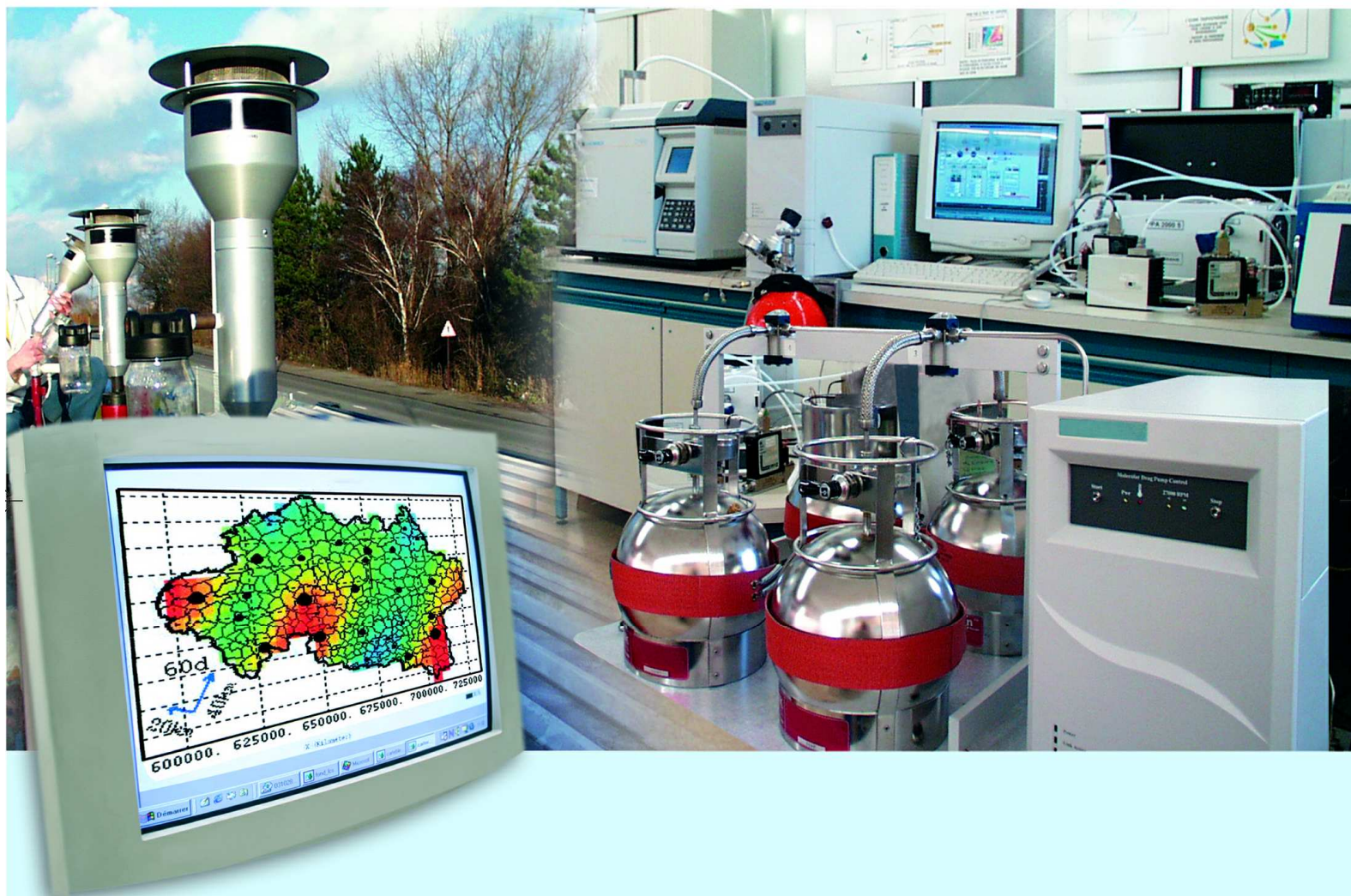




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Rapport d'activité 2005



Ministère de l'Ecologie
et du Développement Durable

Rapport d'activité 2005 du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA)

***Ecole des Mines de Douai
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 GENERALE	4
METROLOGIE - ASSURANCE QUALITE	6
1. Introduction	6
2. Maintien et développement des étalons de référence	6
3. Poursuite de la mise en place des chaînes nationales d'étalonnage	9
4. Evaluation des incertitudes	13
5. Mise à jour du guide sur la classification et les critères d'implantation des stations de mesure de la qualité de l'air	15
6. Certification des appareils de mesure	16
7. Références	17
METROLOGIE DES PARTICULES	18
1. Introduction	19
2. Equivalence des méthodes de surveillance des particules	20
3. Contrôle de la qualité des mesures de particules	22
4. Etude de la représentativité des stations de surveillance des particules	23
5. Surveillance des particules submicroniques	24
6. Activités de normalisation	25
7. Conclusion	25
8. Références	26
METROLOGIE DU BENZENE ET DES COV PRECURSEURS	27
1. Introduction	28
2. Mesure du benzène (état des pratiques – mesure en continu – mesure séquentielle)	28
3. Exercices d'intercomparaison	31
4. Caractérisation du comportement spatio-temporel des COV en atmosphère urbaine et péri-urbaine	33
5. Références	34
METROLOGIE DES POLLUANTS DE LA 4EME DIRECTIVE FILLE	35
1. Introduction	36
2. Métaux	36
3. HAP	39
4. Références	42
METROLOGIE DES POLLUANTS NON REGLEMENTES	44
1. Pesticides	45
2. COV toxiques	47
3. Formaldéhyde	48
4. Métaux non réglementés	48
5. Références	49

METROLOGIE - ETUDE DES PERFORMANCES DES INSTRUMENTS DE MESURE	50
1. Introduction	51
2. Correction des mesures de concentration de NO ₂ et O ₃	51
3. Etude de l'influence de l'humidité sur la mesure d'ozone	52
4. Harmonisation des contrôles métrologiques	53
5. Contrôles métrologiques périodiques et à réception des analyseurs par les AASQA	54
6. Etude des instruments à long trajet optique	54
7. Références	56
MODELISATION - TRAITEMENTS NUMERIQUES	57
1. Cartographie et prévision de la qualité de l'air	58
2. Optimisation de la surveillance et de la stratégie d'échantillonnage spatial et temporel des données	60
3. Vers une meilleure prise en compte des situations de proximité	62
4. Références	64
MISSIONS GENERALES DU LCSQA	65
1. Réglementation et normalisation	66
2. Missions diverses et travaux de synthèse et d'expertise au sein des instances européennes	72
3. Travaux d'informatique et d'instrumentation	73
4. Site WEB	76
5. Références	76

INTRODUCTION GENERALE

Le programme 2005 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 oeuvre 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.

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, 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 2005, en lien étroit avec les thématiques prioritaires au plan réglementaire : particules, HAP, métaux et analyses automatiques, avec la finalisation de la norme du WG 12.

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

- **les travaux métrologiques** : une part importante de l'activité du LCSQA 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, en se focalisant, en priorité sur les polluants réglementés : particules, métaux, HAP, et Benzène.
- une activité plus prospective est consacrée à étudier **les sujets émergents**, à proposer des recommandations pour la surveillance de polluants que les AASQA sont amenés à mesurer dans le cadre de leurs missions, 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** qui se sont concentrés, en 2005, sur les thèmes suivants :
 - le développement de méthodes numériques pour répondre aux exigences de la surveillance (aspects liés à la cartographie et à la prévision de la qualité de l'air)
 - l'optimisation de la stratégie de surveillance et d'échantillonnage spatial et temporel des données
 - la prise en compte de la pollution de proximité dans l'élaboration de l'information relative à la qualité de l'air.

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 rapport d'activité reprend, au sein de chapitres indépendants, les principales thématiques du programme 2005 :

- **la métrologie** regroupant :
 - **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, d'une part une approche par polluant : Particules, Benzène et COV précurseurs, polluants concernés par la 4^{ème} directive fille (Métaux et HAP) et nouveaux polluants (pesticides, COV toxiques, formaldéhyde, métaux non réglementés) et, d'autre part, une approche technologique, avec l'étude des performances des appareils automatiques, ou des instruments de nouvelle génération
- **la modélisation** (traitements numériques)
- **les missions générales du LCSQA** qui regroupent des **actions ponctuelles** (travaux de synthèse) ou des **missions permanentes à caractère transversal** (normalisation et expertise européenne, veille scientifique), les **travaux d'informatique** et le maintien du **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 différents objectifs :

- le développement et le maintien des étalons de référence, puis l'utilisation de ces étalons de référence pour raccorder les mélanges gazeux des AASQA
- l'évaluation des performances de matériels d'étalonnage utilisés au sein du dispositif de surveillance
- le contrôle qualité des chaînes d'étalonnage au niveau national.

La traçabilité aux étalons de référence des gaz pour étalonnages utilisés en station étant assurée, des outils ont été mis en place pour évaluer la qualité des mesures effectuées par les analyseurs en station et pour estimer l'incertitude de mesure associée, selon différentes approches complémentaires.

De plus, le LCSQA a poursuivi ses travaux réalisés dans le cadre de la marque NF Instrumentation pour l'Environnement, en améliorant certains protocoles d'essais pour les rendre conformes aux nouvelles normes européennes.

Enfin, en 2005, le LCSQA s'est attaché à mettre en évidence l'évolution des textes réglementaires et normatifs sur les conditions de mise en place des stations de mesure, et à proposer des pistes de révision du guide national portant sur la classification et les critères d'implantation des stations de surveillance de la qualité de l'air.

2. MAINTIEN ET DEVELOPPEMENT DES ETALONS DE REFERENCE

Dans le cadre du LCSQA, le LNE a développé des étalons de référence pour les polluants dits "classiques" à savoir SO₂, NO, NO₂, CO, O₃ et BTX (benzène, toluène, xylènes). Une attention particulière et permanente doit être apportée, au sein du laboratoire, à ces étalons de référence afin de maintenir un bon niveau métrologique des données produites par les AASQA. Cette année, le LCSQA s'est également intéressé au développement d'étalons de référence pour de nouveaux polluants et plus particulièrement pour certains COV toxiques (voir chapitre sur les polluants non réglementés).

2.1 MAINTIEN DES ETALONS DE REFERENCE [1]

Pour pouvoir réaliser les raccordements des étalons des AASQA, le LNE a préparé et validé 12 mélanges gazeux de référence gravimétriques pour les composés NO, CO et BTX (benzène, toluène et o-xylène) au cours de l'année 2005. Une synthèse des différentes actions à mener pour pouvoir maintenir les étalons de référence à un bon niveau de performance a également été

réalisée (pesée mensuelle des tubes à perméation de SO₂, de NO₂ et de BTX, étalonnage des matériels mis en œuvre...).

2.2 AMELIORATION DES PROCEDURES TECHNIQUES [1]

Les étalonnages réalisés pour les différents polluants ont mis en évidence principalement ces 2 dernières années un certain nombre de dysfonctionnements. Une analyse des causes de ces dysfonctionnements a conduit le LNE à renforcer ses procédures et à mettre en œuvre des axes d'amélioration qui devraient permettre de diminuer les anomalies rencontrées ces 2 dernières années, à savoir :

- la vérification hebdomadaire du débit des tubes à perméation de SO₂
- la vérification périodique des bouteilles d'air de zéro et d'azote
- la vérification mensuelle de l'air comprimé épuré utilisé lors de l'étalonnage des générateurs d'ozone
- la mise en place d'une cartouche d'épuration pour les étalonnages de CO.

2.3 DEVELOPPEMENT DE MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES POUR LES COMPOSES SO₂ ET NO₂ [1]

L'expérience acquise lors des étalonnages en SO₂ et en NO₂ montre que le débit de certains tubes à perméation décroît au cours du temps. Par conséquent, pour améliorer la qualité des étalonnages réalisés, mais également pour disposer de méthodes complémentaires, une étude a été menée dans le but de développer des mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO₂ et de NO₂ ayant une concentration de l'ordre de 10 µmol/mol destinés ensuite à être dilués pour pouvoir étalonner les mélanges gazeux ayant une concentration en SO₂ de l'ordre de 100 et 200 nmol/mol et en NO₂ de l'ordre de 200, 400 et 800 nmol/mol.

Les essais réalisés ont permis :

- de développer une procédure de fabrication et de validation des mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO₂
- de préparer des mélanges gazeux de référence gravimétriques de NO₂.

Par ailleurs, la validation complète de la préparation de ces mélanges gazeux de référence gravimétriques de NO₂ et de SO₂ implique une évaluation de la stabilité de leur concentration au cours du temps : ceci est actuellement effectué en étalonnant régulièrement les mélanges gazeux de référence gravimétriques de NO₂ dans l'air et de SO₂ dans l'azote.

2.4 ETUDE SUR LA MISE EN PLACE D'ETALONS DE REFERENCE POUR LES COV TOXIQUES [2]

L'objectif de cette étude était de développer des étalons de référence pour certains COV toxiques (dichlorométhane, 1,2-dichloroéthane, tétrachloroéthylène, trichloroéthylène, styrène et benzène).

La première étape a consisté à préparer des mélanges gazeux de référence à environ 1 µmol/mol, puis à valider leur préparation en développant 2 techniques analytiques :

- la méthode de dilution isotopique / chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (MS)
- la méthode de chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (FID). Cette seconde méthode apparaît au terme de l'étude comme la plus adaptée.

La deuxième étape a porté sur le développement d'une méthode de préparation de mélanges gazeux de référence gravimétriques à environ 20 nmol/mol et sur la mise au point d'une méthode d'analyse des COV toxiques à 20 nmol/mol par chromatographie en phase gazeuse couplée à un FID.

Au vu des résultats obtenus et des incertitudes associées, on peut considérer que la préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques à environ 20 nmol/mol est validée pour 4 COV toxiques (dichlorométhane, benzène, trichloroéthylène et tétrachloroéthylène).

Par contre, les résultats montrent que la préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques à environ 20 nmol/mol ne peut pas être validée pour le styrène et le 1-2 dichloroéthane.

En conclusion, cette étude a permis de développer :

- **des étalons de référence pour 6 COV toxiques (dichlorométhane, 1-2 dichloroéthane, benzène, trichloroéthylène, tétrachloroéthylène et styrène) qui sont des mélanges gazeux de référence gravimétriques à environ 1 µmol/mol**
- **des étalons de référence pour 4 COV toxiques (dichlorométhane, benzène, trichloroéthylène et tétrachloroéthylène) qui sont des mélanges gazeux de référence gravimétriques à environ 20 nmol/mol**
- **une méthode d'étalonnage des mélanges gazeux du commerce de COV toxiques à environ 20 nmol/mol utilisés par les AASQA pour étalonner leurs chromatographes.**

3. POURSUITE DE LA MISE EN PLACE DES CHAINES NATIONALES D'ETALONNAGE - SO₂ - NO/NO_x - O₃ - CO - BTX

Au sein du LCSQA, des chaînes ininterrompues de comparaisons appelée "Chaînes nationales d'étalonnage" ont été mises en place pour que les mesures effectuées en stations de mesure soient directement raccordées aux étalons de référence du LNE, ce qui permet d'assurer la traçabilité des mesures aux étalons de référence.

Ces chaînes nationales d'étalonnage 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).

3.1 RACCORDEMENTS EFFECTUES DANS LE CADRE DE LA CHAÎNE NATIONALE D'ETALONNAGE [3]

Dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage, le LNE raccorde les étalons de transfert 1 vers 2 de chaque laboratoire d'étalonnage tous les 3 mois.

De plus, au vu du faible nombre de bouteilles de BTX utilisées en réseaux, le LNE réalise le raccordement direct des étalons BTX utilisés par les AASQA.

Globalement, le LNE a effectué 220 raccordements pour les différents acteurs du dispositif de surveillance de la qualité de l'air (AASQA, INERIS et EMD), tous polluants confondus (NO, SO₂, O₃, CO, BTX et Air zéro) en 2005.

Les autres faits marquants de l'année 2005 sont résumés ci-après :

- **le LNE est maintenant en mesure de réaliser des étalonnages en benzène, en toluène et en o-xylène et est accrédité pour l'ensemble de ces étalonnages**
- **deux personnes sont à présent habilitées au LNE pour les étalonnages à réaliser dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage**
- **la chaîne "pilote" de raccordement du réseau de mesure Madininais a pu démarrer dès le début de l'année 2005.**

3.2 INFLUENCE DE LA MATRICE DES ETALONS DE TRANSFERT POUR LE POLLUANT NO [4]

Dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage, on peut constater un changement de matrice (azote / air) pour le polluant NO :

- lors du raccordement de l'étalon de référence du niveau 2 basé essentiellement sur la dilution dans l'air avec un mélange gazeux comprimé de NO dans l'azote à usage direct (étalon de transfert 1-2)
- lorsque le laboratoire de niveau 2 est amené à étalonner les étalons de transfert en NO du niveau 3 qui peuvent être de configuration différente, notamment en ce qui concerne la matrice (ex: bouteille à basse teneur de NO dans l'azote ou diluteur portable de NO à haute concentration utilisant l'air ambiant épuré comme gaz de dilution)
- au niveau de l'analyseur en station de mesure dans l'air ambiant (en cas d'étalonnage à l'aide d'un mélange gazeux comprimé de NO dans l'azote à usage direct).

Une telle rupture de maîtrise de la matrice peut avoir un impact (ex : biais systématique) qui n'est pas qualifié à l'heure actuelle. L'influence sur la réponse d'analyseurs a donc été étudiée sur différentes marques d'analyseurs (Environnement SA, SERES, TEI). Cette influence est variable en fonction de l'analyseur testé et indépendant du système de génération de gaz utilisé (diluteur à régulateurs de débit massique).

Pour une marque d'analyseur donnée, cet écart n'est pas influencé par la date de fabrication de l'appareil. Par contre, un effet potentiel en fonction de la marque est possible.

De plus, la prise en compte de l'effet de matrice sur l'étalon de référence du niveau 2 a été évaluée (au niveau du titre utilisé et de l'incertitude associée). Selon le cas de figure, l'incertitude sur la concentration de l'étalon de référence est inchangée ou augmente sensiblement.

Enfin, l'influence sur le résultat de l'étalonnage d'un étalon de transfert a également été déterminée. Toutefois, la recommandation de la récente norme EN 14211 concernant l'incertitude maximale autorisée de $\pm 5\%$ sur la concentration du gaz pour le contrôle-qualité en routine est toujours respectée.

Des recommandations sont émises avec évaluation de l'impact sur le calcul d'incertitude, tant au niveau de l'utilisateur (prise en compte de l'écart systématique en vue d'une correction de la mesure en station, en fonction du moyen d'étalonnage utilisé) qu'au niveau du laboratoire d'étalonnage (prise en compte de l'incertitude due à la correction du résultat de l'étalonnage ou non correction induisant une incertitude plus grande sur le résultat de l'étalonnage).

Une systématisation du test de l'effet de matrice du gaz d'étalonnage lors de la réception métrologique des analyseurs est suggérée et permettrait à l'utilisateur de connaître le facteur de correction spécifique à l'analyseur avec son incertitude associée.

La méthodologie utilisée dans cette étude pourrait être systématisée au niveau des utilisateurs, permettant ainsi de qualifier leur matériel dans leur configuration d'utilisation spécifique.

Enfin, une proposition d'intégration de l'effet de matrice en amont de la chaîne d'étalonnage (dès le niveau 1) est faite, limitant les actions à entreprendre tant au niveau du laboratoire d'étalonnage qu'au niveau de l'analyseur en station de mesure de la qualité de l'air (pas de correction des données). Il est cependant établi que cet effet de matrice, non pris en compte dans le calcul d'incertitude de la norme EN 14211, augmentera l'incertitude de mesure du $\text{NO}/\text{NO}_x/\text{NO}_2$.

Ces informations devraient permettre de faire évoluer les bonnes pratiques de raccordement appliquées dans la chaîne nationale d'étalonnage ainsi que sur la prise de décision sur le traitement des données de mesure en station de surveillance (ex : biais systématique à prendre en compte, évolution du calcul d'incertitude).

3.3 POURSUITE DES ETUDES SUR LE NO₂

Par le passé, plusieurs initiatives avaient été prises pour mettre en place une chaîne d'étalonnage NO₂ notamment en faisant circuler des bouteilles de gaz de NO₂ dans l'air. Mais, du fait du problème lié à l'instabilité des mélanges gazeux, les essais n'avaient pas pu aboutir.

Cependant, des comparaisons interlaboratoires ont été organisées pour le polluant NO₂ entre les réseaux de mesure français et leurs homologues étrangers dans les dernières années qui ont montré des écarts significatifs entre les concentrations mesurées par les différents participants.

Pour cette raison, il a été décidé de reprendre des études sur le composé NO₂ :

- en réalisant de nouveau des raccordements "pilotes" de mélanges gazeux de NO₂ utilisés ensuite par les 7 laboratoires d'étalonnage
- en déterminant les performances métrologiques d'un étalon de transfert portable de NO₂ (diluteur portable LNI type 3012) selon une approche de terrain.

Raccordements des étalons NO₂ des laboratoires d'étalonnage [5]

Les premiers résultats de raccordements des mélanges gazeux de NO₂ des 7 laboratoires d'étalonnage montrent que :

- les concentrations des mélanges gazeux de NO₂ dans l'air fournis par les fabricants de gaz ont tendance à dériver au cours du temps : cette dérive peut être positive ou négative, ceci dépendant du fabricant de gaz, du volume des bouteilles, du conditionnement et du traitement des bouteilles...
- les concentrations étalonnées par le LNE et celles déterminées par les laboratoires d'étalonnage pour les étalons de transfert 1-2 de NO₂ ne sont globalement pas significativement différentes.

Etude d'un dispositif portable de vérification multipoints pour la mesure du NO₂ [6]

Dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage, la traçabilité des mesures en station est assurée par diverses options techniques, notamment au niveau des étalons de transfert entre les niveaux 2 et 3 (ex: bouteille à basse teneur, perméation ou dilution portables). Cependant, concernant le NO₂, la traçabilité est assurée de manière indirecte par la chaîne NO alors qu'il existe un étalon primaire en NO₂. L'objectif est donc de tester des systèmes de génération à plusieurs niveaux de concentration raccordés de NO₂, permettant de vérifier le comportement des analyseurs en station.

Suite aux travaux 2004 du LNE qui avaient consisté à évaluer les performances métrologiques de l'appareil (reproductibilité, dérives) en laboratoire, l'EMD a continué en 2005 l'étude du diluteur portable LNI type 3012 selon une approche de terrain. Les meilleures conditions d'utilisation de l'outil et son comportement sur le terrain (facilité de manipulation, robustesse, fiabilité) ont été étudiés et une procédure d'utilisation spécifique a été établie. Les essais montrent que le diluteur LNI SONIMIX 3012 est un appareil complet et facile à utiliser. **Ses capacités en tant que source directe de NO₂ à faible concentration (génération de gaz répétable et linéaire, source autonome d'air de zéro, facilité de raccordement en multi-points à une référence externe) correspondent bien à une utilisation comme étalon.** Sous réserve de respecter les conditions opératoires requises écrites dans la procédure d'utilisation, il est répétable et linéaire avec un temps de mise en oeuvre relativement court (de l'ordre de 20 minutes après purge).

Les servitudes d'utilisation à respecter (conditionnement initial pour éliminer toute trace d'humidité, purge du circuit à un niveau élevé de NO₂ avant toute utilisation) semblent destiner l'appareil à une utilisation en laboratoire. Cependant, la vérification du rendement du four de conversion d'un analyseur d'oxydes d'azote est possible avec le diluteur LNI 3012, sous réserve du respect de la procédure d'utilisation spécifique développée par l'EMD.

Il reste enfin à étudier ses performances à moyen terme lors d'une utilisation en tant qu'étalon de transfert dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage (étalon de transfert entre niveau 1 et niveau 2 ou niveau 2 et niveau 3).

La question de la fiabilité à l'usage sur le terrain pourra alors être élucidée, notamment sur des pièces névralgiques telles que les circuits électroniques ou le circuit fluide (ex: électrovannes).

3.4 CONTROLE QUALITE DE LA CHAINE NATIONALE D'ETALONNAGE [7]

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 d'étalons gazeux au niveau international et organise un contrôle qualité de la chaîne d'étalonnage au niveau national.

