) de décembre 2003.
- [55] « **Maintenance du site WEB dédié aux travaux du LCSQA** » -(Réf. INERIS DRC-2IEN-03-45593-OSj/JL 03.0115_V1)) de décembre 2003.