Au niveau international

La participation à ces comparaisons financée par la Métrologie Française est présentée dans le présent document à titre informatif.

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. A titre indicatif, en 2004, le LNE a participé à plusieurs comparaisons internationales dont les résultats n'ont été connus qu'en 2005 :

- une comparaison internationale sur l'ozone (0-500 nmol/mol) organisée par le Bureau International des Poids et Mesures (BIPM). Les résultats montrent que les concentrations mesurées avec le photomètre de référence du LNE (SRP24) et celles mesurées avec le photomètre de référence du BIPM (SRP27) ne sont pas significativement différentes.
- une comparaison internationale portant sur le polluant NO (710-730 nmol/mol) organisée par le National Physical Laboratory (NPL). Les résultats montrent que les concentrations obtenues par le LNE et par le NPL ne sont pas significativement différentes et que l'incertitude élargie du LNE est comparable à celles du NIST (USA) et du NMI (Hollande).
- une comparaison internationale portant sur le polluant SO₂ (260-290 nmol/mol) organisée par le National Physical Laboratory (NPL). Les résultats montrent une dispersion assez importante des écarts entre le NPL et les participants et une bonne homogénéité des incertitudes élargies calculées par les différents participants.

Au niveau national

Une circulation de mélanges gazeux de concentration inconnue dans les niveaux 2 et 3 est réalisée périodiquement pour valider les différents raccordements effectués dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage et pour s'assurer de son bon fonctionnement.

Des mélanges gazeux de NO/NO_x de l'ordre de 200 nmol/mol, de CO de l'ordre de 9 µmol/mol et de SO₂ de l'ordre de 100 nmol/mol sont titrés par le LNE puis envoyés à des niveaux 3, qui déterminent la concentration de ces mélanges gazeux avant et après réglage de l'analyseur de station avec l'étalon de transfert 2 vers 3, puis les renvoient au LNE qui les titre de nouveau. Huit campagnes ont été réalisées à ce jour avec 30 AASQA entre juin 2002 et janvier 2006.

Pour le polluant SO₂, on obtient globalement des **écarts relatifs entre les concentrations déterminées par le LNE et celles déterminées par les niveaux 3 de ± 7 %** avant et après réglage de l'analyseur de station avec l'étalon de transfert 2-3, pour des concentrations en SO₂ voisines de 100 nmol/mol.

Pour les polluants **NO/NO_x**, on obtient globalement des **écarts relatifs entre les concentrations déterminées par le LNE et celles déterminées par les niveaux 3 de ± 6 %** avant et après réglage de l'analyseur de station avec l'étalon de transfert 2-3, pour des concentrations en NO/NO_x voisines de 200 nmol/mol.

Pour le polluant **CO**, on obtient globalement des **écarts relatifs entre les concentrations déterminées par le LNE et celles déterminées par les niveaux 3 de ± 6 %** avant réglage et de **± 4 %** après réglage de l'analyseur de station avec l'étalon de transfert 2-3, pour des concentrations en CO voisines de 9 μ mol/mol.

On remarque que le fait de régler l'analyseur avec l'étalon de transfert 2 vers 3 améliore de façon significative les écarts relatifs, ce qui met en évidence une dérive de la réponse des analyseurs de SO₂, NO/NO_x et CO au cours du temps.

Par ailleurs, il a été décidé de faire circuler un générateur d'ozone portable dans les niveaux 3 pour s'assurer du bon fonctionnement de la chaîne nationale d'étalonnage. Dans une première phase, le but était de déterminer les performances métrologiques du générateur d'ozone portable modèle SYCOS KT O3M de la société allemande ANSYCO destiné à être ensuite envoyé dans les niveaux 2 (phase pilote). Les premiers résultats montrent que le générateur SYCOS KT O3M semble linéaire et reproductible dans le temps pour des concentrations supérieures à 50 nmol/mol.

4. EVALUATION DES INCERTITUDES

4.1 REDACTION DE GUIDES PRATIQUES DE CALCUL D'INCERTITUDES [8]

Au niveau réglementaire, les directives européennes relatives à la surveillance de la qualité de l'air fixent des valeurs d'incertitude sur les concentrations mesurées par les AASQA "dans la région de la valeur limite". Pour répondre à ces exigences, le LCSQA a entrepris de rédiger un guide pratique d'utilisation (GUT) d'estimation des incertitudes sur les mesures effectuées à l'air ambiant, en se basant sur les normes et documents existants. Ce guide pratique d'utilisation est structuré en quatre parties et l'avancement des travaux est résumé ci-après :

- la partie 1 **"Généralités sur les incertitudes et description des étapes pour établir le budget d'incertitude dans le cas des systèmes de mesure automatiques et manuels de composés gazeux"** est complètement rédigée et avalisée par les AASQA membres du GT "Incertainitudes"
- la partie 2 **"Estimation des incertitudes sur les mesurages automatiques de SO₂, NO, NO₂, NO_x, O₃ et CO réalisés sur site"** est rédigée et comprend les différents chapitres suivants :
 - > estimation de l'incertitude élargie sur une mesure $\frac{1}{4}$ horaire : ce chapitre a fait l'objet de nombreux commentaires, discussions et propositions de la part des AASQA lors des réunions du GT incertainitudes ; sa rédaction est terminée
 - > cas particulier de la mesure de la concentration massique $\frac{1}{4}$ horaire du dioxyde d'azote (NO₂) : ce chapitre a été rédigé, mais n'a pas été étudié en GT "Incertainitudes"
 - > estimation de l'incertitude élargie associée à une concentration moyenne temporelle : ce chapitre a été rédigé, mais n'a pas été étudié en GT "Incertainitudes"
- la partie 3 **"Estimation des incertitudes sur les mesurages de benzène réalisés sur site par la méthode manuelle du tube à diffusion suivie d'une désorption thermique en laboratoire"** est rédigée – elle sera modifiée en fonction des commentaires reçus
- la partie 4 **"Estimation des incertitudes sur les mesurages de dioxyde d'azote réalisés sur site par la méthode manuelle du tube à diffusion suivie d'une analyse spectrophotométrique en laboratoire"** n'est pas complètement rédigée, car le modèle mathématique de calcul des concentrations en NO₂ n'a été défini avec les AASQA membres du GT "Incertainitudes" qu'en fin d'année 2005.

4.2 EVALUATION DES INCERTITUDES SUR LA CHAÎNE DE MESURE PAR LE BIAIS D'EXERCICE D'INTERCOMPARAISONS ENTRE STATIONS DE MESURE [9]

Les directives européennes sur la qualité de l'air ambiant demandent à ce que les mesures soient réalisées avec une incertitude limitée (15 % pour SO₂, NO₂, NO_x, O₃ et CO, 25 % pour le benzène, les particules et le plomb).

La Directive 2002/3/CE du 12 février 2002 dédiée à la qualité de l'air appelle au respect de valeurs limites, en leur associant une exigence en terme d'incertitude maximale sur la mesure. 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 déterminées pour chaque maillon de la chaîne de mesure (gaz pour étalonnage, caractéristiques métrologiques des analyseurs, pertes dans les lignes...) selon la méthodologie décrite dans le GUM
- 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 la norme ISO 17025. Les travaux 2005 de l'INERIS ont porté sur la mise en œuvre de la deuxième approche (approche comparative) avec trois campagnes d'exercices d'intercomparaison organisées en 2005.

Un premier exercice de comparaison 2 à 2 station mobile / station fixe a été mené avec le réseau de mesure L'Air de l'Ain et des Pays de Savoie. Il a porté sur les polluants NO, NO₂, O₃ et SO₂. Le programme initialement testé en 2003 et 2004 a été repris en 2005 et complété par une estimation des dispersions intra et inter-laboratoire ainsi qu'une estimation de la reproductibilité. De plus, la technique de dopage a été utilisée pour réaliser les essais : le système d'enrichissement de la matrice a été développé spécifiquement en 2004, puis amélioré en 2005, afin de permettre une comparaison au niveau des valeurs limites réglementaires. Le système de dopage mis en œuvre durant cette intercomparaison, a montré son intérêt et ses performances en matière de stabilité. L'exercice a montré des incertitudes de mesure relatives globales inférieures à 6,6 %, soit bien inférieures aux 15 % demandés par la réglementation.

Un second exercice d'intercomparaison multi-polluant, inter-laboratoires, portant sur les polluants O₃, SO₂, NO, NO₂ et CO a été réalisé sur le site de l'ASPA avec la participation du laboratoire interrégional de métrologie du Grand Est. Il a réuni 10 participants dont un extérieur au territoire français, soit 11 moyens de mesures mobiles, et un total de 58 analyseurs. Lors du déroulement de l'exercice, il a été observé :

- des problèmes liés au transport, avec 3 analyseurs défaillants dès leur arrivée sur site, malgré leur vérification préalable
- des écarts lors de la circulation de gaz étalons pour chaque polluant. Toutefois, la grande majorité des écarts constatés sont voisins de l'incertitude du gaz étalon, ce qui montre la faible contribution de l'incertitude d'étalonnage des niveaux 3 (à quelques rares exceptions près) à l'incertitude globale. De plus, ils traduisent une bonne qualité des mesures grâce au système de raccordement actuel.
- des dysfonctionnements multiples en cours d'exercice sur différents analyseurs, pour la plupart identifiés et résolus sur place.

L'analyse de ces dysfonctionnements permettra au dispositif de surveillance national d'enrichir ses procédures de maintenance périodique et de transfert.

En application de la norme ISO 5725-2, les incertitudes de répétabilité et de reproductibilité ont été déterminées pour chaque polluant et pour différents niveaux de concentration. On signalera le faible pourcentage de valeurs quart-horaires éliminées par le test de Grubbs.

Cet exercice a permis de vérifier, pour le groupe de participants, que les mesures respectent les recommandations des Directives européennes puisqu'elles présentent des incertitudes de mesure inférieures aux 15 % demandés par la réglementation.

Une troisième intercomparaison monopolluant (NO/NO₂) a été effectuée à la station de mesure de Creil. Celle-ci regroupait 6 participants, soit 11 analyseurs. Le dopage de l'air ambiant a permis d'explorer une gamme de concentrations allant jusqu'à 600 nmol/mol en NO et 400 nmol/mol en NO₂, et des rapports NO/NO₂ entre 0,5 et 6. L'exploitation statistique des données de mesures quart-horaires selon la norme ISO 5725-2 a permis de noter que l'incertitude de reproductibilité tend à se rapprocher de l'exigence réglementaire (15%) lorsque la concentration en NO₂ est comprise entre les valeurs des seuils d'information et d'alerte soit 200 et 400 µg.m⁻³.

La réalisation d'exercices réguliers d'intercomparaison fera l'objet en 2006 d'une planification permettant à chaque AASQA de participer et à des niveaux 2 d'accueillir les exercices organisés par le LCSQA.

5. MISE A JOUR DU GUIDE SUR LA CLASSIFICATION ET LES CRITERES D'IMPLANTATION DES STATIONS DE MESURE DE LA QUALITE DE L'AIR [10]

En 1998, le groupe de travail "Critères de choix de sites de mesure" est parvenu à l'élaboration d'un document donnant des recommandations concernant la mise en place de stations de mesure selon des critères identiques sur le plan national et en correspondance avec les instructions de la Directive Cadre 96/62/EC.

L'étude menée en 2005 a consisté à :

- réaliser un bilan de l'ensemble des recommandations européennes sur les plans technique et réglementaire concernant les contraintes relatives à l'emplacement des points de prélèvement pour la mesure des polluants atmosphériques en station de mesure automatique, permettant de connaître les incidences des derniers textes réglementaires et normatifs sur l'implantation des stations de surveillance de la qualité de l'air
- proposer des évolutions du guide national "Classification & critères d'implantation des stations de surveillance de la qualité de l'air" afin de disposer, dans le cadre du Groupe de Travail "Programme de Surveillance de la Qualité de l'Air", d'un document de référence concernant la macro et la micro implantation des points de mesure ainsi que les contraintes techniques pouvant différer selon le polluant considéré.

Il apparaît que la notion de représentativité des stations de surveillance mériterait d'être précisée. La prise en compte du zonage du territoire établi en 2002 apparaît nécessaire. Il est cependant à noter que depuis la première Directive Fille de 1999, les critères européens d'implantation des stations n'ont pas évolué et présentent toujours les mêmes limites, même dans les nouveaux textes en préparation : manque de cohérence sur la distance de mesure à un axe de circulation pour un site trafic selon les polluants (avec notamment une distance variant selon le polluant).

La non prise en compte des "major junctions" est maintenue, alors que les "grands échangeurs" ou "carrefours en ville" (sous réserve de la présence de population riveraine ou de piétons exposés) sont justement des lieux importants à surveiller dans les agglomérations, justifiant les stations "trafic" françaises.

Enfin, un point important concerne la hauteur de prélèvement en sites trafic. Il est fortement recommandé de mesurer le plus près possible de la hauteur de respiration. Or, dans la pratique, un problème se pose pour la mesure des particules, pour lesquelles seul un prélèvement vertical surplombant l'appareil de mesure est techniquement possible. Il est donc rare de pouvoir prélever à moins de 2 m 50 de hauteur voire 3 m dans le cas d'un abri implanté sur un trottoir.

6. CERTIFICATION DES APPAREILS DE MESURE [11] [12] [13]

6.1 AU NIVEAU NATIONAL

Le premier comité de marque de l'Association pour la Certification des Instruments de Mesure de l'Environnement (ACIME) s'est réuni le 05/11/03. Les dossiers examinés ont conduit à prononcer la certification des matériels suivants pour la mesure de la pollution atmosphérique, destinés notamment aux AASQA :

- HC 51M pour COV méthaniques / non méthaniques (ENVIRONNEMENT S.A)
- VOC 71M (modèle FID et modèle PID) pour benzène/toluène (ENVIRONNEMENT S.A)
- AC32M pour monoxyde et dioxyde d'azote (ENVIRONNEMENT S.A)
- O3 42M pour ozone (ENVIRONNEMENT S.A)
- CO 2000G pour monoxyde de carbone (SERES)
- OZ 2000G pour ozone (SERES).

L'extension de l'actuel référentiel technique à l'évaluation des générateurs de gaz et aux préleveurs automatiques de particules dans l'air ambiant a été projetée en 2004. Seule la partie concernant les générateurs de gaz a été développée en mars 2005 par un groupe de travail spécifique et le cahier des charges initial découlant des travaux menés en 2004 a été remanié sur les aspects suivants :

- ajout des tubes à perméation dans la liste des générateurs de gaz
- acceptation de la définition des générateurs de gaz dynamiques
- ajout d'un essai "temps de chauffe"
- suppression des essais «sensibilité de la température du gaz échantillon, chocs mécaniques, champs magnétiques et test de vieillissement"
- réalisation de l'essai de vibration suite aux essais CEM qui l'exige déjà.

Le groupe de travail doit également préparer une synthèse des caractéristiques annoncées par les différents constructeurs afin de soumettre une proposition de spécifications à inclure dans le cahier des charges. La publication en juillet 2005 des normes européennes NF EN 14211, 14212, 14625 et 14626 définissant les caractéristiques de performances et fixant les critères minimums nécessaires pour sélectionner les analyseurs respectivement de monoxyde et dioxyde d'azote par chimiluminescence, de dioxyde de soufre par fluorescence UV, d'ozone par photométrie UV et de monoxyde de carbone par NDIR, conduit à revoir en priorité la partie correspondante du règlement technique de la marque NF – instrumentation pour l'environnement, avec pour objectif de certifier les matériels avant la fin 2006 sur la base des normes européennes (plan de charge prévisionnel pour les organismes techniques).

6.2 AU NIVEAU EUROPEEN : CEN TC 264 WG 22

Le groupe de travail européen CEN/TC 264/WG 22 "Certification des systèmes de mesurage automatiques", qui s'est réuni deux fois en 2005, a pour objectif de définir les minima requis pour poser les bases d'un système européen de certification des analyseurs mis en œuvre pour la mesure de la qualité de l'air et des effluents gazeux (voir chapitre Missions générales – normalisation).

Au cours de la réunion qui s'est tenue les 18 et 19 mars 2005 à Stockholm, les principaux points suivants ont été débattus :

- choix du statut des quatre documents préparés par le GT 22
- discussion sur les termes et définitions à adopter dans les 4 parties remise à plus tard
- discussion sur le schéma de certification (partie contrôle qualité – évaluation initiale – surveillance périodique)
- discussion sur le schéma de certification (aspects généraux).

La réunion des 20 et 21 octobre 2005 (Essen) a été essentiellement consacrée à l'examen des 4 parties du projet prEN 15267 sur la certification des systèmes de mesures automatiques :

- partie 1 : aspects généraux
- partie 2 : recommandations minimales pour l'assurance-qualité de produit, évaluation initiale et surveillance périodique
- partie 3 : spécifications de performance et procédures des tests associés (mesures à l'émission d'installations fixes)
- partie 4 : spécifications de performance et procédures des tests associés (mesure à l'air ambiant).

7. REFERENCES

- [1] **Maintien et amélioration des étalons de référence**, rapport LCSQA/LNE, Novembre 2005 (Réf. C370J14)
- [2] **Etude sur la mise en place d'étalons de référence pour les COV toxiques**, rapport LCSQA/LNE, Novembre 2005 (Réf. C370J14)
- [3] **Maintien et développement des chaînes nationales d'étalonnage**, rapport LCSQA/LNE, Novembre 2005 (Réf. C370J14)
- [4] **Influence de la matrice des étalons de transfert pour le polluant NO**, rapport LCSQA/EMD, Novembre 2005
- [5] **Mise en place d'une chaîne expérimentale de vérification pour le polluant NO₂**, rapport LCSQA/LNE, Novembre 2005 (Réf. C370J14)
- [6] **Etude d'un dispositif portable de vérification multipoints pour la mesure du NO₂**, rapport LCSQA/EMD, Novembre 2005
- [7] **Contrôle qualité de la chaîne nationale d'étalonnage**, rapport LCSQA/LNE, Novembre 2005 (Réf. C370J14)
- [8] **Rédaction de guides pratiques de calcul d'incertitudes**, rapport LCSQA/LNE, Novembre 2005 (Réf. C370J14)
- [9] **Intercomparaison de stations de mesures**, rapport LCSQA/INERIS, Novembre 2005 (Réf. 05000051)
- [11] **Mise à jour du guide sur la classification et les critères d'implantation des stations de mesure de la qualité de l'air**, rapport LCSQA/EMD, Novembre 2005
- [12] **Réglementation et Normalisation**, rapport LCSQA/LNE, Novembre 2005 (Réf. C370J14)
- [13] **Réglementation et Normalisation**, rapport LCSQA/EMD, Novembre 2005
- [14] **Réglementation et Normalisation**, rapport LCSQA/INERIS, Novembre 2005 (Réf. 05000051)

METROLOGIE

Particules

METROLOGIE DES PARTICULES

1. INTRODUCTION

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, leur équivalence 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 dites alternatives utilisées, jauges bêta et les TEOM en France.

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

- le choix d'une méthode de référence à utiliser en France
- la mise en place de campagnes d'inter comparaison des appareils utilisés avec cette méthode de référence
- 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".

Afin de satisfaire aux exigences décrites de la directive 1999/30/CE, un programme pilote national de mesure des 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).

Il a consisté en la mise en œuvre de mesures PM 10 et PM 2.5, et de mesures comparatives entre mesures gravimétriques (mesure de référence) et mesures automatiques (TEOM et jauge bêta) de la fraction PM 10 afin de répondre à l'engagement des Etats membres sur l'application d'un facteur correctif éventuel.

En 2003, il avait été noté des divergences entre les différentes méthodes statistiques de comparaison des appareils utilisées dans les trois documents :

- EN 12341 (norme relative aux têtes de prélèvement des PM 10)
- EN 14907 (norme relative aux appareils de prélèvement des PM 2.5)
- le guide sur la détermination de l'incertitude (rapport du GT ad hoc européen).

Ces divergences persistent et ainsi le choix d'une référence gravimétrique ne peut pas encore être définitif. Les campagnes de comparaison des TEOM avec les Partisol ont montré des écarts très disparates selon les régions et les saisons. Les variabilités chimiques et granulométriques des aérosols urbains compliquent beaucoup leurs mesures gravimétriques. Des améliorations apportées au TEOM (SES puis 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.

Dans son programme de travail 2005, le LCSQA est allé au-delà des simples comparaisons d'appareils en s'attachant à :

- étudier l'incidence sur les résultats nationaux de plusieurs facteurs de correction possibles
- expliquer les écarts entre les TEOM 50° et la référence par l'étude des aérosols urbains
- mettre en œuvre des campagnes de comparaison des jauges bêta
- démontrer les aptitudes des améliorations apportées au TEOM (FDMS) et à la jauge Bêta (RST), afin de pouvoir les considérer comme équivalents à la référence
- mettre en place des moyens de contrôle des appareils de mesure
- faire un bilan technique de fonctionnement des appareils au niveau national
- suivre et/ou organiser les travaux de normalisation.

2. EQUIVALENCE DES METHODES DE SURVEILLANCE DES PARTICULES

L'utilisation quotidienne de la méthode manuelle de référence de mesure des PM_{10} au sein d'un réseau de surveillance dans le cadre de la surveillance réglementaire s'avère délicate et ne répond pas entièrement aux exigences de la Directive Européenne 99/30/CE.

C'est pourquoi, le dispositif national s'est orienté vers des techniques automatiques telles que la microbalance à variation de fréquence TEOM ou la jauge radiométrique bêta, par opposition à l'utilisation de facteurs de correction, difficiles à identifier puisque variables dans le temps et l'espace.

Les dispositifs de mesure automatique en temps réel apportent une solution à l'ensemble de ces difficultés, à un problème près, celui de la prise en compte de la fraction volatile des particules.

2.1 ETUDE DE L'EQUIVALENCE DE LA JAUGE BETA-RST [14]

Afin de prendre en compte la part volatile de l'aérosol atmosphérique (telle que des composés organiques, inorganiques ou l'humidité) et d'éliminer l'écart possible avec la méthode de référence, le constructeur français Environnement S.A. a mis au point un module spécifique RST pour la jauge bêta MP101M à associer à l'appareil de mesure classique. Ainsi équipé, l'appareil peut être testé pour démontrer son équivalence avec la méthode de référence, selon une méthodologie recommandée au niveau européen.

La campagne de mesure réalisée en 2005 est la première des quatre campagnes requises destinées à fournir des données comparatives entre la méthode de référence gravimétrique (estimée comme équivalente à la méthodes EN 12341) et la méthode candidate (l'analyseur automatique par radiométrie bêta type MP101M-RST de la marque Environnement SA en configuration PM 10 et mode d'accumulation journalière). Il est à noter que seule la configuration de mesure des PM 10 a pu être testée.

Les résultats obtenus lors de la campagne de Bobigny (voir description au chapitre suivant) sont positifs pour la méthode candidate, dans la configuration utilisée :

- le critère de répétabilité intra-appareils est satisfaisant ($1,9 \mu g.m^{-3}$ pour un critère d'acceptabilité de $3 \mu g.m^{-3}$)
- la droite de régression linéaire orthogonale est : Candidat = $0,96 \times$ Référence + 1,09 (la pente et l'ordonnée à l'origine ne sont donc pas significativement différentes respectivement de 1 et 0)
- enfin, l'incertitude relative élargie au niveau de la valeur limite journalière de $50 \mu g.m^{-3}$ obtenue lors de la campagne (+/- 13,2 %) respecte l'objectif de qualité des données de +/- 25 % fixée par la Directive Européenne 99/30/CE.

Ces résultats nécessitent d'être confirmés sur 3 autres campagnes de mesure.

D'autres appareils de mesure de particules basés sur le principe de l'absorption de rayonnement bêta sont disponibles sur le marché. Une présentation critique de ces appareils susceptibles d'être utilisés en réseau de surveillance de la qualité de l'air est faite dans le rapport 2005 [14] (description du principe de fonctionnement, analyse technique).

Ces autres modèles décrits dans ce rapport sont prometteurs, notamment l'appareil italien permettant une mesure automatique de la concentration et du nombre de particules associables à une mesure gravimétrique manuelle. Ces appareils sont reconnus comme "conformes" à la réglementation nationale (américaine, allemande et italienne) en vigueur pour le contrôle automatique des particules en suspension dans l'air ambiant.

2.2 ETUDE DE L'EQUIVALENCE DU TEOM / FDMS [15] [16]

De la même manière que pour la technologie jauge bêta, un module de correction dit FDMS prenant en compte la part volatile a été mis au point par le constructeur du TEOM, dont le parc est estimé aux environs de 550 appareils en France.

Une première campagne (cf équivalence pour la jauge bêta) s'inscrivant dans le cadre de la recherche de l'équivalence avec la méthode de référence gravimétrique a été réalisée en début d'année 2005 (janvier à avril) au niveau d'une station urbaine de fond d'Ile de France en collaboration avec AIRPARIF (Bobigny) où 10 appareils ont été mis en œuvre, à savoir :

- 2 TEOM-FDMS PM 10 et 2 Partisol Plus PM 10
- 2 TEOM-FDMS PM 2.5 et 2 Partisol Plus PM 2.5
- 2 jauges Beta -RST PM 10 (voir résultats au chapitre précédent).

Les résultats obtenus pour la technique TEOM/FDMS PM 10 lors de la campagne de Bobigny sont positifs et montrent que la méthode candidate respecte en tous points les exigences du guide "démonstration de l'équivalence" :

- le critère de répétabilité intra-appareils est satisfaisant ($1,51 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour un critère d'acceptabilité de $3 \mu\text{g.m}^{-3}$)
- la droite de régression linéaire orthogonale est : Candidat = $0,95 \times \text{Référence} - 1,69$
- enfin, l'incertitude relative élargie au niveau de la valeur limite journalière de $50 \mu\text{g.m}^{-3}$ obtenue lors de la campagne ($\pm 17,6 \%$) respecte l'objectif de qualité des données de $\pm 25 \%$ fixée par la Directive Européenne 99/30/CE.

Il en est de même pour la technique PM 2.5 avec la même conclusion d'équivalence :

- le critère de répétabilité intra-appareils est satisfaisant ($1,9 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour un critère d'acceptabilité de $3 \mu\text{g.m}^{-3}$)
- la droite de régression linéaire orthogonale est : Candidat = $1,03 \times \text{Référence} + 0,46$
- enfin, l'incertitude relative élargie au niveau de la valeur de référence choisie ($25 \mu\text{g.m}^{-3}$ en l'absence de valeur limite journalière) obtenue lors de la campagne ($\pm 11,2 \%$) respecte l'objectif de qualité des données de $\pm 25 \%$ fixée par la Directive Européenne 99/30/CE.

Une seconde campagne d'un format identique a été lancée en fin 2005 à Marseille, en partenariat avec AIRMARAIX. Le choix d'un tel site était lié à la nécessité de disposer, au sein de la base de données, d'informations concernant le sud de l'Europe ; en effet, les campagnes réalisées ou en cours étaient exclusivement basées, à ce jour, en Europe du Nord. Il est à noter que le Centre Commun de Recherche CCR (Ispra) a participé à la réunion de lancement de cette campagne.

Les résultats obtenus ont été analysés au 1^{er} trimestre 2006. Ils confortent ceux de la 1^{ère} campagne, pour les PM 10 comme pour les PM 2.5, et feront l'objet d'une présentation détaillée dans le rapport correspondant du LCSQA pour l'année 2006.

De manière plus générale, les travaux 2005 réalisés par l'INERIS ont porté sur :

- la mise en évidence des écarts entre méthode de référence et TEOM ; évolution du TEOM
- l'évaluation de la représentativité spatiale du FDMS
- la définition d'une stratégie nationale
- l'action au niveau européen
- le lancement d'un "club PM".

L'association AQUILA a ainsi invité le LCSQA à présenter les résultats obtenus (Bobigny), ainsi que les objectifs et le mode de fonctionnement du "Club PM". Nous pouvons donc considérer :

- que le positionnement choisi par la France de privilégier la recherche d'une solution instrumentale est d'ores et déjà accepté à un niveau européen
- que la France assure désormais un rôle de leader sur la question de la reconnaissance des techniques de mesure automatiques.

On peut donc dire, en conclusion de ce chapitre sur l'équivalence des mesures automatiques, que leur reconnaissance officielle est aujourd'hui très bien engagée suite aux actions du LCSQA, au niveau français mais également européen.

Ces actions doivent se poursuivre en 2006 et participer à la définition d'une stratégie nationale de correction des données de particules.

3. CONTROLE DE LA QUALITE DES MESURES DES PARTICULES

3.1 MISE A DISPOSITION EN RESEAUX DE MOYENS DE CONTROLE DES MESURES DES PARTICULES EN SUSPENSION [17]

Les objectifs de la mise à disposition par l'Ecole des Mines de Douai (EMD) de moyens d'intercomparaison de mesure de particules en suspension dans l'air ambiant sont les suivants:

- fournir aux réseaux de mesure de la qualité de l'air un moyen de contrôle raccordé à une chaîne d'étalonnage
- permettre une intercomparaison de l'ensemble des résultats de mesures au niveau national (les éventuels problèmes liés aux caractéristiques des sites de prélèvements ne sont pas pris en compte dans cette étude).
- tester la linéarité de la microbalance dans les conditions les plus réalistes possibles.

La mise à disposition des cales étalon pour vérification du bon réglage des microbalances TEOM sur site met en évidence comme les années précédentes le comportement correct de l'ensemble des appareils contrôlés.

L'étendue de l'écart réel constaté sur le terrain est restreinte car comprise entre -2,46 et +2,58% pour 37 appareils contrôlés (soit environ 9% du parc d'analyseurs actuellement en station de mesure). Le contrôle de la linéarité montre l'excellent comportement de la microbalance sur ce paramètre.

Le comportement de la « chaîne de contrôle » mise en place par l'EMD est pour l'instant satisfaisant, dans l'attente d'une solution aboutie en matière de chaîne d'étalonnage dont l'architecture pourrait s'inspirer.

Son application permet aujourd'hui de mettre en évidence un appareil douteux parmi un ensemble d'analyseurs. Dans le futur, elle pourrait être utilisée comme moyen de contrôle transversal de la qualité de la chaîne d'étalonnage ou du moins comme une source de données pour l'estimation de l'incertitude de mesure sur ce type d'appareil.

3.2 ETUDE DE FAISABILITE SUR LA MISE AU POINT D'UN DISPOSITIF D'ETALONNAGE DES APPAREILS MESURANT LES CONCENTRATIONS MASSIQUES DE PARTICULES [18]

A l'heure actuelle, le TEOM est étalonné à l'aide de cales étalons raccordées au système international. Ces cales, de masses connues, permettent de vérifier aisément la constante d'étalonnage de l'appareil (voir chapitre précédent).

Néanmoins, elles présentent deux inconvénients majeurs :

- leur masse est de l'ordre de 80 mg alors que les concentrations massiques de particules dans l'air ambiant sont plutôt de l'ordre de quelques μg
- un tel étalonnage ne permet pas de prendre en compte tout le système de prélèvement en amont de la mesure de la masse.

Par conséquent, ceci montre qu'il serait plus judicieux d'étalonner le TEOM dans les conditions normales d'utilisation de l'appareil, ce que seul permettra l'introduction d'un aérosol par la canne d'aspiration. L'objectif de cette étude est donc de réaliser une étude de faisabilité sur la mise en place d'un générateur de particules de référence destiné à étalonner cet appareil.

Les différentes recherches bibliographiques ont conduit à définir les caractéristiques du générateur d'aérosol à utiliser pour les essais en tenant compte des restrictions d'utilisation liées au TEOM, à savoir le PALAS Aerosol Generator GFG-1000, car :

- le débit volumique est de l'ordre de grandeur du débit d'un TEOM et pourrait permettre de générer l'aérosol intégralement dans l'analyseur sans passer par une chambre de dispersion
- le débit massique est dans la gamme d'utilisation du TEOM.

Cet appareil génère des particules de suies artificielles à partir de graphite pur. La concentration est supérieure à 10^7 particules/ cm^3 ; la taille première des particules est de 3-5 nm ; en s'agglomérant, elles forment des particules de diamètre compris entre 20 et 150 nm. Malheureusement, l'absence d'appareil disponible n'a pas permis l'utilisation du PALAS GFG-1000 en 2005. Son achat et sa mise en œuvre ont été prévus en 2006.

4. ETUDE DE LA REPRESENTATIVITE DES STATIONS DE SURVEILLANCE DES PARTICULES [19]

Comme indiqué précédemment, il convient de remédier à la sous estimation donnée par les appareils automatiques vis à vis de la méthode de référence gravimétrique, soit en apportant une correction mathématique à certains lots de résultats dont on peut estimer le biais ou en modifiant les appareils automatiques. Quel que soit le mode de correction envisagé, il ne peut être appliqué spécifiquement qu'à des groupes d'appareils appartenant à une même zone dont l'homogénéité a été déterminée au préalable.

Des travaux sur le thème de la représentativité zonale ont donc été poursuivis par l'EMD en 2005, à partir des données des années 2002 et 2003 de presque 300 stations de mesure des PM 10, afin de délimiter les zones où les données issues des groupes d'appareils automatiques pourraient être assujetties à une correction mathématique ou instrumentale commune ou spécifique.

La méthode consiste à comparer chaque station de mesure des PM 10 (indifféremment TEOM ou Jauge Bêta) à toutes les plus proches qui l'entourent, en calculant les paramètres statistiques suivants pour chaque couple de stations : la corrélation, la pente de la droite de régression orthogonale et l'intervalle de confiance de "reproductibilité". On a approfondi ce principe en séparant les données estivales et hivernales. On a abordé les liens avec les particules PM 2.5 mais d'une manière succincte étant donné le petit nombre d'appareils existant pendant la période considérée (23 TEOM PM 2.5 contre 300 appareils TEOM PM 10).

Les moyens statistiques utilisés permettent d'apporter des connaissances supplémentaires sur la notion d'incertitude des mesures PM 10 réalisées avec les TEOM et les jauges Bêta classiques.

L'étude des relations statistiques entre les données journalières des PM 10 sur ces deux années regroupées, a permis de délimiter à l'aide de cartes, des zones d'homogénéité par rapprochement de stations voisines présentant des liens statistiques significatifs parmi les suivants :

- les pentes des droites de régression représentant l'aspect plutôt spatial
- les corrélations représentant l'aspect plutôt temporel
- les intervalles de confiance de reproductibilité regroupant les deux aspects, ce dernier apparaissant comme le mode de zonage à privilégier.

Les stations ne présentant aucun de ces liens avec aucune station voisine ont été écartées. Cela concernait essentiellement des stations industrielles et/ou sous influence maritime, quelques stations sous haute influence du trafic automobile et enfin plusieurs autres stations sans raison connue.

Les nombres de zones sont plus élevés en hiver, ou exprimé différemment, les zones homogènes sont plus vastes en été.

Les jauges Bêta sont dans l'ensemble moins bien reliées statistiquement aux appareils voisins que les TEOM entre eux.

Ce zonage peut permettre une approche de la connaissance des zones d'homogénéité de données obtenues, qui pourraient subir les mêmes principes de traitement, soit de correction mathématique zonale, ou de recalage spécifique dans chaque zone par rapport à un appareil de référence ou par modélisation.

Les stations étant pratiquement toutes urbaines, ce zonage ne prétend pas refléter des homogénéités de zones entières, mais plutôt des homogénéités dans les villes de ces zones. Cependant, la variabilité des données en zones non urbaines étant réputée plus faible, on peut émettre l'hypothèse que l'homogénéité entre des villes d'une zone donnée, implique une certaine homogénéité dans toute cette zone.

5. SURVEILLANCE DES PARTICULES SUBMICRONIQUES [20]

Les particules submicroniques, et plus particulièrement ultrafines, font l'objet d'une attention toute particulière de la part de la communauté scientifique du fait de leur influence potentielle sur la santé.

Face à ces interrogations, le LCSQA a engagé dès 2003 une étude spécifique, basée sur une philosophie de surveillance . Après deux années de définition (2003 et 2004), ce programme d'action a désormais un caractère pérenne ; son objectif est :

- de constituer un noyau de compétences et de connaissance sur le thème de la taille et du nombre des particules
- de documenter la situation française à travers une caractérisation dans le temps et dans l'espace.

Cette expertise bénéficie à la communauté française, au sens le plus large : AASQA mais aussi InVS, AFSSET, Comité de prévention et de précaution, CEA, Conseil National de l'Air.

En 2005, d'une part l'action "suivi dans le temps" a atteint un premier niveau de maturité avec le recul et le volume de trois campagnes ; d'autre part, les premiers retours de l'action "typologie", avec deux campagnes (site à influence automobile et site de référence en période estivale) ont été exploités.

Les observations de la campagne de mesure hivernale 2005 confirment les résultats des années précédentes, en apportant désormais un certain poids statistique. Nous disposons ainsi d'une bonne connaissance de la gamme de variabilité des différents paramètres. Nous relevons un niveau de concentration plus important au niveau du site à influence trafic, ainsi que sur le site de référence en période estivale, suggérant dans ce dernier cas l'influence de processus photochimiques (restant à déterminer).

Par ailleurs, nous poursuivons un travail de test et de développement d'outils concernant :

- le potentiel de l'impacteur ELPI
- le développement d'un logiciel de reconstruction des spectres granulométriques, permettant de rechercher d'éventuels sous-groupes de particules et offrant un mode de visualisation simplifié.

6. ACTIVITES DE NORMALISATION [21] [22]

Mesures des retombées sèches (AFNOR)

L'EMD anime le groupe de travail ad hoc sur la révision de la norme NF X 43-007 sur la collecte des retombées sèches datant de 1973. Le GT implique deux AASQA, un laboratoire privé et des industriels.

Mesure des PM 2.5 (CEN)

La norme européenne EN 12341 limitée à la qualification de têtes PM 10 ne répond pas aux besoins des utilisateurs de jauges Bêta et de TEOM, qui étaient exclus du champ d'application de cette norme. 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
- prendre en considération les méthodes automatiques
- 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 rédaction et a été mis en enquête en 2004.

L'Afnor et plusieurs autres organismes de normalisation ont voté négativement ; ceci a permis de faire modifier lors de la dernière réunion plusieurs points dont l'examen avait été constamment différé jusqu'à présent, comme par exemple les conditions de transport et de conservation des filtres avant pesée, qui étaient très contraignantes. Le texte modifié va être soumis au vote final. Il est prévu de réviser tout de suite après la norme EN 12341 concernant les PM 10, de manière à mettre les deux textes en cohérence.

7. CONCLUSION

Les travaux du LCSQA relatifs aux particules PM 10 et PM 2.5 ont été orientés par ce que requiert la Directive Européenne 1999/30/CE. Les appareils TEOM et jauge Bêta standard peuvent sous-estimer les valeurs mesurées de manière non négligeable par rapport à la gravimétrie.

Les travaux réalisés en 2005 se sont donc orientés vers la poursuite des études de solutions de correction technique, à l'aide d'essais comparatifs d'appareils améliorés, TEOM / FDMS et jauge Bêta / RST.

Les deux premières campagnes de mesures comparatives ont montré en Ile-de-France (Bobigny) et en région PACA (Marseille) que ces appareils améliorés pourraient permettre de corriger plusieurs appareils situés dans une zone homogène. D'autres travaux ont été réalisés pour déterminer ce type de zones au niveau national (notion de bassins d'air).

La qualité des mesures fournies par les TEOM a été améliorée par la mise en place d'une chaîne de contrôle et par une investigation sur les problèmes techniques rencontrés par les utilisateurs.

La surveillance des particules submicroniques a été rendue pérenne au travers des campagnes de mesures de la concentration en nombre permettant un suivi dans le temps et une étude de typologie, afin de documenter différentes situations françaises.

La mission permanente du LCSQA relative au suivi et/ou à la construction des textes réglementaires a été poursuivie de façon soutenue.

L'ensemble de ces travaux réalisés en 2005 entraîne pour 2006 une suite logique de suivi de ces mêmes thèmes, axés essentiellement sur l'aspect équivalence des méthodes de mesure à des références, sur leur qualité et leurs incertitudes, sur les zones d'homogénéité spatiale et temporelle de la pollution particulaire et sur les fractions granulométriques plus fines afin de mieux répondre aux préoccupations sanitaires.

8. REFERENCES

[14] **Etude de l'équivalence et de la représentativité des méthodes de surveillance des particules - partie 1 : équivalence**, LCSQA / EMD 2005, François MATHE.

[15] **Utilisation du TEOM/FDMS pour la surveillance des PM – Synthèse des travaux 2005**, LCSQA / INERIS 2005, Convention 05000051, Olivier LE BIHAN.

[16] **Utilisation du TEOM/FDMS pour la surveillance des PM – Procédure d'équivalence TEOM-FDMS PM 10 et PM 2.5**, LCSQA / INERIS 2005, Convention 05000051, Olivier LE BIHAN.

[17] **Mise à disposition en réseaux de moyens de contrôle des mesures des particules en suspension**. LCSQA / EMD 2005, François MATHE

[18] **Etude de faisabilité sur la mise au point d'un dispositif d'étalonnage des appareils mesurant les concentrations massiques de particules**, rapport LCSQA/LNE, Novembre 2005 (Réf. C370J14)

[19] **Etude de l'équivalence et de la représentativité des méthodes de surveillance des particules - partie 2 : représentativité** LCSQA / EMD 2005, Jean-Luc HOUDRET.

[20] **Surveillance des particules submicroniques**. LCSQA / INERIS 2005, Convention 05000051, Olivier LE BIHAN.

[21] **Réglementation et Normalisation**, LCSQA / EMD 2005.

[22] **Réglementation et Normalisation**, LCSQA / INERIS 2005.

METROLOGIE

Benzène et COV précurseurs

METROLOGIE

BENZENE ET COV PRECURSEURS

1. INTRODUCTION

Dans son programme 2005, le LCSQA a mené des travaux sur l'ensemble des techniques utilisées pour la mesure des COV en général et du benzène en particulier au travers des activités suivantes :

- un bilan des pratiques en matière de surveillance du benzène en France
- la participation au premier exercice d'intercomparaison européen concernant les analyseurs automatiques de BTEX et l'organisation d'un exercice d'intercomparaison national en chambre d'exposition et sur site portant sur échantillonneurs passifs pour les BTEX
- la mesure séquentielle des COV avec la comparaison entre différentes méthodes de prélèvement sur tubes, de l'évaluation du tube passif Perkin Elmer en chambre d'exposition et de l'étude de la possibilité de réaliser des prélèvements actifs longue durée
- une étude visant à caractériser le comportement spatio-temporel des COV en atmosphère urbaine et péri-urbaine, poursuivie sur la base des données horaires collectées pendant environ trois ans dans plusieurs réseaux de surveillance de la qualité de l'air
- l'animation et la participation aux travaux du GT benzène.

2. MESURE DU BENZENE

2.1 ETAT DES PRATIQUES [23]

Compte tenu des prescriptions et exigences de la directive "benzène et CO" 2000/69/CE du 16 novembre 2000 et suite à la parution en 2005 des cinq normes européennes relatives aux différentes méthodes de mesure de la concentration en benzène dans l'air ambiant (NF EN 14662, parties 1 à 5¹), il paraissait particulièrement important de faire le point sur les pratiques utilisées en France en matière de surveillance du benzène.

Afin de réaliser ce travail en concertation avec l'ensemble des acteurs (AASQA, LCSQA, MEDD, ADEME) ce bilan a été réalisé en partie au sein du groupe de travail "surveillance du benzène" constitué en 2005 au sein du CPT et animé par l'EMD.

Le questionnaire d'une enquête destinée à faire un bilan des deux techniques les plus utilisées en France pour la surveillance du benzène (les analyseurs automatiques et l'échantillonnage passif) a été amendé, puis validé en séance.

Les résultats de cette enquête ont fait l'objet d'une présentation à la 2^{ème} réunion du GT. Concernant les analyseurs automatiques, sur les 39 AASQA interrogées, 32 sont équipées d'analyseurs de BTEX et le parc en fin d'année 2005 est de 69 analyseurs avec un nombre d'analyseurs automatiques de BTEX par AASQA qui varie de 1 à 11.

¹ Partie 1 : échantillonnage par pompage suivi d'une désorption thermique et d'une méthode chromatographie en phase gazeuse

Partie 2 : échantillonnage par pompage suivi d'une désorption au solvant et d'une méthode chromatographie en phase gazeuse

Partie 3 : échantillonnage par pompage automatique avec analyse chromatographie des gaz in situ

Partie 4 : échantillonnage par diffusion suivi d'une désorption thermique et d'une chromatographie gazeuse

Partie 5 : échantillonnage par diffusion suivi d'une désorption au solvant et d'une chromatographie gazeuse

De manière générale, une variabilité importante des taux de fonctionnement pour les analyseurs Syntech et Environnement SA est observée tandis que les analyseurs Chromato-Sud et Perkin Elmer présentent des taux de fonctionnement homogènes et globalement bons.

Sur le plan technique, des hétérogénéités en termes de fréquence d'étalonnage et de vérification du zéro, de choix des concentrations des mélanges gazeux étalon, de pratiques de contrôle des analyseurs et de validation des données sont apparues.

Concernant l'échantillonnage passif, 10675 mesures à l'aide de tubes à diffusion ont été réalisées par les AASQA en 2004 et 12227 en 2005. Le tube Radiello code 145 (désorption thermique) est l'échantillonneur le plus utilisé (79% des mesures).

Des pratiques différentes ont été mises en évidence en matière de durée d'exposition, de pratique de nettoyage des membranes, de débit d'échantillonnage et de correction de température.

Suite aux travaux du GT, il est prévu qu'une "note de recommandations" soit rédigée sur les pratiques en matière de surveillance du benzène (analyseurs automatiques, tubes).

2.2 MESURE EN CONTINU DES BTEX [24]

L'essentiel de cette activité consiste en l'accompagnement technique des AASQA à la mesure des BTEX par des actions d'assistance directes :

- organisation d'un stage "BTEX" destiné au personnel des réseaux afin de les former à la technique d'analyse chromatographique et à l'utilisation pratique des analyseurs automatiques
- assistance aux AASQA suite à des demandes ponctuelles concernant en particulier l'aide au diagnostic lorsqu'un dysfonctionnement de l'analyseur est avéré et les éventuelles actions correctives permettant de remédier à ces dysfonctionnement
- préparation de pièges de préconcentration, pour les analyseurs de COV Perkin Elmer
- préparation d'un mélange gazeux étalon contenant les 31 COV (visés par la directive ozone).

2.3 MESURE SEQUENTIELLE DES BTEX

En complément des mesures en continu des BTEX, une autre approche 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 voire plus).

Comparaison en chambre d'exposition entre différentes méthodes de prélèvement par tube [25]

L'objectif de cette étude était de comparer 2 des 5 méthodes préconisées par la norme NF EN 14662 pour la mesure du benzène :

- les tubes passifs
- les tubes actifs associés à une désorption thermique.

Les systèmes suivants (voir tableau suivant) ont été exposés dans la chambre d'exposition de l'INERIS à des concentrations théoriques en Benzène/Toluène/Xylène de 5/20/5 $\mu\text{g.m}^{-3}$ respectivement, représentant 1LV², sur une période de 14 jours dans les conditions de température, d'humidité relative et de vitesse de vent suivantes : $T \approx 20^\circ\text{C}$, $HR \approx 50\%$ et $v \approx 1\text{m/s}$.

² 1 LV : une fois la valeur limite, qui est de 5 $\mu\text{g/m}^3$ de benzène. Pour les autres composés, leur concentration est calculée en respectant les rapports moyens trouvés dans l'air ambiant

Systèmes de prélèvement utilisés en parallèle dans la chambre d'exposition

Matériel	Débit de prélèvement (ml.min ⁻¹)	Type d'adsorbant	Caractéristiques des préleveurs	Nombre de tubes pour couvrir une période de 14 jours
Tubes passif PE		Carbopack B	Prélèvement axial	1
Tubes passifs Radiello		Carbograph 4	Prélèvement radial, (code 145)	1
Tubes actifs NPL	10	Carbopack X	Prélèvement alternatif sur 2 tubes toutes les 10 minutes	2
Tubes actifs UMEG	10	Carbopack X	Membrane Nafion	2

Les tubes passifs Perkin Elmer (PE) et Radiello ont également été inter-comparés sur une durée de 7 jours dans les mêmes conditions de concentration en BTX, de température, d'humidité et de vitesse de vent. Afin d'étudier la reproductibilité des prélèvements passifs, pour chaque durée de prélèvement (7 et 14 jours), 6 tubes PE et 6 tubes Radiello ont été mis en parallèle.

Compte tenu de l'utilisation importante des tubes passifs par les AASQA, un essai complémentaire a été réalisé seulement avec les tubes passifs. Ils ont été exposés dans la chambre sur une période de 7 et de 14 jours, à des concentrations théoriques en B/T/X de 2/8/2 µg.m⁻³ respectivement, représentant 0.4LV³, dans les conditions de température, d'humidité relative et de vitesse de vent suivantes : T≈23°C, HR ≈50% et v≈1m/s.

Les résultats obtenus ont montré une très bonne reproductibilité des résultats pour chaque type de tubes passifs testés, aussi bien sur 7 que sur 14 jours et pour les deux niveaux des concentrations générées. En ce qui concerne la comparaison entre les tubes actifs et passifs, des écarts pas toujours homogènes, vis à vis des concentrations mesurées ont été constatés.

Grâce à ces essais il a été, une fois de plus, mis en évidence, l'importance des débits d'échantillonnage à utiliser lors du calcul des concentrations mesurées avec des tubes passifs. Pour les tubes Perkin Elmer, il a clairement été montré que les débits d'échantillonnage de la norme ISO 13017-2 n'étaient pas adaptés et sous-estimaient largement les concentrations mesurées, que ce soit pour une durée d'exposition de 7 et 14 jours. Les résultats obtenus pour les tubes Radiello sont plus mitigés et ne permettent pas de tirer des conclusions générales.

Evaluation du tube passif Perkin-Elmer en chambre d'exposition [26]

En 2005, un essai en chambre d'exposition selon la norme CEN 14662-4 a été réalisé à l'INERIS, afin de pouvoir, dès 2006, effectuer le calcul des incertitudes pour les tubes passifs Perkin-Elmer conformément aux exigences de la norme.

Les paramètres de conservation des tubes passifs Perkin-Elmer (Carbopack-B) ont été évalués après une exposition de sept jours. Pour ce faire, nous avons effectué des séries de tests en faisant varier aussi bien la durée que la température de conservation.

Les résultats ont montré que les tubes Perkin-Elmer pouvaient être stockés pendant 1 mois après prélèvement, aussi bien à température ambiante qu'au réfrigérateur sans que cela n'occasionne de différence significative dans la masse mesurée des BTX.

³ 0,4 LV : quatre dixièmes de la valeur limite, soit 2 µg/m³ de benzène.

3. EXERCICES D'INTERCOMPARAISON

3.1 EXERCICE D'INTERCOMPARAISON EUROPEEN SUR LES ANALYSEURS AUTOMATIQUES DE BTEX [27]

Ce premier exercice d'intercomparaison concernant la mesure automatique des BTEX a été organisé par ERLAP (European Reference Laboratory of Air Pollution) à Ispra du 10 au 14 octobre 2005.

Il avait pour but, outre la comparaison des résultats des différentes équipes participantes, d'évaluer une grande partie des tests d'approbation type de la norme 14 662-3 :

- test de linéarité, du point zéro jusqu'à une concentration d'environ $30 \mu\text{g.m}^{-3}$ avec 5 points de concentration en BTEX
- test concernant l'influence de l'humidité (trois niveaux d'humidité testés - 0%, 20% et 70%) portant sur trois niveaux de concentration en BTEX
- test concernant l'influence de l'ozone (trois niveaux de concentration en O_3 testés - $0 \mu\text{g.m}^{-3}$, $60 \mu\text{g.m}^{-3}$ et $1200 \mu\text{g.m}^{-3}$) portant sur trois niveaux de concentration en BTEX
- test concernant l'influence de COV potentiellement interférents avec les BTEX (deux niveaux de concentration en COV interférents - faible et fort) portant sur quatre niveaux de concentration en BTEX.

Pour cet exercice, les deux analyseurs les plus utilisés dans les AASQA ont été mise en oeuvre par l'EMD : l'analyseur VOC 71M Environnement SA (avec 30 analyseurs dans les AASQA ce qui représente 43% du parc d'analyseurs automatiques BTEX) et l'analyseur GC 855 et GC 955 Syntech (avec 19 analyseurs dans les AASQA ce qui représente 28% du parc d'analyseurs), ces deux analyseurs étaient équipés de détecteurs PID.

Les résultats obtenus mettent en évidence de moins bonnes performances pour l'analyseur GC 855 Syntech que pour l'analyseur VOC 71M Environnement SA pour l'ensemble des facteurs d'influence testés.

En particulier, il a été mis en évidence une très forte sensibilité de l'analyseur GC 855 Syntech aux COV interférents testés quel que soit le niveau en BTEX et quel que soit le niveau d'interférents (faible ou fort).

3.2 EXERCICE D'INTERCOMPARAISON NATIONAL EN CHAMBRE D'EXPOSITION ET SUR SITE PORTANT SUR LES DISPOSITIFS DE PRELEVEMENT SEQUENTIELS DES BTEX [28]

Des campagnes d'inter comparaison ont été organisées par l'INERIS avec comme objectifs la comparaison des performances analytiques des laboratoires participant à l'exercice, l'évaluation de l'influence de la durée de prélèvement sur les débits d'échantillonnage du tube à diffusion et la comparaison des performances des différents systèmes de prélèvement, le tout, en conditions de laboratoire et sur le terrain.

L'exercice comprenait trois phases distinctes d'évaluation :

- des essais avec des tubes dopés par le NPL en Angleterre
- des essais en chambre d'exposition
- des essais sur le terrain en collaboration avec l'ASPA.

Ce premier exercice a réuni, au niveau français, le LCSQA et les AASQA maîtrisant la chaîne complète de prélèvement et d'analyse des BTEX, ainsi que les principaux partenaires étrangers sur ce sujet, soit dix participants au total présentés dans le tableau suivant.

Participants à l'essai inter laboratoires et type des tubes utilisés

Participants	Type de tube
AASQA	AIRMARAIX
	Radiello code 145
	AIRPARIF
	Radiello code 145
LCSQA	ATMO PICARDIE
	Perkin Elmer Carbopack B
	ASPA
	Radiello code 145
Laboratoires étrangers	EMD
	Radiello code 145
	INERIS
	Perkin Elmer Carbopack B
Laboratoires étrangers	FSM (Italie)
	Radiello codes 145 et 130
	LUWG (Allemagne)
	Perkin Elmer Chromosorb 106
Laboratoires étrangers	NPL (Angleterre)
	Perkin Elmer Carbopack X et Chromosorb 106
	UMEG (Allemagne)
	ORSA ⁴

Seulement 7 laboratoires ont participé à la totalité des essais. Trois d'entre eux, l'UMEG, le NPL et le LUWG, ont exclusivement participé à l'essai sur site. La Fondation Salvatore Maugeri (FSM) ainsi que le NPL ont utilisé deux systèmes de prélèvement différents.

En règle générale, les résultats obtenus montrent un bon comportement des laboratoires pour l'analyse des BTEX, quels que soient les essais réalisés. En effet, les essais en chambre d'exposition qui ont été effectués sur des durées de prélèvement différentes (7 et 14 jours) et avec deux types de tubes différents (Radiello et Perkin Elmer) ne montrent pas des différences significatives vis à vis des concentrations mesurées pour le benzène et le toluène. Une sur-estimation des concentrations en xylènes a néanmoins été constatée sur l'essai à 14 jours, et ceci, pour les deux types de tubes passifs utilisés.

L'exploitation des résultats a été conduite sur la base du calcul des z-scores pour les différents laboratoires et essais réalisés. Pour chaque composé mesuré à chaque essai, la valeur dite consensuelle prise pour le calcul du z-score a été la moyenne des concentrations des différents laboratoires. Les z-scores sont en moyenne compris dans un intervalle de ± 2 pour les 5 composés, ce qui a été considéré comme un score satisfaisant. Les z-scores du benzène sont compris dans un intervalle plus réduit de $\pm 1,5$. Sur la base de ces résultats, les coefficients de reproductibilité (CV_R) et de répétabilité (CV_r) sont calculés. Les valeurs de CV_R (en moyenne autour de 15%) sont de façon logique supérieures au CV_r (en moyenne autour de 6%). Les CV_R augmentent en fonction de la difficulté de l'essai ($CV_R < 10 \%$ pour l'essai sur les cartouches dopées, les CV_R sont de l'ordre de 15 % pour les essais en chambre d'exposition et sur site). Une estimation de l'incertitude élargie pour le benzène a été réalisée en se basant sur les valeurs de CV_R (méthode d'estimation proposée dans les normes ISO 17025 et ISO 5725-2). En prenant en compte les résultats de tous les laboratoires, l'incertitude élargie se situe entre 30 et 35 %. Si on écarte de l'analyse les résultats d'un laboratoire, la valeur de l'incertitude élargie diminue pour se situer entre 16 et 28 %.

Les résultats obtenus lors de cet essai d'inter-comparaison nous ont néanmoins permis de soulever différents problèmes qui mériteraient d'être traités au sein du GT benzène ou au sein du LCSQA :

- le facteur "débit d'échantillonnage" peut avoir une influence non négligeable sur le résultat du calcul des niveaux de concentration et amener un laboratoire à produire des valeurs aberrantes, ce qui ne serait pas le cas si les résultats étaient exprimés en masse (ng de BTEX)
- il est difficile de comparer des méthodes de prélèvement qui conduisent à prélever des quantités de matière différente, sachant, que le débit d'échantillonnage choisi a une influence cruciale sur le résultat donné. Ce débit d'échantillonnage choisi par l'utilisateur devrait être un paramètre à prendre en considération pour interpréter les résultats obtenus.

⁴ Les tubes ORSA sont remplis de charbon actif. Une désorption chimique doit être effectuée avec un solvant approprié avant de faire l'analyse chromatographique.

- la méthode de dopage des tubes utilisée par le NPL ne paraît pas la plus adaptée pour l'inter-comparaison des différents types de tubes. En effet, les tubes Radiello donnent systématiquement des taux de récupération plus faibles que ceux des tubes Perkin-Elmer liés à une inadaptation de la méthode de dopage aux tubes Radiello
- quel serait le meilleur outil à retenir pour effectuer des inter-comparaisons pour cette technique de prélèvement : le dopage des tubes ? les essais en chambre d'exposition ? les essais sur site ?
- quelle méthode de référence choisir pour inter-comparer les tubes de prélèvement passifs : les analyseurs automatiques, les tubes actifs, mais lesquels ?

4. CARACTERISATION DU COMPORTEMENT SPATIO-TEMPOREL DES COV EN ATMOSPHERE URBAINE ET PERI-URBAINE [29]

L'annexe VI de la directive européenne sur l'ozone 2002/3/CE spécifie que la mesure des précurseurs de l'ozone doit porter sur une liste "appropriée" de COV (une liste de 31 COV est recommandée) et définit un quadruple objectif pour la mesure des COVNM :

- analyser les tendances des précurseurs d'ozone
- vérifier l'efficacité des stratégies de réduction des émissions
- vérifier la cohérence des inventaires d'émissions
- aider à l'attribution des sources d'émissions pour les teneurs mesurées.

Depuis environ quatre ans, la mesure horaire des COVNM a été mise en place dans plusieurs réseaux de surveillance de la qualité de l'air. Parmi les cinq AASQA qui ont été équipées d'analyseurs de type Perkin Elmer, trois d'entre elles ont démarré leur installation en mode continu on-line au cours de l'année 2001. L'étude menée sur ce sujet s'est proposée de répondre aux deux derniers points précédents avec l'exploitation des données mesurées dans ces réseaux en termes d'évolution temporelle et géographique des concentrations et de contribution des sources aux teneurs ambiantes.

Chaque site présente une typologie spécifique : site urbain pour Marseille, site périurbain pour Strasbourg et site rural sous influence industrielle pour Grenoble. Les sources susceptibles d'influencer les teneurs ambiantes en COVNM de chaque site de mesure ont été systématiquement répertoriées et trois bases de données ont été constituées à partir des données de concentrations et de données météo recueillies sur les trois sites.

Une première partie du travail a été réalisée en 2004. Pour mémoire, le site de Marseille présente ainsi une concentration moyenne (pour les 31 COV) deux à trois fois plus importante que les sites de Grenoble et de Strasbourg. De plus, la répartition des apports de chaque famille de COV aux teneurs totales mesurées n'est pas identique d'un site à l'autre. Compte tenu de la nette différence de ces dernières lors du passage des mois d'hiver à ceux d'été, il est possible d'affirmer que le site de Grenoble semble être le site le plus sensible à la saisonnalité notamment à cause de son aspect rural et de la proximité de massifs montagneux responsables de températures très froides l'hiver. Trois analyses descriptives distinctes ont ensuite été réalisées pour l'ensemble des composés : les analyses des variations journalières et saisonnières et les roses de pollution.

De manière générale, quel que soit le site de mesure, le trafic automobile semble être la source principale d'une grande majorité de composés. Cependant, sur chaque site, quelques composés ont montré un comportement singulier.

Les analyses descriptives ne sont que la première étape de l'extraction des informations contenues dans les données et des modélisations ont été effectuées à l'aide du modèle CMB afin d'attribuer la contribution de l'ensemble des sources aux teneurs ambiantes. Cette partie constitue l'essentiel du travail réalisé en 2005. **Il semble que, quelle que soit la saison ou le site de mesure, peu de sources contribuent aux concentrations ambiantes et la source**

"échappement automobile" est toujours la plus importante (35,4 à 61,4% des concentrations totales selon la saison et le site) en termes de contribution de source.

Globalement la source "évaporation d'essence" est la deuxième plus importante en termes de contribution. Cependant, nous avons pu constater que la saisonnalité influe beaucoup sur cette source. Ainsi la hiérarchie des sources les plus influentes varie non seulement avec le site mais aussi avec la saison.

En outre, les différentes modélisations réalisées ont pu nous renseigner sur deux phénomènes qui ont largement influencé l'évaluation des contributions d'une ou plusieurs sources. Ainsi, en plus de la variation propre de l'émission de la source, les conditions de dispersion ont également un rôle important dans les concentrations mesurées. Par exemple, une nette différence de profil en fin d'après midi, peut s'expliquer par une hauteur de couche de mélange totalement différente entre l'hiver et l'été. D'autre part, la comparaison des concentrations modélisées pour la source biogénique sur deux années différentes a été utilisée pour décrire les conséquences de la canicule de 2003. Nous avons pu en conclure qu'un phénomène climatique exceptionnel peut profondément influencer les pollutions liées à certaines sources

Enfin, les résultats et les hypothèses des analyses descriptives ont été vérifiées. Ainsi, l'important travail réalisé précédemment, a permis à la fois une mise en œuvre plus rapide de la modélisation (choix des profils à intégrer) mais aussi une compréhension et une explication plus aisée des résultats des modélisations des contributions de sources.

5. REFERENCES

[23] **Surveillance du benzène et des COV**, LCSQA / EMD 2005, **Partie 2 : Animation du groupe de travail "Surveillance du benzène" et enquête concernant la mesure du benzène en France** (p. 5-22), novembre 2005. 116 p., Nadine LOCOGE, Hervé PLAISANCE, Jean-Claude GALLO, Thierry LEONARDIS, Laurence DEPELCHIN, Isabelle FRONVAL.

[24] **Surveillance du benzène et des COV**, LCSQA / EMD 2005, **Partie 4 : Formation et assistance technique** (p. 36-37), novembre 2005, 116 p., Nadine LOCOGE, Hervé PLAISANCE, Jean-Claude GALLOO, Thierry LEONARDIS, Laurence DEPELCHIN, Isabelle FRONVAL.

[25] **Mesure des BTX par prélèvements sur tubes** LCSQA / INERIS 2005, **Partie 3 : Comparaison en chambre d'exposition entre différentes méthodes de prélèvement par tube** (p. 7-18), novembre 2005, 53 p., Danièle GUILLARD, Aurélie LEGRIS, Bruno BROUARD, Yoann FAGAULT, Eva LEOZ-GARZIANDIA

[26] **Mesure des BTX par prélèvements sur tubes** LCSQA / INERIS 2005, **Partie 4 : Evaluation du tube Perkin Elmer en chambre d'exposition** (p. 19-21), novembre 2005, 53 p., Danièle GUILLARD, Aurélie LEGRIS, Bruno BROUARD, Yoann FAGAULT, Eva LEOZ-GARZIANDIA

[27] **Surveillance du benzène et des COV** LCSQA / EMD 2005, **Partie 3 : Exercice d'intercomparaison européen portant sur les analyseurs automatiques de BTEX** (p. 23-35), novembre 2005. 116 p., Nadine LOCOGE, Hervé PLAISANCE, Jean-Claude GALLOO, Thierry LEONARDIS, Laurence DEPELCHIN, Isabelle FRONVAL.

[28] **Mesure des BTX par prélèvements sur tubes** LCSQA / INERIS 2005, **Partie 5 : Essai d'intercomparaison des BTX en chambre d'exposition et sur site** (p. 23-50), novembre 2005, 53 p., Danièle GUILLARD, Aurélie LEGRIS, Bruno BROUARD, Yoann FAGAULT, Eva LEOZ-GARZIANDIA

[29] **Caractérisation du comportement spatio-temporel des COV en atmosphère urbaine et périurbaine** LCSQA / EMD, novembre 2005, 99 p., Fabien TROUSSIER, Nadine LOCOGE.

METROLOGIE

4^{ème} directive fille

METROLOGIE

4^{EME} DIRECTIVE FILLE

1. INTRODUCTION

L'application de la 4^{ème} directive fille européenne (2004/107/CE) imposera la surveillance des HAP (B(a)P) et des métaux (As, Cd, Ni et Hg) dans l'air ambiant à partir du 15 février 2007. La France, ainsi que les autres pays membres, auront jusqu'à cette date pour mettre en vigueur les dispositions législatives, réglementaires et administratives nécessaires pour se conformer aux exigences de la directive. Dans le tableau suivant sont présentés les valeurs cibles ainsi que les seuils d'évaluation préconisés par la directive.

Valeurs cibles et seuils supérieurs et inférieurs préconisés par la directive

Polluant	Valeur cible * (ng.m ⁻³)	Seuil d'évaluation supérieur (ng.m ⁻³)	Seuil d'évaluation inférieur (ng.m ⁻³)
Arsenic (As)	6	3,6	2,4
Cadmium (Cd)	5	3	2
Nickel (Ni)	20	14	10
Benzo(a)pyrène (B(a)P)	1	0,6	0,4

* en moyenne annuelle du contenu total de la fraction PM 10

Depuis plusieurs années et dans un souci d'anticipation, le LCSQA, en concertation avec le MEDD et l'ADEME, a réalisé plusieurs études sur la faisabilité des prélèvements et des analyses des HAP et des métaux sur le territoire français. Les résultats ainsi obtenus doivent aider à la définition d'une stratégie commune de surveillance de ces composés, en accord avec les préconisations de la directive et conforme aux protocoles normalisés en cours d'élaboration au sein des GT du CEN.

Pour les métaux, la surveillance de As, Cd et Ni dans les particules devra être effectuée selon la norme CEN (EN 14902⁵). Le LCSQA avait activement participé à l'élaboration de cette norme au sein du groupe CEN 14.

La participation du LCSQA aux autres groupes de travail du CEN se poursuit, concernant les groupes suivants : le prélèvement et l'analyse du B(a)P dans l'air ambiant et dans les dépôts (CEN/TC 264/WG 21), la mesure du Pb, Cd, As et Ni dans les dépôts (CEN/TC 264/WG 20), ainsi que la mesure du Hg dans l'air ambiant et dans les dépôts (CEN/TC 264/WG 25).

2 . METAUX [30]

2.1 TRANSMISSION DES CONNAISSANCES

Grâce aux travaux antérieurs, les éléments As, Cd, Ni et Pb, dont la surveillance est réglementée dans la 4^{ème} Directive fille, sont maintenant analysés en routine par les AASQA.

⁵ EN 14902 :2005, Ambient air quality – Standard method for the measurement of Pb, Cd, AS and NI in the PM10 fraction of suspended particulate matter.

Les actions du LCSQA en 2005, outre la poursuite de l'assistance directe aux AASQA, ont visé à assurer la qualité et l'homogénéité des résultats avec :

- le contrôle et la distribution des filtres pour le prélèvement
- l'organisation d'un exercice d'intercomparaison.

2.2 FILTRES VIERGES

Les particules sont prélevées avant d'être transportées au laboratoire pour analyse sur des filtres dont la qualité est un facteur important de la méthode de mesure. Ils contiennent généralement des teneurs en métaux ciblés qui peuvent générer une interférence lors de l'analyse, notamment pour le nickel, dont les teneurs apportées par les médias filtrants peuvent être plus importantes que les teneurs prélevées dans l'air ambiant.

Le rôle de l'EMD dans le choix des filtres procède du contrôle et de la distribution de filtres en fibre de quartz ainsi que d'une veille concernant les filtres existants sur le marché. Les filtres de 47 mm de diamètre fournis aux AASQA sont soit des filtres Whatman de type QMA soit des filtres Pall de type Tissuquartz QAT-UP.

Dans le courant de l'année 2005, 4020 filtres ont été distribués par le LCSQA auprès de 21 AASQA provenant des marques Whatman et Pall. Les teneurs extraites de certains de ces filtres sont rappelées, par lot de fabrication, dans les tableaux ci-après.

Sont indiquées la teneur moyenne, la limite de détection de la technique analytique et la limite de détection de la méthode (trois fois l'écart type sur la moyenne des filtres). Pour rappel, les contrôles sont effectués de façon aléatoire pour un minimum de sept filtres vierges qui sont préparés et analysés suivant notre procédure d'analyse : extraction par minéralisateur micro-ondes en milieu $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ puis analyse par ICP-MS selon la norme EN 14902.

<i>Filtres vierges en fibre de quartz Whatman QMA – lot F1674500</i>				
	As	Cd	Ni	Pb
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	5,9	0,1	24,8	7,8
<i>LD_{techn.} (ng/filtre)</i>	0,3	0,1	0,5	0,2
<i>LD_{méth.} (ng/filtre)</i>	0,7	7	40	7,4

<i>Filtres vierges en fibre de quartz Pall QAT-UP – lot 54799</i>				
	As	Cd	Ni	Pb
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	< LD _{techn}	< LD _{techn}	4,8	2,1
<i>LD_{techn.} (ng/filtre)</i>	0,3	0,1	0,5	0,2
<i>LD_{méth.} (ng/filtre)</i>	0,2	0,15	7,3	3,5

Par ailleurs, afin de pallier les aléas tels que la dégradation de la qualité d'un modèle de filtres, un nouveau modèle de filtres en PVC fabriqués par Pall (modèle GLA-5000, taille de pores 5 μm , efficacité de rétention de 99,94% pour des particules de 0,3 μm , conforme à la norme EN 12341) a été testé pour les concentrations métalliques. Ces filtres présentent des teneurs basses pour l'ensemble des éléments qui nous intéressent et ont résisté au colmatage sur une durée de trois jours sur un site urbain de fond à l'aide d'un Partisol Spéciation 2300.

Nous avons également effectué un prélèvement de particules sur trois séries de 4 filtres en semi-parallèle pendant 3 jours (volume d'air de 71 m^3). Les filtres ont été minéralisés puis analysés par ICP-MS selon la norme EN 14902. L'homogénéité des mesures sur ces 3 séries de 4 filtres est satisfaisante au regard des faibles concentrations en métaux récoltés et de précédents tests de répétabilité sur des filtres en quartz ou en nitrate de cellulose (rapport LCSQA 2003 et 2004).

Ces filtres en PVC (GLA-5000, Pall) sont donc techniquement et économiquement (prix inférieur de moitié par rapport à des filtres Téflon Zefluor) de bons candidats pour les prélèvements de courtes durées (3 jours maximum) en vue de l'analyse des 4 métaux réglementés dans les particules de l'air ambiant.

2.3 EXERCICE DE COMPARAISON INTER-LABORATOIRES

9 laboratoires d'analyse, prestataires de services, ont participé à cette inter-comparaison : le Laboratoire Carso (Lyon), Ianesco Chimie (Poitiers), le Laboratoire Central de la Préfecture de Police de Paris, le Laboratoire de Rouen, Micropolluants Technologie (Thionville), les Laboratoires Départementaux des Pyrénées-Atlantiques (Lagor), le Laboratoire Départemental d'Analyses de la Drôme (Valence), L'UMEG (Allemagne), Le Centre Commun d'Analyses de La Rochelle et le Laboratoire de l'Ecole des Mines de Douai.

Chaque laboratoire a analysé quatre filtres chargés avec des particules environnementales, deux filtres vierges ainsi qu'une solution étalon produite à partir de filtres chargés de particules.

Il convient de noter qu'en 2005, afin d'obtenir des quantités plus importantes de métaux sur les filtres (plus représentatives des valeurs limites et cibles des directives européennes à surveiller), nous avons opté pour une augmentation du débit d'air au niveau de la tête du préleveur tout en restant sur un site urbain de fond (Douai).

Malgré les faibles teneurs, les résultats de cet exercice sur les filtres impactés sont positifs :

- six laboratoires sur dix analysent les quatre métaux présents dans les échantillons et respectent les objectifs de qualité (40 % d'incertitude pour As, Cd et Ni et 25 % pour Pb) fixés par la directive. Trois autres laboratoires respectent ces mêmes critères de qualité pour 2 ou 3 éléments. Enfin, un laboratoire a présenté un résultat non satisfaisant pour trois métaux et pour au moins un des échantillons analysés.
- les raisons du non respect de ces critères pour certains éléments sont diverses : soit l'élément n'a pas été détecté ou quantifié (inférieur à la limite de détection fournie par le laboratoire), soit la valeur sort de la gamme d'acceptation du Z-score [-3 ; 3].
- les problèmes rencontrés par certains laboratoires ne semblent pas systématiquement liés aux différents protocoles de minéralisation ou aux techniques d'analyses utilisées. Toutefois, l'utilisation de HF accroît les niveaux de blanc (notamment pour Ni), et augmente la limite de détection méthodologique. La maîtrise des contaminations et des outils analytiques restent donc déterminante dans la mesure de métaux à l'état de trace, quelle que soit la méthode utilisée.

De plus, à l'exercice d'inter-comparaison a été rajoutée l'analyse en aveugle d'une solution certifiée en As, Cd, Ni et Pb par le LNE afin d'évaluer l'incertitude liée uniquement à la méthode d'analyse proprement dite. Cette solution a été produite à partir de particules collectées (EMD) sur 12 filtres en fibre de quartz (QAT-UP). Ces filtres ont ensuite été minéralisés par micro-ondes en système clos au LNE puis analysé par dilution isotopique (Pb, Ni, Cd) ou par ajout dosé (As) par ICP-MS. Deux flacons HDPE (30 ml) contenant le minéralisat des filtres avec les 4 métaux requis, dans des gammes de concentration proches de celles habituellement analysées, ont été transmis aux laboratoires. Un des flacons a ensuite été retourné au LNE pour être analysé à nouveau comme témoin de la bonne conservation des échantillons durant le transport et le stockage.

Il en ressort les éléments suivants :

- la dispersion des résultats reste inférieure à 30 % relatif pour l'ensemble des laboratoires quels que soient les éléments dosés, ce qui est acceptable dans le cas de l'As, du Cd et du Ni, compte tenu de leurs faibles teneurs
- la moyenne robuste des laboratoires est en bon accord avec les valeurs de référence fournies par le LNE. Les écart normalisés, test de justesse, sont inférieurs à 2 pour les quatre éléments analysés indiquant l'absence de biais.
- il est difficile d'identifier un effet lié à la technique d'analyse utilisée, car le nombre de laboratoires est faible avec de surcroît un fort pourcentage de laboratoires mettant en œuvre la spectrométrie de masse ICP/MS.

Ces résultats montrent que la source d'incertitude sur la mesure de l'As, Cd, Ni et Pb impactés sur les filtres, résulte indifféremment de la méthode d'analyse ou de la procédure de mise en solution mise en œuvre au laboratoire.

2.4 NORMALISATION [31]

Les travaux de normalisation concernant les métaux sont présentés dans la partie "réglementation et normalisation".

2.5 TRAVAUX SUR LE HG [31]

En 2005 les travaux sur le mercure se sont surtout concentrés sur le suivi du groupe CEN/TC 264/GT 25. Les travaux de normalisation concernant le mercure sont présentés dans la partie "réglementation et normalisation".

3. HAP

Les travaux de l'INERIS sur les HAP ont toujours eu comme principal objectif de proposer aux Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) une méthode de prélèvement et d'analyse fiable, facile de mise en œuvre et conforme aux protocoles normalisés en cours d'élaboration au sein du TC 264 WG 21 du CEN.

En 2004, un rapport de recommandations pour la surveillance des HAP dans l'air ambiant avait été rédigé. Il était basé sur les résultats qui avaient été obtenus lors du programme pilote national de surveillance des HAP, et sur les travaux qui avaient été réalisés à l'INERIS depuis plusieurs années dans ce domaine.

En 2005 nous nous sommes attachés à éclaircir différents problèmes et à pallier certaines lacunes mises en évidence précédemment. Pour ce faire, les études suivantes ont été réalisées :

- exploitation de la campagne de prélèvement visant l'étude de l'influence des émissions des chauffages domestiques au bois dans l'air ambiant et réalisée fin 2004
- étude des artefacts de prélèvement, concernant, en particulier, le Benzo(a)pyrène (B(a)P), en raison de sa réactivité avec l'ozone
- étude sur l'approche méthodologique la plus adéquate pour la surveillance des sources ponctuelles émettrices des HAP
- étude sur les dépôts des HAP.

3.1 CAMPAGNE SPECIFIQUE DES HAP ET HAP OXYGENES [32]

Entre 2002 et 2004, plusieurs campagnes de prélèvement ont été effectuées en collaboration avec les AASQA présentes sur place, visant à étudier des zones non couvertes par le programme pilote national de surveillance des HAP. Différents sites répondant à des typologies ou problématiques différentes ont ainsi été choisis, et des campagnes de courte durée (7 jours) ont été réalisées. Fin 2004 une campagne de prélèvement a été réalisée dans l'Isère en collaboration avec ASCOPARG afin d'étudier l'influence des chauffages domestiques au bois dans les concentrations ambiantes des HAP. Cette campagne qui a été menée sur une période de sept jours a, par la suite, été poursuivie par ASCOPARG qui a effectué des prélèvements ponctuels sur deux mois supplémentaires.

Les concentrations mesurées sur cette période assez longue nous ont permis de mettre en évidence une influence véhiculaire diesel mais aussi une augmentation significative des concentrations des HAP en fonction de la baisse de la température (jusqu'à -15°C), que l'on peut attribuer à l'augmentation de la contribution de la source "chauffage domestique". Les concentrations rencontrées lors de cette étude, sont représentatives d'une zone urbaine alors que le site est considéré comme "rural".

3.2 ETUDE DES ARTEFACTS DE PRELEVEMENTS DUS A L'OZONE [33]

L'objectif de cette étude était d'étudier les possibles pertes de Benzo(a)pyrène (B(a)P) durant le prélèvement par réaction avec l'ozone.

Pour ce faire, deux campagnes de prélèvement ont eu lieu en mettant en parallèle un appareil de prélèvement haut débit (Digitel, DA-80) et un appareil bas débit (Partisol-Spéciation), ce dernier était muni de 2 cartouches de prélèvement fonctionnant normalement et de deux autres équipées d'un "scrubber" ozone (filtre à ozone). Les quatre fonctionnaient en parallèle.

Pour information, le groupe GT 21 du CEN a réalisé en 2005 une étude similaire sur 6 pays différents, dont la France, et sur différentes périodes de l'année

La première campagne de prélèvement a eu lieu à Chamonix en période hivernale (février 2005) et la deuxième à Gennevilliers durant l'été (juillet 2005). Compte tenu des niveaux des concentrations rencontrés qui restent tout à fait normaux pour le type de site et la période de l'année, seuls les résultats de la campagne hivernale de Chamonix sont exploitables pour répondre à notre objectif initial d'étudier les pertes de B(a)P qui pourraient être induites par la réaction de l'ozone sur le filtre de prélèvement.

Ces résultats confirment que l'utilisation des appareils bas débit est à déconseiller lorsque les concentrations en HAP sont faibles.

Pour l'interprétation des résultats, seulement quelques HAP ont été retenus. Bien évidemment le B(a)P, mais également le B(a)A (composés réactif), le B(ghi)P (moins réactif) et le B(e)P (en tant que HAP stable). La somme des HAP particuliers (somme des 10 HAP mesurés par le LCE) et des HAP gazeux ont également été étudiés.

Il est à noter que les essais terrain réalisés par l'INERIS dans le cadre de sa participation au groupe CEN 21 ont permis de mettre en évidence un problème analytique à caractère général qui nécessitera de reprendre les résultats concernant cette étude. En effet, les résultats concernant le B(a)P et le B(a)A présentés dans le rapport 2005 [33] ne sont que provisoires et doivent être corrigés, les concentrations de ces composés étant sous estimées. Néanmoins, les conclusions de cette étude ne seront pas globalement affectées.

Les résultats présentés dans le tableau suivant montrent que les écarts types de répétabilité des mesures effectuées en parallèle avec l'appareil bas débit, avec ou sans "scrubber" à ozone, et l'appareil haut débit sont similaires.

Il est à noter que les écarts types augmentent avec la réactivité du HAP étudié : le B(a)P présente les écarts types les plus élevés (autour de 25 %) et le B(e)P les plus faibles (autour de 10 %).

Compte tenu des résultats obtenus à ce jour et en attendant les résultats de la campagne terrain du groupe GT 21 du CEN, il est encore difficile de se prononcer sur l'obligation d'utiliser un "scrubber" à ozone en amont du filtre.

Les écarts observés lors des études citées dans ce rapport, sont visiblement variables et fonction du site ou de la période de l'année.

Ecarts types de répétabilité relatifs pour chaque type de configuration

Composé	Partisol	Scrubber	DA-80 (2001)
HAP particuliers	15,6 %	11,2 %	16,4 %
HAP gazeux	18,1 %	23,5 %	17,9 %
B(a)P	21,9 %	26,7 %	26,6 %
B(a)A	11,9 %	19 %	25,6 %
B(ghi)P	16,7 %	10,2 %	18,9 %
B(e)P	15 %	8,3 %	Non mesuré

De plus, les difficultés suivantes ont été identifiées :

- un seul appareil dans le commerce propose un "scrubber" à ozone : bas débit et muni d'une tête PM 10, il ne répond pas aux exigences de la norme CEN 12341
- aucun "scrubber" opérationnel pour les oxydes d'azote et/ou les radicaux libres (OH) n'est commercialisé à ce jour
- il n'y a pas de données publiées sur les composés dérivés du B(a)P.

Cependant et malgré les lacunes encore existantes, le rapport de recommandations pour le prélèvement et l'analyse des HAP sera mis à jour en 2006 en tenant compte des travaux réalisés en 2005 ainsi que de ceux du CEN.

3.3 ETUDE SUR LES DEPOTS DES HAP [33]

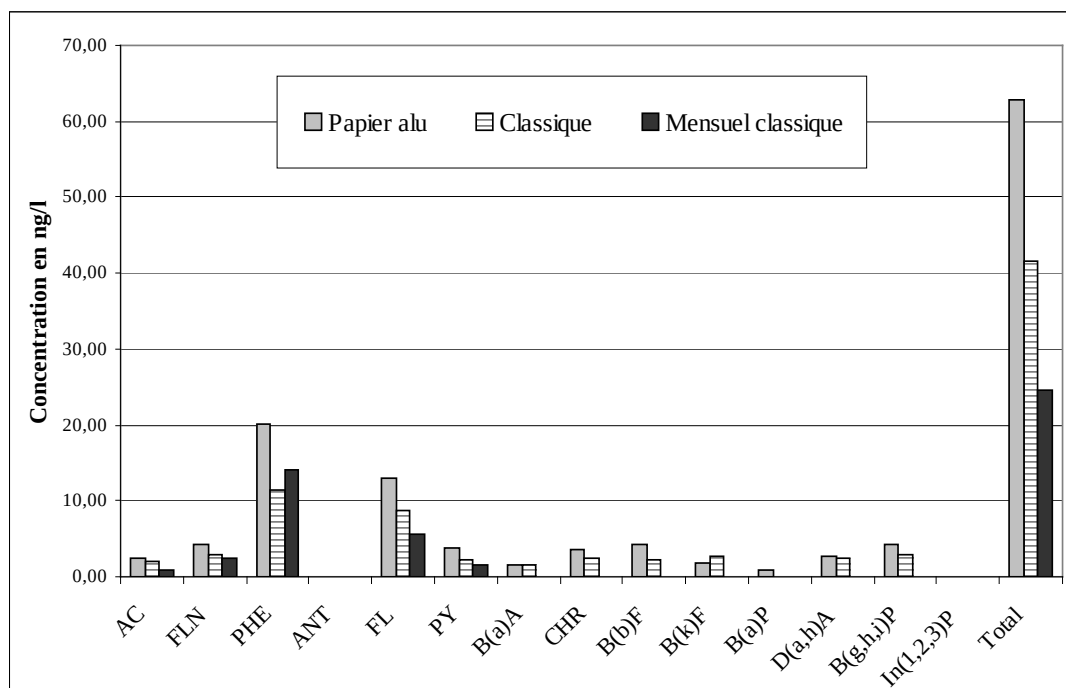
Une campagne de prélèvement des dépôts totaux a eu lieu afin d'étudier l'influence de la durée de prélèvement et de la lumière sur la stabilité de l'échantillon durant le prélèvement. Pour étudier l'influence de la durée du prélèvement, nous avons installé en parallèle 2 collecteurs assurant un prélèvement mensuel, et deux collecteurs assurant des prélèvements hebdomadaires, ceci durant quatre semaines. Pour étudier la stabilité des échantillons, les prélèvements hebdomadaires ont été également doublés. Deux collecteurs étaient équipés d'un entonnoir classique et deux autres étaient équipés d'un entonnoir enveloppé de papier d'aluminium afin de protéger de la lumière l'échantillon déjà collecté.

Pour ce qui est de la durée de prélèvement, contrairement à ce qui est dit dans l'annexe IV de la directive, les prélèvements hebdomadaires et mensuels donnent des résultats très différents et non comparables (voir graphique suivant), ce qui rend les prélèvements mensuels inutilisables dans la configuration de prélèvement utilisée pour cette étude.

On observe une nette différence entre les moyennes calculées avec des prélèvements hebdomadaires et celles calculées avec un prélèvement mensuel. Moins de la moitié des HAP sont détectés avec les prélèvements mensuels. L'écart observé est de 1,7.

Par ailleurs, compte tenu du nombre limité d'essais réalisés, et du fait que les résultats obtenus n'étaient pas significatifs, l'avantage de l'utilisation d'entonnoirs recouverts de papier d'aluminium afin d'éviter les pertes par photolyse, n'a pas pu être confirmée.

Comparaison entre des prélèvements hebdomadaires et mensuels des HAP dans les dépôts en ng/l.



3.4 ETUDE SUR L'APPROCHE METHODOLOGIQUE POUR LA SURVEILLANCE DES SOURCES EMETTRICES DES HAP [33]

Dans un premier temps, un retour d'expérience des campagnes effectuées par le LCSQA durant les 4 dernières années dans ce domaine a été réalisé. Ensuite, nous avons essayé de poser les bases d'une méthodologie adaptée pour la surveillance de ce type de sources, en accord avec le groupe de travail concernant les polluants visés par la IV^{ème} directive fille.

Le choix qui avait été fait de réaliser des campagnes de courte durée afin de pouvoir étudier un grand nombre de sites et de donner des ordres de grandeurs des concentrations en HAP, s'est avéré non pertinent pour les cas les plus compliqués (émetteurs situés à proximité des zones urbaines...). Ainsi, un certain nombre de paramètres importants à prendre en compte pour poursuivre nos travaux à l'avenir ont été définis :

- l'identification des sources émettrices
- la présence d'autres émetteurs ponctuels
- la présence d'émetteurs diffus : véhicules, chauffage domestique, etc...
- la période de l'année la plus appropriée : l'hiver, les sources attribuées au secteur "résidentiel" sont beaucoup plus importantes que les sources industrielles et pourraient interférer
- l'existence ou non des mesures à la cheminée sur le site à surveiller : dans ce cas l'utilisation d'une modélisation adaptée pourrait donner des informations intéressantes...
- les contacts existants entre la DRIRE et l'industriel...

3.5 ETUDE PROSPECTIVE SUR LE DEVELOPPEMENT DES ETALONS HAP [34]

L'objectif des travaux 2005 menés par le LNE a été d'étudier la faisabilité de la mise en place d'étalons de référence pour les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et spécialement le benzo(a)pyrène, pour lequel la IV^{ème} directive fille précise des valeurs cibles, ainsi :

- l'enquête portant sur la préparation des échantillons, sur la méthode d'analyse, sur l'étalonnage, sur les interférents et sur le traitement des données a été rédigée par le LNE ; après prise en compte des commentaires de l'INERIS, l'enquête a été diffusée aux différents laboratoires d'analyses.
- les solutions liquides envoyées aux laboratoires participants à l'inter-comparaison organisée par l'INERIS en 2006 ont été fabriquées et validées
- pour la mise en place d'un matériau de référence, la réalisation de particules dopées semble être une voie à explorer, car elle paraît moins coûteuse et plus prometteuse. Toutefois, il est important de tester cette méthode afin de vérifier qu'elle soit applicable pour un matériau de référence.

3.6 PARTICIPATION AUX TRAVAUX DE NORMALISATION EUROPEENS [4]

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". Les travaux de normalisation concernant les HAP sont présentés dans la partie "réglementation et normalisation".

4. REFERENCES

[30] **Prélèvement et analyse des métaux dans les particules en suspension dans l'air ambiant**, LCSQA/EMD, novembre 2005. Laurent Alleman et Guillaume Labarraque

[31] **Réglementation et normalisation**. LCSQA/EMD novembre 2005.

[32] **Caractérisation des zones non couvertes par le programme pilote HAP : campagne hivernale en Isère. Rapport 1/2**, LCSQA/INERIS 2005, convention 05000051–novembre 2005. Eva Leoz-Garziandia et Nathalie Bocquet.

[33] **Surveillance des HAP. Rapport 2/2**, LCSQA/INERIS, convention 05000051–novembre 2005. Eva Leoz-Garziandia.

[34] **Etude prospective sur le développement d'étalons de référence pour les HAP**. LCSQA/LNE, convention 05000052–novembre 2005. Caroline Chmieliewski, Béatrice Lalère, Maryline Peignaux, Tatiana Macé.

[35] **Réglementation et normalisation**. LCSQA/INERIS 2005, convention 05000051– novembre 2005.

METROLOGIE

Polluants non réglementés

METROLOGIE

POLLUANTS NON REGLEMENTES

1. PESTICIDES [36]

La problématique de la mesure des pesticides dans l'air ambiant implique de nombreuses AASQA ainsi que le LCSQA/INERIS depuis quelques années. Les campagnes de mesures respectives ont permis le recueil d'informations multiples qui conduisent à l'élaboration d'une méthodologie de prélèvement consensuelle commune. Les analyses des prélèvements effectués par les AASQA font l'objet d'une sous-traitance vers des laboratoires dont la compétence est à valider.

L'objectif des travaux du LCSQA dans ce domaine est d'apporter le soutien méthodologique nécessaire à la validation des prélèvements effectués par les AASQA et des analyses sous-traitées à différents laboratoires. Les travaux réalisés en 2005 ont porté sur :

- la base des données ANADEME
- une campagne d'inter comparaison analytique.

1.1 BASE DE DONNEES ANADEME

Une étude sur les possibilités de réalisation d'un module de transfert Excel des données des AASQAs dans la base de données ANADEME a été effectuée.

Elle a permis de montrer que l'intégration de données pesticides est possible soit directement (par l'intermédiaire de formulaires de saisie) soit par l'intermédiaire d'une fonction d'import de fichier au format Excel.

Suite à cette étude, un utilitaire de configuration de la feuille de saisie à renseigner par les AASQA a été développé par l'INERIS sur la base des données présentes dans le format d'export de fichier de l'outil ANADEME. Une maquette de cet utilitaire a été soumise à l'ADEME pour avis.

1.2 INTER COMPARAISON ANALYTIQUE

Une campagne d'inter-comparaison analytique a été réalisée auprès de 13 laboratoires (y compris l'INERIS) volontaires répartis sur le territoire national, et susceptibles de réaliser les analyses de pesticides dans l'air ambiant pour les AASQAs :

- Micropolluants Technologie (Thionville Cedex)
- Cereco (Lieu St Amand)
- IEEB (Bordeaux)
- Laboratoire LARA (Toulouse)
- Laboratoire d'analyses de Brest Océan (Plouzané)
- Ianesco Chimie (Poitiers)
- Wolff Environnement - SGS Multilab (Evry)
- Laboratoire Départemental Franck Duncombe (Caen)
- Institut Pasteur (Lille)
- Laboratoire Départemental de Pau – EPLD (Lagor)
- CARSO (Lyon)
- Trace Environnement (Marseille).

L'expérimentation a porté sur dix échantillons de mousse dopés à différentes concentrations et l'analyse de 20 composés appartenant à la liste définie antérieurement par l'INERIS :

- Alachlore
- Carbaryl
- Chlorpyrifos-éthyl
- Deltaméthrine
- Diazinon
- Dichlorvos
- Diflufénicanil
- Endosulfan
- Fenoxaprop-p-éthyl
- Fenpropimorphe
- Folpel
- Krésoxim-méthyl
- Lindane
- Malathion
- Métolachlore
- Oxadiazon
- Parathion-méthyl
- Tau-fluvalinate
- Tebuconazole
- Trifluraline.

Les laboratoires étaient informés de la liste des molécules à rechercher, ainsi que des gammes de concentration. Parmi cette liste, chaque laboratoire a analysé les composés pour lesquels il possédait un savoir-faire, même s'il ne couvrait pas forcément le domaine de l'air.

Deux dopages ont permis de juger de la compétence analytique (méthodes d'analyse, type d'extraction, appareillage) des laboratoires, deux autres dopages reflétaient leur capacité à traiter un échantillon réel chargé d'autres polluants atmosphériques couramment rencontrés dans les prélèvements des AASQA (HAP par ex.). Les quantités dopées étaient identiques dans les deux cas. Un traitement statistique des données de type "z-score" a été réalisé.

D'une manière générale, la reproductibilité analytique interlaboratoire des substances analysées varie de 40 à 50 % en moyenne sur l'ensemble des substances et des dopages. Parallèlement, l'incertitude élargie calculée sur l'ensemble des substances et dopages est de l'ordre de 20-30 % (à quelques exceptions près) ce qui est cohérent avec les résultats de l'exercice 2002.

Si l'on rapproche les résultats de ceux de la précédente inter-comparaison analytique, on constate une amélioration globale de la qualité des résultats pour les laboratoires ayant participé à l'inter-comparaison analytique réalisée en 2002.

Ainsi, quelques laboratoires se distinguent par leurs très bons résultats et il n'apparaît pas nécessaire pour eux de revoir les procédures d'analyse mises en œuvre. D'autres présentent des limites de détection insuffisantes, d'autres encore montrent des difficultés analytiques pour quelques composés.

La présence d'impuretés atmosphériques a semblé gêner quelques laboratoires. Dans l'éventualité d'une sous-traitance analytique des échantillons d'AASQA, il leur appartient d'affiner leur procédure de purification afin d'éviter les phénomènes de coélution.

On notera enfin que certains laboratoires ne savent doser qu'un nombre restreint de composés qu'il conviendrait d'augmenter compte tenu du nombre de molécules généralement recherchées par les AASQA.

2. COV TOXIQUES

2.1 PRELEVEMENTS ACTIFS LONGUE DUREE [37]

L'objectif de cette étude était d'allonger la durée de prélèvement des COV toxiques sur tubes actifs. Pour cette étude, un préleveur séquentiel équipé de tubes actifs chargés avec du Carbopack X pour prélever deux composés chlorés (le tri et le tetrachloroéthylène) a été utilisé. Ces premiers résultats montrent qu'un prélèvement de 72 heures (42 litres) est possible pour le tri et le tetrachloroéthylène avec des tubes actifs remplis de l'adsorbant Carbopack X. Des essais complémentaires pourraient être réalisés ultérieurement afin de confirmer ces résultats en étudiant le volume de rupture de plusieurs COV sur du Carbopack X. D'autres adsorbants avec des surfaces spécifiques plus importantes (Carboxen 1000, Carbosieve SIII...) pourraient également être testés afin de prélever des COV plus légers.

2.2 ETUDE SUR LA MISE EN PLACE D'ETALONS DE REFERENCE NATIONAUX POUR LES COV TOXIQUES [38]

Compte tenu, d'une part, de l'évolution du contexte réglementaire national et international et, d'autre part, de la présence notable des composés chlorés 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 organo-chlorés. Cependant, il est également important de disposer d'étalons de référence. Ainsi, en 2004, le LNE a commencé à mettre au point ce type d'étalon pour 6 COV toxiques : le dichlorométhane, le 1,2-dichloroéthane, le benzène, le trichloroéthylène, le tétrachloroéthylène et le styrène.

Les objectifs de l'étude conduite en 2005 étaient de développer des étalons de référence pour les COV toxiques (ces étalons de référence sont des mélanges gazeux préparés par gravimétrie à 20 nmol/mol) et de mettre au point une méthode d'étalonnage des mélanges gazeux utilisés par les réseaux de mesure sur site.

Cette seconde étape a porté sur le développement de deux techniques analytiques pour pouvoir valider la préparation de ces mélanges gazeux de référence à 1 µmol/mol :

- la mise en oeuvre de la méthode de dilution isotopique/chromatographie gazeuse (GC) couplée à la spectrométrie de masse (MS) conduit à des écarts entre les concentrations analytiques et gravimétriques inférieurs à 1%. Par ailleurs, les incertitudes élargies sur les concentrations analytiques sont de l'ordre de 6%.
- la mise en oeuvre de la méthode de chromatographie en phase gazeuse couplée au FID conduit à des écarts entre les concentrations analytiques et gravimétriques inférieurs à 1,4%. Les résultats montrent que la reproductibilité dans le temps de cette méthode d'analyse est inférieure à 1,7% avec une répétabilité inférieure à 1%, pour l'ensemble des 6 COV toxiques. Par ailleurs, les incertitudes élargies sur les concentrations analytiques sont inférieures à 2%.

Par conséquent, la méthode de dilution isotopique/GC-MS nécessite des développements ultérieurs pour pouvoir être utilisée dans le cadre de la validation des mélanges gazeux de référence gravimétriques à environ 1 µmol/mol. Par contre, au vu des incertitudes gravimétriques(1%) et analytiques (2%) de la méthode GC-FID, on peut considérer que les concentrations gravimétriques et analytiques des deux mélanges gazeux de référence gravimétriques préparés indépendamment ne sont pas significativement différentes. **De ce fait, la méthode GC-FID est la plus adaptée pour la validation des mélanges gazeux de référence gravimétriques des 6 COV toxiques à environ 1 µmol/mol.**

La troisième étape a porté sur le développement d'une méthode de préparation de mélanges gazeux de référence gravimétriques à environ 20nmol/mol et sur la mise au point d'une méthode d'analyse des COV toxiques à 20 nmol/mol par GC-FID : les résultats montrent que la reproductibilité dans le temps de cette méthode d'analyse est inférieure à 1,5% avec une répétabilité inférieure à 1%, pour l'ensemble des 6 COV toxiques.

Au vu des résultats obtenus et des incertitudes associées, on peut considérer que la préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques à environ 20 nmol/mol est validée pour 4 COV toxiques (dichlorométhane, benzène, trichloroéthylène et tétrachloroéthylène). Par contre, les résultats montrent que la préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques à environ 20 nmol/mol ne peut pas être validée pour le styrène et le 1,2-dichlorométhane.

3. FORMALDEHYDE [39]

Le formaldéhyde fait actuellement l'objet d'une attention toute particulière en France. D'une part, la classification par le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) a été réactualisée en juin 2004 : le formaldéhyde est désormais classé cancérigène certain pour l'homme (Groupe 1), alors qu'il était précédemment dans le groupe 2A, probablement cancérigène pour l'homme, depuis 1995. D'autre part, les différents travaux de mesures des concentrations dans les environnements clos (habitats, écoles, transports... par l'Observatoire de la qualité de l'air intérieur, l'INERIS, les AASQA...) font apparaître des concentrations intérieures non négligeables. Les autorités françaises ont ainsi saisi leurs agences fin 2004 et en 2005 pour conduire des évaluations de risque sanitaire lié aux expositions de la population française.

Compte tenu de la sensibilité actuelle vis-à-vis du formaldéhyde et de la multiplication des campagnes de mesure, il est ainsi apparu important de s'intéresser à sa métrologie dans le cadre des travaux du LCSQA. En 2005, une revue bibliographique a permis de faire le point sur les techniques analytiques, validées ou en développement, et in fine d'identifier les besoins en terme de métrologie et de caractérisation des expositions des populations.

De l'examen de la littérature, il ressort qu'un certain nombre de développements existent, aussi bien au niveau du prélèvement que de la détection. Peu de travaux d'intercomparaison des performances atteintes par les systèmes sont néanmoins disponibles, ou bien la mise en perspective des résultats avec ceux obtenus par la méthode "classique" de piégeage sur DNPH et détection en UV/visible est toujours très succincte. Les développements les plus nombreux sont ceux proposant de nouveaux adsorbants ou destinés à un prélèvement en continu.

Les perspectives que l'on peut identifier en terme de métrologie dépendent directement des finalités que l'on souhaite donner aux mesures de formaldéhyde. Ce travail va se poursuivre par l'étude, en chambre d'exposition, de l'influence de l'ozone sur des tubes passifs imprégnés de DNPH munis d'un filtre à ozone et sans filtre à ozone afin de vérifier les facteurs correctifs fournis par le fabricant des tubes. Des tubes actifs et des canisters seront mis en œuvre en parallèle pour étudier la faisabilité de ces deux techniques pour le prélèvement des aldéhydes.

Pour compléter la connaissance des expositions de la population française, il conviendrait de réaliser des mesures dans les bureaux et les transports (habitacles automobiles et transports publics).

4. METAUX NON REGLEMENTES [40]

Dans un souci de prospective, nous avons cherché à étendre la gamme des métaux analysable en appliquant à de nouveaux métaux non réglementés aujourd'hui (V, Cu, Mn, Cr, Tl, Sb et Zn) la norme EN 14902 stricto sensu.

Cette extension a notamment pour objectif de commencer à accumuler des données sur une gamme plus large d'éléments, déjà surveillés chez nos voisins européens, ou dans le suivi des émissions industrielles et donc susceptibles d'être introduits dans la réglementation en cas d'évolution des directives européennes.

Les résultats montrent que V, Cu, Mn et Sb ne posent pas de difficultés, tant en terme de taux de recouvrement que de blancs ou de limite de détection, et cela quel que soit le type de filtre testé.

Le TI, quant à lui, ne présente pas de difficulté pour le blanc ou la limite de détection, mais son taux de recouvrement ne peut être calculé car la teneur du NIST 1648 n'est pas fournie. La teneur en TI mesurée est cependant en accord avec les données de la littérature. Cet élément présente des caractéristiques chimiques proches du Pb, ne présentant donc pas de difficultés majeures au niveau de l'extraction.

Le Co fait apparaître des blancs et des limites de détection très faibles mais présente un taux de recouvrement un peu bas (83,6%). Cependant, il faut noter que la valeur fournie par le NIST n'est donnée à titre indicatif (non certifiée) ce qui pourrait expliquer ce petit écart. En effet, le Co possède une chimie analogue à celle du Ni qui est un élément qui présente généralement un bon taux de recouvrement.

Le Zn est principalement influencé par les forts niveaux de concentrations, également très variables, obtenus sur certains types de filtres vierges (les quartz QMA notamment) induisant des limites de détection très élevées dans ce cas. Le choix du filtre montre que ce problème peut être résolu en partie (quartz QAT-UP ou Téflon), sans recourir à un changement au niveau du protocole de la norme CEN.

Seul le Cr présente des difficultés d'extraction quantitative en appliquant la norme EN 14902. Ces problèmes de minéralisation se traduisent par des taux de recouvrement faibles (25%). Pour surmonter ce biais, il faudra sans doute adapter la technique de minéralisation et donc intervenir au niveau des préconisations de la norme si l'on désire analyser cet élément par la suite. Le choix du mélange d'acides sera notamment essentiel comme l'ont montré certaines études qui préconisent l'emploi de HCl et de HF pour cet élément.

5. REFERENCES

[36] **Mesure des pesticides dans l'air ambiant.** LCSQA/INERIS 2005, convention 05000051–novembre 2005. Fabrice Marlière.

[37] **Mesure des BTX par prélèvements sur tubes** LCSQA / INERIS 2005, **Partie 6 : Prélèvements actifs longue durée** (p. 51-53), novembre 2005, 53 p., Danièle GUILLARD, Aurélie LEGRIS, Bruno BROUARD, Yoann FAGAULT, Eva LEOZ-GARZIANDIA

[38] **Etude sur la mise en place d'étalons de référence pour les COV toxiques** LCSQA / LNE / EMD, novembre 2005, 41p., Caroline CHMIELIEWSKI, Christophe SUTOUR, Nadine LOCOGE, Jean Pierre KOSINSKI, Béatrice LALERE, Ana SURGET, Christophe SUTOUR, Tatiana MACE, Thierry LEONARDIS

[39] **Formaldéhyde : état des lieux des techniques analytiques et niveaux de concentration mesurés,** C. Mandin, Novembre 2005, référencé INERIS-DRC/ERSA-05-65005-CMa-242

[40] **Prélèvement et analyse des métaux dans les particules en suspension dans l'air ambiant,** LCSQA/EMD, novembre 2005. Laurent Alleman et Guillaume Labarraque.

METROLOGIE

Etude des performances des appareils de mesure

METROLOGIE

ETUDE DES PERFORMANCES DES APPAREILS DE MESURE

1. INTRODUCTION

En parallèle aux travaux de développement de méthodes organisés par polluant, un programme d'appui est consacré aux techniques de surveillance automatique des polluants gazeux classiques, avec deux orientations principales.

La première s'intéresse aux performances des appareils automatiques installés en réseaux, avec des essais relatifs à l'évaluation et l'exploitation des instruments et à la mise en œuvre des méthodes de mesure, pour aider les AASQA à se conformer aux exigences réglementaires des directives européennes et normatives (application des nouvelles normes européennes relatives aux mesures de CO, NO-NO_x-NO₂, SO₂ et O₃). Ces exigences imposent, en particulier, que les caractéristiques de performances des appareils de mesures (caractéristiques métrologiques et sensibilité aux facteurs d'influence et aux interférents) soient conformes à des critères, que les analyseurs soient aptes à mesurer les polluants avec une incertitude inférieure à un seuil fixé, et qu'enfin les systèmes de mesure fassent l'objet de contrôles périodiques.

La seconde orientation concerne davantage une activité de veille technologique sur les nouveaux principes de mesure, essentiellement long trajet optique, avec le bilan des retours d'expériences DOAS et LIDAR.

2. CORRECTION DES MESURES DE CONCENTRATION DE NO₂ ET O₃ [41]

Les nouvelles normes NF EN 14211 et NF EN 14625 (juillet 2005) décrivant respectivement les méthodes de référence pour la mesure des concentrations en NO-NO_x-NO₂ et en O₃, prévoient des formules de correction des mesures de concentration de NO₂ et O₃, pour tenir compte de la réaction entre le NO et l'O₃ dans la ligne d'échantillonnage au-delà d'un temps de résidence dans celle-ci de 5 s. L'objectif de l'étude était de vérifier le bien fondé des équations de calcul données en annexe des normes, qui ne semblent pas avoir fait l'objet de travaux de validation.

Les paramètres influant sur les pertes d'O₃ et NO et l'augmentation de la teneur en NO₂ ont également été étudiés afin de proposer des recommandations sur la conception et l'utilisation des lignes d'échantillonnage et/ou les systèmes de prélèvement.

Un banc d'essais permettant de générer différents mélanges de NO et d'O₃ dans une ligne d'échantillonnage, avec des temps de résidence variables, et de mesurer en entrée et en sortie de la ligne les concentrations en NO et en O₃ a été mis en œuvre.

Les essais ont été réalisés en faisant varier les paramètres suivants :

- temps de séjour dans la ligne de prélèvement : 1,1, 3,1 et 7 secondes
- concentration d'ozone à l'entrée de la ligne de prélèvement : entre 30 et 120 ppb
- concentration de monoxyde d'azote à l'entrée de la ligne : entre 30 et 120 ppb.

Les concentrations en O₃ et en NO mesurées en entrée de la ligne de prélèvement ont été comparées aux valeurs "théoriques" calculées à partir des concentrations mesurées en aval de la ligne de prélèvement et des temps de résidence dans la ligne pendant les essais.

La correction proposée dans les normes conduit à des concentrations corrigées proches des concentrations mesurées en entrée de la ligne de prélèvement et confirme l'augmentation de la perte d'ozone dans la ligne lorsque le temps de résidence augmente. Les faibles écarts résiduels observés entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées peuvent provenir des quelques variations de débits, de variations de la température et de la présence d'éventuels "COV" pouvant perturber les cinétiques de réaction.

Pour limiter les pertes en O₃ dans la ligne, le temps de résidence dans la ligne doit être diminué. Une solution est de réduire la section de la ligne d'échantillonnage. Cependant il convient de veiller à ne pas trop la réduire sous peine d'avoir des pertes de charge rédhibitoires. L'utilisation d'un collecteur de prélèvement sur lequel sont branchés les analyseurs, associé à une turbine permettant un prélèvement à un débit supérieur à celui des analyseurs, permet également de diminuer le temps de résidence dans la ligne de prélèvement. Dans ce cas le problème de perte de charge ne se pose pas, mais le système est plus onéreux qu'une ligne simple. Une solution intermédiaire consiste à utiliser une même ligne pour deux analyseurs ce qui permet d'augmenter également le débit de prélèvement.

3. ETUDE DE L'INFLUENCE DE L'HUMIDITE SUR LA MESURE D'OZONE [42]

Les essais d'influence de l'humidité de l'échantillon sur la mesure d'ozone réalisés en 2003 et en 2004, par l'INERIS, lors de l'évaluation de 4 modèles d'appareils, ont montré la sensibilité à l'humidité des analyseurs d'ozone à ce facteur d'influence, pour les appareils équipés d'un scrubber en oxyde de manganèse non chauffé. Il a été constaté que la sensibilité à l'humidité était liée à "l'état" du scrubber : si l'écart de mesure en présence de vapeur d'eau est négligeable avec un scrubber neuf, il peut devenir important après un "certain" temps d'utilisation. Or les calibrages des analyseurs en station, avec des gaz secs, ne permettent pas de détecter cette influence de la vapeur d'eau et donc les erreurs attachées aux résultats lorsque l'analyseur est en mesure. Dans le cas d'un calibrage avec un générateur alimenté par de l'air ambiant humide, l'analyseur risque de donner des résultats différents d'un calibrage à l'autre si l'humidité de l'air varie, mais il n'est alors pas possible de faire la différence entre une dérive intrinsèque de l'analyseur et une dérive liée à la sensibilité de l'analyseur.

Il a donc été jugé opportun d'évaluer l'évolution de la sensibilité des analyseurs à l'humidité en fonction du vieillissement du scrubber, en testant des scrubbers provenant d'analyseurs placés dans des stations de mesure et ayant différentes durées d'utilisation. Ceci doit permettre aux utilisateurs d'estimer si une correction des écarts de réponse éventuels est nécessaire, et de donner des recommandations en terme de fréquence avec laquelle les scrubbers doivent être changés pour respecter le critère de sensibilité à l'humidité donné dans la norme NF EN 14625 (sensibilité <10 ppb à 80 % d'humidité relative), et pour maintenir l'incertitude de mesure à un niveau acceptable.

Compte tenu des pratiques, il a été décidé de réaliser 2 séries de tests :

- en 2005 : une première série de tests avec des scrubbers de 6 mois
- en 2006 : une deuxième série de tests avec des scrubbers de 3 mois ou de 12 mois, selon les résultats obtenus avec les scrubbers de 6 mois.

Pour la mise en œuvre des essais, des scrubbers ont été récupérés auprès d'AASQA (échange avec des scrubbers neufs) pour les trois modèles d'analyseurs les plus utilisés en réseaux : O3 41M (analyseur Environnement SA), O3 42M (analyseur Environnement SA) et TEI 49C (analyseur Thermo Environmental). Les tests ont été effectués au niveau zéro et au niveau du

seuil d'alerte horaire soit 120 ppb d'ozone, pour une humidité relative de 80% à 20°C et 101,3 kPa.

Pour les 17 essais effectués, les écarts obtenus sont inférieurs au critère de performance fixé de 10 ppb. La prochaine série d'essais, en 2006, sera donc effectuée avec des scrubbers de 12 mois.

4. HARMONISATION DES CONTROLES METROLOGIQUES [43]

Au cours de leur "vie", les analyseurs subissent un certain nombre de contrôles : lors de la fabrication, le cas échéant lors d'une évaluation de l'appareil par exemple dans le cadre de la certification de l'analyseur, et au cours de leur utilisation (c'est-à-dire par les AASQA), lors de la réception de l'analyseur, en retour de réparation et périodiquement dans le cadre de la maintenance préventive.

L'étude avait pour finalité de rendre compte des différentes pratiques de l'ensemble des intervenants, de s'assurer de la cohérence des tests métrologiques effectués sur les analyseurs par les réseaux, et de proposer des voies d'optimisation de l'organisation de ces contrôles afin d'assurer le maintien de la conformité des caractéristiques de performance aux prescriptions normatives et réglementaires à un coût acceptable.

L'organisation de la métrologie est d'autant plus nécessaire que les normes européennes relatives aux mesures de NO₂-NO, SO₂, O₃ et CO incitent à renforcer les contrôles métrologiques. S'il est nécessaire de veiller à être en accord avec les normes en respectant ces exigences, il convient d'éviter les contrôles redondants ou inutiles qui n'apporteraient pas de plus value en terme de "bon" fonctionnement des analyseurs et de qualité de la mesure.

L'étude s'est déroulée sur 2 ans, avec en 2004, un récapitulatif des contrôles effectués lors de l'évaluation des appareils (évaluation "de type", mais aussi suivis de production chez les constructeurs), et une phase de collecte des données auprès des fabricants d'analyseurs d'une part, et des AASQA d'autre part (nature et fréquence des contrôles et des opérations de maintenance, moyens et ressources nécessaires).

En 2005, un travail d'analyse de l'ensemble des informations a permis d'établir un bilan de ce qui est fait actuellement, en termes de tests auxquels sont soumis les appareils, de la fabrication à l'utilisation en routine.

Des pratiques différentes ont été constatées au sein des AASQA, notamment en ce qui concerne :

- l'organisation des opérations de maintenance et de contrôles métrologiques, qui sont effectuées soit en interne, soit par mutualisation des moyens dans un laboratoire de métrologie régional ou une AASQA, soit sous-traitées à une entreprise extérieure
- la nature et surtout l'étendue des contrôles qui varient en fonction de la taille des AASQA et de l'organisation de la métrologie ; la mutualisation des moyens métrologiques facilite en général la mise en œuvre des contrôles métrologiques tels que la linéarité, la détermination du rendement du convertisseur exigés par les normes.
- la périodicité des contrôles, qui sont selon les cas, réalisés à réception des analyseurs seulement, ou également de façon périodique pour vérifier le maintien de la conformité et du bon fonctionnement des analyseurs dans le temps.

Comme présenté lors du séminaire LCSQA du 13/10/2005, le rapport développe les différentes actions à mettre en place afin de se conformer aux prescriptions normatives et réglementaires et de garantir la fiabilité des mesures, actions à réaliser par les AASQA et le LCSQA, de manière séparée ou conjointe.

5. CONTROLES METROLOGIQUES PERIODIQUES ET A RECEPTION DES ANALYSEURS PAR LES AASQA [44]

En 1999, un guide de réception des analyseurs avait été rédigé par le LCSQA-INERIS en s'appuyant sur la norme française X 20-300 (Mai 1994 "Qualité de l'air - Évaluation des caractéristiques des analyseurs de gaz sur banc d'essai"). Ce guide a été mis à jour en 2003 alors que les normes européennes correspondantes (NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626), étaient à l'état de projet. **Il est à noter que les guides versions 1999 puis 2003 concernaient seulement les contrôles réalisés sur les analyseurs neufs et en retour de réparation.**

Dans les versions définitives des normes publiées au second semestre 2005, certains points ont été modifiés par rapport aux projets sur lesquels s'était appuyée la révision du guide en 2003.

En 2005, ce guide a donc été révisé, une dernière fois, pour qu'il soit en conformité avec les exigences normatives désormais applicables et a été complété en présentant également les **contrôles périodiques** qui doivent être mis en œuvre. En outre, **le champ d'application du guide a été élargi aux contrôles à effectuer sur les analyseurs automatiques de benzène**, en s'appuyant sur les prescriptions de la norme NF EN 14662-3 décrivant la méthode de mesure par prélèvement par pompage automatique avec analyse chromatographique en phase gazeuse.

Le guide révisé présente les tests à mettre en œuvre a minima pour respecter les exigences normatives : écart de linéarité, rendement du convertisseur des analyseurs d'oxydes d'azote, ainsi que ceux qui ne sont pas imposés mais peuvent être utiles pour mettre en évidence un dysfonctionnement de l'appareil.

C'est notamment le cas du test de répétabilité, cité comme tel par les AASQA lors de l'enquête qui a leur été envoyée dans le cadre de l'étude relative à l'harmonisation des contrôles métrologiques (présentée ci-dessus).

Il convient de noter que leur mise en œuvre ne relevant pas d'une exigence normative, leur réalisation ne peut être effectuée qu'en tenant compte des contraintes tant sur le plan des moyens matériels que sur le plan des unités d'œuvre nécessaires pour les mettre en œuvre.

6. ETUDE DES INSTRUMENTS A LONG TRAJET OPTIQUE [45]

L'application des techniques spectroscopiques à la mesure de la qualité de l'air ambiant a donné lieu à l'apparition d'instruments dits à long trajet optique reposant sur l'étude de la réponse optique des polluants atmosphériques.

Ils permettent d'effectuer des mesures de la qualité de l'air intégrées sur de longues distances, comme par exemple la spectroscopie optique d'absorption différentielle (DOAS), ou bien résolue dans l'espace par télédétection laser telle que les LIDAR à absorption différentielle (LIDAR-DIAL, Light Detection and Ranging –Differential Absorption LIDAR).

Dans le but de faciliter l'utilisation de ces techniques au sein des AASQA, l'INERIS a engagé au début des années 90 des évaluations des appareils existants ainsi que des campagnes de mesures, afin d'en définir les caractéristiques et les applications possibles.

Les travaux en 2005 ont essentiellement concerné les instruments DOAS, avec les actions suivantes :

Assistance technique aux AASQA équipées de DOAS et notamment

- AIRAQ, AREMA-LM, ATMO Auvergne : mise en circulation d'outils d'étalonnage sur site ainsi que, pour certaines, formation sur site et assistance à la mise en œuvre

- AMPASEL : essais d'évaluation de leur DOAS OPSIS et étude des performances de l'instrument suite aux différentes réparations réalisées par le constructeur. Cet instrument devrait pouvoir être installé sur site courant 2006.
- AIRMARAIX : aide à la définition du site et appui technique afin d'optimiser la mise en place de leur DOAS SANOA. Cet instrument est en fonctionnement sur Toulon depuis l'été 2005 avec un taux de fonctionnement proche de 100 %.

Réalisation d'un bilan général de l'intégration des DOAS dans les AASQA.

Sur 13 AASQA concernées qui représentent un parc instrumental de 16 DOAS (AIRPARIF, AIR NORMAND et ORAMIP possédant chacun 2 instruments), nous avons obtenu un retour concernant 13 appareils (12 AASQA). Cela nous a permis d'effectuer les constats suivants :

- 6 DOAS sont en fonctionnement avec un taux de données validées supérieur à 75% et sont intégrés dans le calcul de l'indice ATMO pour les polluants NO₂, SO₂ et O₃
- 2 DOAS sont en fonctionnement avec un taux de données validées supérieur à 75% mais ne sont pas intégrés dans l'indice ATMO
- 2 DOAS sont en service mais ne fournissent pas de mesures depuis plusieurs mois ou années (dysfonctionnement de l'appareil ou mauvaise configuration du site)
- 2 DOAS sont en cours d'installation et devraient être en fonctionnement courant 2006 (finalisation du choix du site)
- 3 DOAS ont été en fonctionnement durant une certaine période, mais ont été désinstallés pour des raisons stratégiques ou financières.

Par ailleurs, il ressort de l'enquête réalisée une grande disparité des réponses concernant la compréhension du principe de fonctionnement et l'assimilation des outils informatiques des DOAS. L'origine semble principalement liée à un déficit de formation préalable par les fournisseurs de DOAS.

Concernant les questions relatives à l'assurance qualité, nous avons constaté, d'une part, une disparité des réponses relatives aux contrôles périodiques, tant sur le plan des moyens mis en œuvre que sur la fréquence et, d'autre part, une forte demande d'une norme CEN ou AFNOR visant à définir des procédures rigoureuses d'assurance qualité. Ces aspects relatifs au contrôle qualité et à l'assurance qualité devraient être résolus prochainement avec le projet de norme CEN relative aux instruments DOAS dont l'élaboration a été lancée au sein du TC264 WG 18. Il devrait adopter un schéma proche de celui mis en œuvre pour les instruments de type FTIR.

Enfin, les aspects relatifs à la compréhension technique et l'accessibilité instrumentale devraient être résolus en grande partie par la mise en place d'ateliers instrumentaux annuels des DOAS où des travaux pratiques seront notamment réalisés. Le premier atelier se tiendra en 2006 dans les locaux de ORAMIP.

Synthèse des retours d'expérience hors LCSQA sur l'utilisation des instruments DOAS et LIDAR impliquant l'INERIS

- une campagne en zone aéroportuaire a été réalisée durant l'été 2005 à la demande de l'ONERA dans le cadre de son projet de recherche AIRPUR. Cette campagne associait différents partenaires français et étrangers qui ont mis en œuvre en parallèle de nombreux instruments dont notamment des DOAS, des FTIR actifs et passifs, des analyseurs de gaz spécifiques et des mesureurs de poussières. Les résultats obtenus qui mettent en évidence des singularités dynamiques et chimiques, devraient donner lieu à 3 publications internationales. Nous avons ainsi pu constater par exemple une hétérogénéité horizontale des concentrations en ozone en corrélation directe avec les émissions générées par l'activité de la zone aéroportuaire. De même, le couplage entre des mesures DOAS et une caméra vidéo devrait permettre d'obtenir des informations sur les fortes disparités observées sur les émissions des aéronefs (type, origine et destination).

- une campagne LIDAR en zone côtière a été réalisée durant l'été 2005 dans le cadre du projet EOLIA. Ce projet, coordonné par ATMO PC et associant AIR LR, AIRAQ, AIR Breitz et l'INERIS (hors LCSQA), visait à étudier l'hétérogénéité horizontale des concentrations en ozone constatées en bordure du littoral. Un couplage entre des mesures au sol et 2 LIDAR a ainsi été réalisé afin de tenter de mieux comprendre les gradients négatifs de concentration en ozone constatés dans des transects Mer-Terre lors de situations de brise de mer (opération soutenue par l'ADEME). Outre la compréhension de cette variation de concentration, une démarche est également engagée visant à comparer ces mesures avec des résultats obtenus par des outils de modélisation.

7. REFERENCES

- [41] **Etude métrologique sur les appareils de mesure automatiques – Correction des mesures de concentration de NO₂ et O₃** - Rapport LCSQA/INERIS, novembre 2005, INERIS-DRC-05-64990-n°696/Yves GODET
- [42] **Etude métrologique sur les appareils de mesure automatiques - Etude de l'influence de l'humidité sur la mesure d'ozone** - Rapport LCSQA/INERIS, novembre 2005, INERIS-DRC/AIRE-05-64990-CRa-n°973 , Cécile RAVENTOS
- [43] **Etude métrologique sur les appareils de mesure automatiques – Harmonisation des contrôles métrologiques** rapport LCSQA/INERIS, novembre 2005, INERIS-DRC/AIRE-05-64990-CRa-n°972, Cécile RAVENTOS
- [44] **Etude métrologique sur les appareils de mesure automatiques – Contrôle métrologique périodiques et à réception des analyseurs par les AASQA** - Rapport LCSQA/INERIS, novembre 2005, INERIS-DRC/AIRE-05-64990-YGo-n°717 , Cécile RAVENTOS, Yves GODET
- [45] **Évaluation des instruments à long trajet optique LIDAR et DOAS** rapport LCSQA/INERIS, novembre 2005, INERIS-DRC-AIRE-05-64994-AIRE-679-EFr, Emeric FREJAFON

MODELISATION

Traitements numériques

MODELISATION

TRAITEMENTS NUMERIQUES

Conformément aux demandes exprimées par les AASQA, les travaux liés aux traitements numériques de données de qualité de l'air ont porté en 2005 sur trois thèmes principaux :

- le développement de méthodes numériques pour répondre aux exigences de la surveillance (ce point inclut donc les aspects liés à la cartographie et à la prévision de la qualité de l'air)
- l'optimisation de la stratégie de surveillance et d'échantillonnage spatial et temporel des données
- la prise en compte de la pollution de proximité dans l'élaboration de l'information relative à la qualité de l'air.

Ces travaux sont caractérisés par le développement de méthodes et de modèles permettant l'exploitation conjointe de données issues de simulations et d'observations. Ces dernières permettent de contraindre les modèles et bien sûr de les valider.

1. CARTOGRAPHIE ET PREVISION DE LA QUALITE DE L'AIR

La plus grande partie des travaux menés en 2005 a porté sur le développement de méthodes permettant d'intégrer les observations lors de l'élaboration de cartographies numériques de la qualité de l'air afin de fournir, a priori et a posteriori, des représentations améliorées et parfois novatrices des phénomènes mis en jeu.

1.1 CARTOGRAPHIE AUTOMATIQUE DES CONCENTRATIONS DE NO₂ [46]

Les travaux sur la cartographie automatique de NO₂, engagés en 2004, se sont poursuivis en 2005. Ils s'articulent autour de deux axes d'étude principaux :

- la création de "stations virtuelles" venant compléter le réseau de stations fixes, souvent insuffisantes en nombre pour élaborer des cartographies pertinentes. L'idée est d'utiliser les données disponibles issues de campagnes de mesure intensives généralement réalisées à l'aide d'échantillonneurs passifs.
- la génération automatique de variogrammes permettant de créer des cartes de dioxydes d'azote sur une base journalière, à l'aide du logiciel ISATIS (Géovariances), très largement répandu au sein des AASQA.

Concernant la détermination des stations virtuelles, les travaux menés en 2005 prolongent complètement ceux réalisés en 2004, qui fixaient les grandes lignes de la méthode. Les travaux de cette année ont été dédiés à une meilleure compréhension des situations pour lesquelles la reconstruction de données "virtuelles" n'aboutissait pas à des résultats satisfaisants.

Une étude de sensibilité visant à caractériser ces cas particuliers peu fréquents, à l'aide de paramètres météorologiques et de pollution, a été proposée. L'automatisation de la procédure de cartographie est réalisée en ajustant a priori un variogramme par saison. Celui-ci repose sur une fonction explicative dérivée de la densité de population et de l'inventaire des émissions en dioxyde d'azote.

Les résultats sont probants. Ils montrent que l'incertitude avec laquelle les cartes sont produites et de l'ordre de 30 à 45% selon la saison. La norme de qualité imposée par les directives de qualité de l'air est ainsi respectée.

Il est ainsi possible de reconstruire des cartes journalières de concentrations à partir des données de mesures fixes augmentées de stations virtuelles. La procédure est assez transparente pour l'utilisateur pour peu que le bon variogramme ait été déterminé, via une analyse poussée des données de campagne disponibles. La procédure, à réaliser sous ISATIS, est expliquée dans le rapport cité en référence.

1.2 RECONSTITUTION TEMPORELLE DES DONNEES [47]

Cette question cruciale concerne la reconstitution d'une information portant sur une période relativement longue, l'année typiquement, à partir de données issues d'un nombre fini de campagnes de mesure réalisées à l'aide de moyens mobiles.

Cette question est traitée depuis plusieurs années par le LCSQA à travers la mise en œuvre de deux méthodes :

- la méthode "ISO" proposée par l'EMD et fondée sur la norme ISO 9359 et la prise en compte de l'impact des variations des paramètres météorologiques sur les concentrations mesurées
- la méthode dite "des plans de sondages" évaluée par l'INERIS en collaboration avec Atmo Poitou Charentes.

Ces techniques, qui s'appliquent à des échantillons représentatifs de données, permettent de reconstruire une moyenne annuelle assortie de son incertitude, ainsi que le nombre de dépassements d'un seuil prédéfini. En 2005, ces techniques ont été appliquées à des jeux de données communs fournis par les AASQA (Air Normand, Air APS, ASPA et ORAMIP).

Lorsque l'on compare les deux approches étudiées, les résultats obtenus sont cohérents entre eux, en particulier pour la reconstitution des moyennes annuelles. Le cas des dépassements de seuil est plus difficile à appréhender de manière systématique. La qualité de la reconstruction dépend fortement de la durée et du nombre de campagnes disponibles.

La méthode ISO a été implantée sur le tableur Excel et la méthode des plans de sondage utilise le logiciel de statistique gratuit "R" (<http://www.r-project.org/>). **Les "macros" sont mises à disposition des AASQA sur le site du LCSQA.**

Enfin, les travaux menés en 2005 serviront de base de travail au nouveau groupe de travail "Reconstitution de données" mis en place par l'ADEME fin 2005.

1.3 TRAVAUX RELATIFS A LA PLATE-FORME PREV'AIR [48]

Deux points liés au développement du système PREV'AIR ont été traités en 2005 :

- l'amélioration des prévisions d'ozone grâce à la correction par des techniques d'adaptation statistique des valeurs prédites
- la cartographie analysée des concentrations de PM 10 (étude de faisabilité).

Les travaux d'adaptation statistique des prévisions ont abouti à une amélioration sensible des résultats fournis aux AASQA. En s'appuyant sur l'analyse des écarts entre le modèle et les observations pour un historique de données significatif, il est possible de déterminer des fonctions statistiques permettant une correction des prévisions a priori et par zone géographique.

Cette approche améliore les performances du système dans les régions à géographie complexe telle la région PACA, difficiles à simuler avec un modèle basse résolution. En revanche des

difficultés persistent en Rhones-Alpes et en Normandie, grands pôles pétrochimiques soumis à de forts gradients d'émission de précurseurs de l'ozone.

La cartographie analysée des concentration de PM 10 a fait l'objet d'une étude de faisabilité visant à évaluer la pertinence des techniques de krigeage (krigeage des innovations en particulier) comme cela est fait pour l'ozone dans PREV'AIR.

Cette pratique permet d'améliorer de façon importante les résultats obtenus en terme de concentrations de PM10. Cela est illustré dans le tableau ci-dessous. Les indicateurs représentés sont le biais (BA- $\mu\text{g.m}^{-3}$), l'erreur quadratique moyenne (RMSE- $\mu\text{g.m}^{-3}$) et la corrélation (corr). L'indice "a" se réfère aux données analysées et l'indice "m" aux sorties brutes de modèle.

Résultats statistiques obtenus pour la première expérience de krigeage des innovations. Mm = Moyenne modèle ($\mu\text{g/m}^3$), Nobs = Nombre d'observations

	Type stations	Mm	Nobs	BA	BAm	RMSEa	RMSEm	Corra	Corrm
Validation croisée	Rurales	14.1	365	-1.1	-8.3	9.1	12.9	0.66	0.57
	Périurbaines	13.7	2148	0.2	-6.8	6.3	10.2	0.79	0.66
Vérification sur un jeu de stations indépendantes	Périurbaines	14.0	1714	1.2	-4.8	7.4	9.1	0.70	0.62
	Urbaines	13.4	13222	-2.1	-9.1	7.3	12.1	0.76	0.68

Les travaux réalisés sur PREV'AIR en 2005 donnent des résultats suffisamment convaincants pour être intégrés au système opérationnel à l'été 2006.

2. OPTIMISATION DE LA SURVEILLANCE ET DE LA STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE SPATIAL ET TEMPOREL DES DONNEES

Ces questions constituent une part importante des demandes des AASQA aujourd'hui confrontées, avec les contraintes de renouvellement du parc d'analyseurs, à une remise à plat de leur stratégie de surveillance.

Elles disposent désormais de plusieurs types d'outils, bien rodés et généralement complémentaires : stations fixes, moyens mobiles, échantillonnage passif, modèles et autres traitements numériques.

Une première étude, commencée en 2004 propose un bilan des usages possibles de la modélisation dans l'élaboration d'une stratégie de surveillance réglementaire. Les travaux de 2005 portent sur les polluants dits "de proximité" : dioxyde d'azote, particules, monoxyde de carbone, plomb et autres métaux lourds, benzène et HAPs. Une seconde étude, également programmée sur 2 ans (2005-2006) vise l'analyse de stratégies d'échantillonnage spatial en fonction de l'objectif de surveillance recherché.

2.1 APPORT DE LA MODELISATION POUR L'OPTIMISATION DE LA STRATEGIE DE SURVEILLANCE : POLLUTION DE PROXIMITE [49]

L'objet de la présente étude est de définir le périmètre d'application opérationnelle des modèles de qualité de l'air, et ainsi de fournir un ensemble de recommandations quant à l'usage des méthodes numériques pour l'élaboration d'une stratégie nationale de surveillance de la qualité de l'air.

L'étude menée en 2005 porte sur la pollution de proximité et les polluants qui lui sont naturellement associés. Trois cas sont plus particulièrement examinés: la surveillance des voies de circulation en milieu intra-urbain, la surveillance des voies de circulation en milieu inter-urbain, et la surveillance des sites industriels.

Plusieurs types d'approches de modélisation sont disponibles pour évaluer la dispersion des polluants aux abords des sources : modèles empiriques, analytiques, déterministes ou statistiques. Cependant quelle que soit la méthode mise en œuvre, la qualité des résultats est toujours contrainte par la qualité des données d'entrée : données de sites, météorologie, inventaires d'émission, données d'observation.

Cette relation, évidente entre émissions et concentrations atmosphériques, est exacerbée par le fait que les polluants considérés sont généralement des composés primaires. Or si les émissions de certains polluants sont bien connues et documentées, il n'en est pas toujours ainsi, pour les émissions issues du trafic automobile (émissions d'usure, de resuspension ou même à l'échappement⁶ pour certains polluants) comme pour les émissions industrielles (émissions diffuses, polluants ne faisant pas l'objet de contrôles à l'émission réguliers, prise en compte des situations de dysfonctionnement).

Une deuxième difficulté provient de la grande variabilité spatiale et temporelle des concentrations atmosphériques en proximité des sources, à cause de l'influence des obstacles de toute nature (bâti, relief...) ou de la source elle-même (turbulence induite par les véhicules..).

La "transposabilité" des performances d'un modèle empirique, analytique ou statistique d'une situation à une autre est donc difficile à établir dans la plupart des cas, et des opérations de calage, propres au site considéré sont indispensables. Un réseau d'observations suffisamment dense s'impose donc.

Ainsi en situation de proximité, la substitution de stations de mesure par des modèles paraît difficile à recommander. Ils ne peuvent être considérés seuls comme des outils de surveillance.

2.2 ADAPTATION DES PLANS D'ECHANTILLONNAGE SPATIAL AUX OBJECTIFS DE CAMPAGNE [50]

Cette étude tente d'apporter des éléments de réponse à la question du dimensionnement d'une campagne de mesure en fonction de l'objectif recherché. Les objectifs de surveillance considérés sont :

- la surveillance des zones rurales non couvertes par les stations de mesures (couverture hors zone agglomération) et par extension, la surveillance à l'échelle régionale
- la surveillance des villes de 10 000 à 100 000 habitants
- l'implantation de stations fixes
- la validation de modèle.

Le travail effectué en 2005 porte exclusivement sur les deux premiers objectifs et sur le dioxyde d'azote. Le cas des autres polluants et des autres objectifs sera traité en 2006.

La méthodologie appliquée repose sur l'exploitation de données issues de simulations déterministes ou de campagnes de mesure. La démarche consiste d'une part, à tester différentes tailles de maille pour un maillage régulier et d'autre part (cas des données simulées), à expérimenter différents types de maille régulière. Afin d'évaluer l'impact des différents plans d'échantillonnage (distingués selon le type et la taille de la maille régulière) et l'effet d'une dégradation du maillage, un scénario de référence est défini comme base de comparaison. L'analyse des scénarios dérivés conduit à deux pistes de conclusions :

- la mise en évidence de la nette modification de la structure cartographique obtenue, correspondant à un seuil de dégradation de l'information, à partir d'un certain nombre, réduit, de points

⁶ Même pour les oxydes d'azote, il est bien connu que des différences significatives peuvent être constatées

- une caractérisation de la qualité du krigeage obtenu en fonction du type de secteur étudié :
 - pour une zone hors agglomération, l'évolution de la qualité du krigeage subit une brusque dégradation avec la diminution du nombre de points ; un optimum semble se dégager pour une structure expérimentale de 100 points. Cela correspond à une densité d'échantillonnage de 2,3 points pour 100 km² ou 1 point pour 43,5 km². La supériorité d'une géométrie de maille par rapport à une autre n'a pu être établie.
 - pour une zone urbaine, les résultats de krigeage indiquent qu'avec des données en nombre assez limité mais bien réparties dans l'espace, on peut obtenir une estimation fiable des concentrations de fond. Pour les cas étudiés, ce nombre se situe entre 40 et 50, soit 1 point par maille de 1 à 1,5 km de côté.

3. VERS UNE MEILLEURE PRISE EN COMPTE DES SITUATIONS DE PROXIMITE

Cette question est une préoccupation croissante des AASQA confrontées aux demandes récurrentes du public et des autorités locales afin d'avoir une information sur la qualité de l'air relative à ce que respire "l'homme dans la rue".

Or raisonner à une échelle de plus en plus fine conduit à s'exposer à une plus grande variabilité spatiale et temporelle des phénomènes observés et à de forts gradients, généralement délicats à simuler.

Deux approches permettant une meilleure compréhension de ces situations ont été étudiées, dans des contextes différents, en 2005 :

- la mise en œuvre de méthodes géostatistiques pour reconstituer, à des échelles spatiales et temporelles différentes, des cartes de pollution de fond (région) et de proximité (bordures d'axes majeurs et agglomérations). Ces cartes sont ensuite superposées pour obtenir sur un seul support l'ensemble des informations pertinentes. Cette étude a été menée en collaboration avec LIG'AIR sur la région Centre.
- la mise en œuvre comparée de modèles dits "urbains" et de modèles de rue, afin d'évaluer chacune de ces techniques pour disposer d'une estimation de la qualité de l'air en bordure de rues "canyons". Cette expérience a été menée sur l'agglomération de Nantes en partenariat avec Air Pays de Loire.

3.1 APPLICATION DE METHODES GEOSTATISTIQUES POUR LA CARTOGRAPHIE DE NO₂ [51]

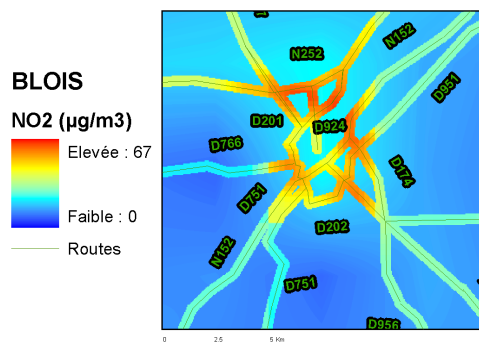
La démarche proposée dans l'étude basée sur les méthodes de géostatistique repose sur une analyse approfondie des données de concentration de fond et de proximité issues de campagnes de tubes passifs, et des corrélations entre ces variables et différentes variables auxiliaires (inventaire des émissions d'oxydes d'azote, occupation du sol, population).

La méthodologie testée et proposée se décompose en quatre étapes :

- recherche de variables explicatives des concentrations de fond de NO₂
- cartographie régionale de la pollution de fond, avec introduction des variables auxiliaires sélectionnées. Les cartes sont établies par interpolation géostatistique ; différentes estimations par krigeage sont comparées. Du fait de leur caractère local, les données de proximité ne sont pas utilisées à ce stade de la cartographie.
- comparaison entre estimations de fond et mesures de proximité et modélisation statistique de la différence
- raffinement du maillage dans les zones de proximité et correction de l'estimation de fond par le modèle statistique précédemment établi.

L'analyse des données et l'ensemble des traitements géostatistiques ont été effectués avec le logiciel ISATIS (Géovariances, version 5.0.2). Les informations auxiliaires ont été traitées à l'aide du SIG Arcview (ESRI, version 9.0).

Le travail réalisé montre l'intérêt des variables auxiliaires dans la représentation cartographique des concentrations et l'importance de l'analyse précédant le choix de ces variables. Une étude de sensibilité de l'estimation à la variable auxiliaire utilisée a montré l'importance de disposer de données secondaires fiables et précises sur le domaine d'étude. L'approche est prometteuse et mérite d'être affinée et poursuivie auprès des AASQA.



Superposition des concentrations de fond et de proximité estimées dans la zone de Blois (situation hivernale)

3.2 APPLICATION DE MODELES DE RUE ET DE MODELES URBAINS POUR LA SIMULATION DE LA POLLUTION A PROXIMITE D'AXES ROUTIERS URBAINS [52]

L'objet de l'étude sur les méthodes déterministes est différent. Il s'agit de mieux qualifier l'usage des modèles urbains intégrés et des modèles de rue, pour la simulation de la qualité de l'air à proximité des axes routiers en milieu urbain.

L'intérêt est de pouvoir cartographier la qualité de l'air dans les rues d'une ville, de déterminer les "points chauds" auxquels les normes sont régulièrement dépassées, d'évaluer l'aire géographique concernée et le nombre d'habitants susceptibles d'être exposés.

Ainsi, pour répondre à de tels objectifs est-il possible de se contenter de la mise en œuvre d'un modèle de rue correctement alimenté par des niveaux de fond issus de mesures ou d'un modèle régional, ou est-il nécessaire de disposer de l'échelle intermédiaire, l'échelle urbaine, prise en charge par un modèle urbain intégré ?

Les enjeux se trouvent dans les contraintes de mise en œuvre opérationnelle : un modèle de rue est plus simple à utiliser, donc moins coûteux en temps, en moyens humains et en données d'entrée. Peut-il suffire, considérant ces contraintes de coût, à répondre à la question posée qui concerne essentiellement les niveaux de concentration à proximité des axes de circulation urbains⁷ ?

L'étude menée en 2005 tend à confirmer une réponse positive à cette question, les résultats obtenus avec les modèles ADMS-Urban (modèle urbain) et OSPM (modèle de rue) étant très proches. Elle montre également la grande sensibilité de ce type de modèles aux données de concentration de fond et aux données d'émissions.

Ces résultats contribueront à alimenter les réflexions de la Commission Modélisation dont les travaux en 2006 devraient se poursuivre sur le thème de la pollution de proximité.

⁷ Il est évident que si l'objectif était d'avoir une évaluation de la pollution urbaine, dans sa généralité, le modèle urbain intégré est incontournable.

4. REFERENCES

- [46] **Adaptation des méthodes géostatistiques à la cartographie automatique de NO₂**. LCSQA EMD-INERIS, novembre 2005. E. Perdrix, G. Cardenas. ref : INERIS-DRC/2IEN-05-65013-GCa/n°78
- [47] **Méthode de reconstitution temporelle de moyennes et de nombres de dépassements de seuils prédéfinis à partir de données de campagne**. LCSQA INERIS-EMD novembre 2005, L. malherbe, J.L. Houdret, Ref : INERIS – DRC/MECO – 05 - 65015 – LMa / N°155
- [48] **Travaux relatifs au système PREV'AIR**. LCSQA INERIS. novembre 2005. C. Honoré, F. Meleux, ref : INERIS-DRC/MECO-05-65022-CHo-Fme/n°154
- [49] **Apport de la modélisation pour l'optimisation de la stratégie de surveillance – Pollution de proximité**. LCSQA INERIS novembre 2005. L. Rouïl, Réf :INERIS-DRC/MECO-05-65024-LRo-n°163
- [50] **Adaptation des plans d'échantillonnage spatial aux objectifs de campagne**. LCSQA INERIS-EMD novembre 2005. A. Wroblewski et L. Malherbe. ref : INERIS – DRC/MECO – 05 - 65007 – LMa / N°152
- [51] **Application de méthodes géostatistiques pour l'exploitation conjointe de mesures de fond et de proximité**. LCSQA INERIS novembre 2005. L. Malherbe, G. Cardenas ref : INERIS – DRC/MECO – 05 - 65015 – LMa / N°155
- [52] **Imbrication de modèles de rue dans les modèles régionaux de qualité de l'air**. LCSQA INERIS novembre 2005. L. Rouïl.

MISSIONS GENERALES DU LCSQA

MISSIONS GENERALES DU LCSQA

1. REGLEMENTATION ET NORMALISATION [53] [54] [55]

L'activité normative soutenue, dans le domaine des mesures à l'air ambiant, tant au niveau européen qu'au niveau français, traduit le souci des autorités et des réseaux de surveillance de la qualité de l'air de disposer de méthodes de mesure adaptées pour répondre aux contraintes réglementaires internationales et nationales.

L'application de méthodes de mesure de référence communes aux pays membres de l'Union européenne a pour objectif d'harmoniser les pratiques, sur la base de méthodes sensibles et fiables et de comparer, de façon objective, les niveaux de qualité de l'air aux objectifs visés dans les engagements de réduction ou de limitation des émissions de substances dans l'air souscrits par chaque état.

Aujourd'hui, il apparaît également indispensable d'être en mesure de qualifier le matériel de mesure, à la fois pour s'appuyer sur du matériel fiable en terme de justesse, de reproductibilité, et de sensibilité, et pour estimer les incertitudes associées aux résultats de mesurage. L'INERIS et le LNE, sont en la matière les acteurs opérationnels de l'ACIME (Association de Certification des Instruments de Mesure pour l'Environnement).

Au niveau français, outre le suivi des travaux européens et internationaux, l'activité de normalisation dans laquelle le LCSQA est engagé permet de répondre aux besoins des Associations de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) sur des sujets non traités au niveau européen (cas du Groupe de Travail "pesticides") et/ou de réactualiser certains textes en prenant en compte les évolutions techniques.

Enfin, le LCSQA participe à l'association des laboratoires européens de référence dans le domaine de la qualité de l'air AQUILA, dans l'objectif de mieux connaître les modalités de travail des réseaux et des laboratoires des états membres, et d'initier des collaborations.

Les travaux au sein des commissions et groupes de travail français et européens ciblés sur des sujets spécifiques sont développés dans le cadre des programmes concernés. De plus, il est apparu intéressant de rassembler dans le présent chapitre, outre les contributions du LCSQA aux instances à caractère plus général, toutes les activités de normalisation dans lesquelles s'impliquent les experts du LCSQA.

1.1 TRAVAUX FRANCAIS

Commission française "générale" (X43 A)

Les principaux objectifs de cette Commission sont :

- de définir la stratégie de normalisation dans le domaine de la qualité de l'air, en coordonnant les programmes de travail des commissions françaises traitant des différents aspects de ce domaine (Commissions X 43B "Emissions de sources fixes", X43D "Qualité de l'air ambiant", X43I "Air intérieur", X43E "Aspects généraux", X43F "Olfactométrie", X43M "Météorologie")
- de préparer les positions qui seront défendues par les représentants français aux réunions annuelles du Comité Technique CEN TC 264, et des sous-comités du Comité Technique ISO TC 146
- de définir et d'approuver les programmes proposés pour l'année suivante par chaque commission lors d'une réunion en décembre.

En 2005, la Commission X43A s'est réunie le 18 mai et le 30 novembre. Les décisions de la X43A concernant les travaux suivis par le LCSQA sont reprises ci-après dans les paragraphes relatifs à chaque groupe de travail.

Commission "Atmosphères ambiantes" (X43D)

La commission X43D est en charge de travaux concernant plus spécifiquement le dispositif français de surveillance de la qualité de l'air. La Commission X 43D est chargée :

- d'examiner les projets de normes européennes (du CEN/TC 264) et internationales (de l'ISO/TC 146/SC 3 "Atmosphères ambiantes"), et de donner la position de la France vis-à-vis des différents documents
- d'élaborer des normes françaises, par exemple dans le cas de domaines non couverts par la réglementation européenne ou internationale, au sein de sous-groupes de travail
- de désigner des experts français mandatés pour participer aux groupes de travail européens
- de réexaminer les normes françaises ayant 5 ans ou plus et de décider soit de confirmer l'application des textes en l'état, soit de les réviser, soit de les annuler lorsque la méthode ou le matériel décrit sont obsolètes ou lorsque le champ d'application est couvert par une norme européenne.

En 2005, la Commission X43D a notamment examiné le texte préparé par un groupe de travail mis en place par la Commission européenne et piloté par le Joint Research Centre (ISPRA – Italie) : guide "Demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods".

Par ailleurs, plusieurs sujets font l'objet de groupes de travail ad-hoc :

Groupe ad-hoc "Chaîne d'étalonnage"

Membres : AIRCOM, AIRFOBEP, AIR-PL, ASPA, COPARLY, EMD, INERIS, LNE et ORAMIP.

Le groupe ad-hoc a été réactivé en 2003 suite à la finalisation de la mise en place de la chaîne nationale d'étalonnage. Le premier texte préparé par le groupe de travail, la norme XP X 43-056 "Air ambiant -Métrologie appliquée au mesurage des polluants atmosphériques gazeux – Raccordement des résultats de mesurage aux étalons" a été publié en avril 2005. En 2005 le groupe de travail a poursuivi la mise en conformité avec l'actualité CEN des 3 normes expérimentales XPX 43-053, 54 et 55, qui en fait ont été réunies après nettoyage en une seule norme NFX 43-055-2 "Air ambiant – Métrologie appliquée au mesurage des polluants atmosphériques gazeux – Prescriptions générales de mise en œuvre et d'utilisation des gaz d'étalonnage" qui sera une norme homologuée. Le document sera soumis à l'enquête probatoire dans le courant 2006.

GT ad hoc "Détermination des concentrations en pesticides"

Membres : ADEME, AIRCOM, AIR-PL, ATMO-CA, ATMO-PC, EMD, IANESCO, INERIS, LIGAIR, LNE, ORAMIP et µPollTech.

Deux projets de normes prXPX 43-058 et –059 sur les prélèvements et l'analyse des pesticides dans l'air ambiant ont été élaborés en parallèle. Ces deux documents seront soumis à l'enquête probatoire dans le courant 2006.

GT ad hoc "Détermination des retombées sèches"

Membres : AIR-LR, ALGADE, EMD, OMYA, ORAMIP et UNICEM. Des professionnels du secteur industriel ont été associés à ces travaux.

Ce GT a préparé une révision de la norme X 43-007 sur la détermination des retombées sèches ; le document est pratiquement terminé mais a été mis en attente afin de réaliser des essais comparatifs sur site. Le projet de norme devrait être finalisé en 2006.

Commission française "aspects généraux" (X43E)

Les missions transversales Commission X 43E l'amènent à traiter des sujets applicables à la fois au domaine de la qualité de l'air ambiant et au domaine des émissions de sources fixes.

Les documents qui ont plus particulièrement été examinés en 2005, dans le domaine de l'air ambiant, sont les suivants :

- le projet de norme ISO/CD 20988 " Qualité de l'air – Guide pour estimer l'incertitude de mesure" élaboré par l'ISO/TC 146/SC 4/GT 2 pour lequel de nombreux commentaires ont été proposés. La France, en raison du manque de clarté du texte et d'insuffisances et craignant en outre les incompatibilités avec d'autres normes européennes existantes a voté négativement (le vote parallèle avec le CEN fait potentiellement de ce texte un texte qui s'impose en Europe). Le groupe ISO auquel participe l'INERIS, réuni en juin à Munich, a pris en compte ces commentaires et le texte a donné lieu à des amendements substantiels et positifs ainsi que de nombreux exemples traités. Ce texte peut être très utile pour savoir comment manier les différentes informations caractérisant une méthode.
- la norme ISO 9169 "Qualité de l'air - Définition et détermination de caractéristiques de fonctionnement d'un système automatique de mesure dans des conditions d'essai spécifiées". Cette norme devrait être ultérieurement reprise par le CEN.
- un document de travail rédigé par la France relatif aux termes et définitions des termes à utiliser dans les textes en cours d'élaboration au CEN/TC 264/GT 22 "Certification" en vue d'une harmonisation.

1.2 TRAVAUX EUROPEENS CEN TC 264

CEN TC 264 / WG 12 – méthodes normalisées NO_x, SO₂, O₃ et CO

Le GT 12 a finalisé son travail et a conduit à la publication des 4 normes suivantes en juillet 2005 :

- NF EN 14211 « Qualité de l'air ambiant - Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en dioxyde d'azote et monoxyde d'azote par chimiluminescence"
- NF EN 14212 « Qualité de l'air ambiant - Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en dioxyde de soufre par fluorescence UV"
- NF EN 14625 « Qualité de l'air ambiant - Méthode normalisée de mesurage de la concentration d'ozone par photométrie UV"
- NF EN 14626 « Qualité de l'air ambiant - Méthode normalisée de mesurage de la concentration en monoxyde de carbone par la méthode à rayonnement infrarouge non dispersif".

A la suite d'identification d'erreurs, un corrigendum de quatre documents particuliers mentionnant toutes les corrections a été réalisé et a été envoyé au VDI/DIN en février 2006.

Suite à la parution de ces normes, un travail de synthèse sur les mesures que doivent prendre les réseaux de surveillance de la qualité de l'air pour se mettre en conformité avec les nouvelles prescriptions avait été présenté lors du séminaire technique du 13 octobre 2005 : "conséquences technico-économique des normes CEN issues des travaux du GT12 pour les AASQA et la politique de la qualité de l'air" [56].

Par ailleurs, les normes élaborées par le groupe de travail intègrent les procédures pour la réalisation des essais d'approbation de type visant à déterminer les caractéristiques de performance d'un analyseur, ainsi que les critères de performance à respecter.

Le règlement de certification de la marque NF instrumentation pour l'environnement doit donc désormais intégrer ces prescriptions.

CEN TC 264 / WG 13 - mesurage de la concentration en benzène

Suite au vote final de décembre 2004, le travail de ce groupe s'est concrétisé par la parution des cinq parties de la norme :

- NF EN 14662-1 "Qualité de l'air ambiant * Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en benzène * Partie 1 : Echantillonnage par pompage suivi d'une désorption thermique et d'une méthode chromatographie en phase gazeuse"
- NF EN 14662-2 "Qualité de l'air ambiant * Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en benzène * Partie 2 : Echantillonnage par pompage suivi d'une désorption au solvant et d'une chromatographie en phase gazeuse"
- NF EN 14662-3 "Qualité de l'air ambiant * Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en benzène * Partie 3 : Echantillonnage par pompage automatique avec analyse chromatographique en phase gazeuse sur site"
- NF EN 14662-4 "Qualité de l'air ambiant * Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en benzène * Partie 4 : Echantillonnage par diffusion suivi d'une désorption thermique et d'une chromatographie en phase gazeuse"
- NF EN 14662-5 "Qualité de l'air ambiant * Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en benzène * Partie 5 : Prélèvement par diffusion suivi d'une désorption au solvant et d'une chromatographie en phase gazeuse".

Le LCPP et l'INERIS ont corrigé les nombreuses erreurs de traductions françaises en novembre et décembre 2005.

CEN TC 264 / WG 15 – mesurages des MP 10 et MP 2.5

Le projet de norme prEN 14907 concernant la mesure des PM 2.5 a été soumis au vote formel en 2005. La France a émis un vote positif. Le GT a finalisé en mars 2006 le rapport d'essais sur les quelques points résiduels essentiellement éditoriaux.

L'étape suivante portera sur la révision de la norme EN 12341 (mesure des PM 10 à l'aide d'une méthode de référence –gravimétrie), sur la base des développements menés depuis sa publication. Cette révision se fera de concert avec la révision de la toute récente norme EN 14907 pour laquelle des travaux récents montrent un problème de divergence entre les deux méthodes de référence proposées dans le texte: les deux appareils choisis comme références (LVS3 et HVS-DA80) ne sont pas équivalents entre-eux selon les principes énoncés dans la norme (écart moyen - pente de régression - est différent selon les villes, entre 0,9 et 1,25). De nouveaux essais PM 10 et PM 2.5 seront réalisés, mais dans deux villes seulement au lieu de neuf. Les appareils automatiques ne seront pas présents mais le TEOM/FDMS pourrait cependant faire partie des essais. Un appel d'offre va être réalisé selon la nouvelle procédure "call for tender".

CEN/TC 264/GT18 – Appareils à long trajet optique

Le GT18 a organisé deux réunions en 2005, en juillet et en décembre. Les travaux du groupe ont abouti à la finalisation du premier projet de norme relative à la mesure à l'air ambiant de polluants gazeux atmosphériques par spectroscopie infrarouge de type FTIR (cf document CEN/TC 264/GT18 N71). Par ailleurs, la rédaction de la norme DOAS vient d'être notifiée au niveau européen et une première réunion CEN a eu lieu les 6 et 7 décembre 2005 en France. L'élaboration de cette norme devrait être fondée sur une structure identique à celle adoptée par exemple par le GT12 et ne sera pas une traduction de la norme VDI-DIN jugée trop scientifique et non applicable en tant que norme européenne.

CEN TC 264 / WG 21 - Méthode de mesurage de B(a)P dans l'air ambiant

Le programme expérimental du groupe a pris fin en septembre 2005 lorsque la France a finalisé sa campagne d'inter comparaison. En effet, 6 campagnes terrain ont eu lieu depuis le deuxième semestre 2004 dans 6 pays différents et durant 20 jours par pays.

Deux types d'appareils ont été mis en parallèle : deux appareils Andersen PM10 et un appareil Partisol Spéciation. Quatre canaux fonctionnaient dans ce dernier, deux avec un "scrubber" à ozone (filtre à ozone) et deux autres sans. Les résultats obtenus lors de ces six campagnes ont été discutés lors de la réunion du groupe des 19 et 20 janvier 2006 à Bruxelles.

En ce qui concerne les dépôts, les pays qui seront amenés à réaliser ce projet devront intégrer le groupe 21. Les candidatures seront ouvertes à toute l'Europe et bien entendu aux nouveaux pays membres.

CEN/TC 264/GT 22 – Schéma de certification

Le groupe de travail a pour objectif de définir les exigences minimales requises pour harmoniser les pratiques européennes sur la certification des analyseurs mises en œuvre pour la mesure de la qualité de l'air ambiant et des émissions de sources fixes. Le document produit par le groupe de travail est une norme européenne imposant des exigences en terme d'accréditation tant pour l'instance de certification (EN 45011) que pour le laboratoire réalisant les essais (EN 17025) et l'expert en charge de l'audit du constructeur (EN 45012). Ceci devrait permettre une reconnaissance mutuelle aisée entre les organismes européens.

Le travail du groupe conduira à la rédaction d'une norme prEN 15267 en quatre parties :

- partie 1 : Aspects généraux ; il est prévu de soumettre cette partie à l'enquête CEN d'ici le mois de mars 2006
- partie 2 : Exigences minimales pour l'assurance-qualité de l'appareil, l'évaluation initiale et la surveillance en continu
- partie 3 : Spécifications de performance et procédures d'essais pour les systèmes de mesure automatiques destinés aux émissions de sources fixes. Cette partie a été soumise à enquête CEN.
- partie 4 : Spécifications de performance et procédures d'essais pour les systèmes de mesure automatiques destinés à la mesure de la qualité de l'air ambiant.

Par ailleurs, un document de travail a été élaboré par la France en vue de statuer sur les termes et définitions à utiliser dans les textes du GT 22 et du GT19.

CEN TC 264 / WG 25 - Méthode de mesurage du mercure dans l'air ambiant

Après une première réunion à Bruxelles début 2005, le groupe de travail s'est réuni à Rome en octobre 2005 pour définir le contenu d'un programme de travail prévisionnel visant la comparaison des méthodes de mesures automatiques du mercure gazeux total, et de la mesure du mercure dans les précipitations via différents types de jauges (retombées totales, humides et jauges Bergerhoff).

L'objectif de ce programme est de valider les méthodes mises en œuvre de façon à s'assurer de la représentativité, de la comparabilité, de la précision et de la justesse des mesures réalisées par les états membres. Le document a été rédigé, validé par les membres du GT, et envoyé pour avis à la commission européenne. Le retour est attendu en début 2006.

1.3 ASSOCIATION DES LABORATOIRES DE REFERENCE AQUILA

AQUILA regroupe les laboratoires européens de référence dans le domaine de la qualité de l'air et a été créée à l'instigation du JRC à Ispra. AQUILA 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. On retrouve dans les membres, outre l'INERIS, le LNE et l'EMD, des laboratoires comme le NERI, IVL, RIVM, NPL, AEA, LUA etc... auxquels il convient de rajouter les organismes des nouveaux pays membres (une quarantaine de personnes présentes aux réunions en 2005).

AQUILA a notamment pour objectifs de :

- fournir des avis d'expert en matière de stratégie de mesure
- promouvoir l'harmonisation des modalités de mesure en Europe
- coordonner les activités QA/QC et validation de mesure
- s'impliquer dans la normalisation
- développer une R et D en commun
- organiser des formations, workshops, etc.
- favoriser les échanges entre la Commission et les réseaux de mesure (plans national et régional).

Dans cette instance, le LCSQA a déjà exposé les travaux concernant l'assurance qualité des mesures (chaîne d'étalonnage, intercomparaisons, etc.), la certification NF Instrumentation pour l'Environnement, et les résultats de la campagne d'intercomparaison des systèmes de mesure de particules en vue de montrer leur équivalence avec la méthode de référence (Campagne de Bobigny). Le compte-rendu de la réunion du 16 au 18 Novembre reflète l'ensemble des travaux du groupe pendant l'année 2005. Il convient de retenir, tout particulièrement, les points évoqués suivants :

Révision des Directives "qualité de l'air"

Un point d'informations a été réalisé par la Commission Européenne, notamment sur le projet de révision des directives. La thématique stratégique CAFE met l'accent sur l'évaluation de l'impact, en ciblant spécifiquement sur les PM_{2.5} (agent « nocif » principal) et O₃ (paramètre d'influence majeure sur la morbidité). La proposition de révision des Directives se veut un document destiné à « éliminer » les contradictions des documents originaux sachant que la 4^{ème} Directive fille n'est pas intégrée pour le moment car elle est en phase de transposition dans les Etats Membres.

Accréditations des Laboratoires Nationaux de Référence

La réunion AQUILA de novembre 2005 a été l'occasion de présenter différents retours d'expériences, en matière d'accréditation des Laboratoires de référence dans les états membres : expérience britannique du NPL, expérience allemande du LUA-NRW, expérience française du LNE, évolution du référentiel ISO 17025 (JRC).

EIL "QAP-PM10" sous la responsabilité d'ERLAP

La démonstration de l'équivalence du préleveur séquentiel LVS LECKEL devrait être faite pour fin janvier 2006. Le traitement des résultats actuels montre déjà l'équivalence de l'appareil. La France a aidé le JRC à cette occasion en lui offrant une opportunité de prélèvements sur le site de Marseille (dans le cadre de tests de démonstration de l'équivalence du TEOM-FDMS et de la MP101M-RST). Une fois l'équivalence démontrée, la phase pilote sera lancée en Espagne et au Portugal (Février/Mars). La France sera vraisemblablement contactée pour mettre à disposition un site afin de compléter l'expérience du JRC.

Intercomparaison Ozone – CCQM P28 (BIPM)

Cet EIL consiste en une comparaison de photomètres de référence des candidats avec celui du BIPM (appareil NIST). Cet EIL concernant des laboratoires nationaux de métrologie (LCSQA-LNE pour la France) montre des résultats tout à fait satisfaisants.

Apport d'AQUILA sur le marquage des données fournies à l'ETC (AEAT)

Une description d'AIRBASE et de ses différentes fonctionnalités est faite. La DG ENV rappelle son intérêt envers cet outil qui à priori est très utilisé par Bruxelles. Le problème de la qualité des données (donc de leur validation au niveau de l'Etat Membre) est donc soulevé. AIRBASE a aussi ses propres critères de contrôle de la qualité des données à la réception. Compte tenu de ces critères, l'ETC / EEA avait contacté les Etats Membres afin de clarifier certains "points".

2. MISSIONS DIVERSES ET TRAVAUX DE SYNTHÈSE ET D'EXPERTISE AU SEIN DES INSTANCES EUROPEENNES

2.1 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
- d'assurer des transferts de compétences sur des sujets ciblés
- de rédiger des notes de synthèses
- de réaliser des actions ponctuelles d'expertise
- de mener des travaux de veille scientifique ou technologique...

Dans ce contexte, cette thématique plus générale 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, en particulier à partir du site Web.

2.2 REDACTION DE SYNTHÈSES [57]

L'objectif de ces notes de synthèse est de mettre à disposition des AASQA des résultats de travaux existants (Etat de l'art, veille scientifique ou travaux de l'INERIS menés en dehors du LCSQA) sur des thèmes d'intérêt pour le dispositif de surveillance.

A ce titre, les travaux 2005 ont essentiellement été consacrés à la thématique de la qualité de l'air intérieur.

En effet, l'amélioration de la connaissance des expositions dans les environnements intérieurs constitue l'une des huit actions prioritaires du Plan National Santé Environnement publié en juin 2004, ainsi, cette thématique est désormais considérée comme incontournable dans les champs de la santé environnementale et de la surveillance de la qualité de l'air.

Il a donc été jugé utile de réaliser un travail approfondi de recensement des actions diverses qui se développent dans ce domaine, avec comme principaux objectifs :

- de rassembler dans un unique document un inventaire des travaux français de recherche et d'évaluation conduits en 2005, et un bilan des actions de normalisation, de réglementation et plus généralement de gestion menées simultanément en France
- de faire la synthèse des travaux internationaux développés en 2005, aussi bien en termes de recherche, que d'évaluation et de gestion, et d'en extraire les éléments nouveaux.

Les travaux et les avancées des connaissances dans le domaine de la qualité de l'air intérieur ont été très significatifs, tant en France qu'au niveau international.

Travaux au niveau français

S'agissant de la France, la synthèse réalisée a permis de répertorier les différentes actions en cours, et de présenter leur état d'avancement et les résultats attendus ou déjà obtenus :

- l'Observatoire de la qualité de l'Air Intérieur : En 2005, la campagne nationale "Logements" de l'Observatoire de la qualité de l'air intérieur (OQAI) s'est poursuivie. Entre 550 et 600 logements auront été investigués, fin 2005. Un travail de validation des données (vérification

et agrégation des données brutes) est en cours et les résultats sont attendus dans le courant du 1^{er} semestre 2006.

- le programme Habit'Air Nord-Pas de Calais
- les études conduites par les AASQA : Un certain nombre d'études ciblées ont été réalisées par les AASQA, en 2005, dans des écoles : campagnes de mesures d'envergures différentes et concernant les COV et les aldéhydes, les enceintes ferroviaires souterraines (étude de la qualité de l'air dans le métro toulousain).
- l'Observatoire régional de Santé d'Ile-de-France : (faisabilité d'une étude épidémiologique liée à la qualité de l'air intérieur)
- les travaux coordonnés par l'AFSSET : Un certain nombre d'expertises collectives conduites par l'AFSSET devraient aboutir prochainement à des résultats importants comme l'élaboration des valeurs guides dédiées à l'air intérieur, la proposition d'un protocole de détermination des émissions de COV par les matériaux, et la réponse à une saisine sur la qualité de l'air dans les parkings couverts.
- des travaux de développement sur les procédés d'épuration de l'air intérieur menés par des équipes de recherches
- les actions des pouvoirs publics (DGS, CSHPF)
- les actions de normalisation
- les publications.

Un focus particulier sur trois thématiques d'intérêt a également été réalisé, pour ce qui concerne le formaldéhyde, les émissions dans l'environnement intérieur liées aux produits de consommation courante (COV émis par les désodorisants, insecticides, etc.).

Travaux au niveau international

Pour ce qui concerne les travaux menés à l'échelle européenne et internationale, il ressort de la veille scientifique menée par le réseau RSEIN (Recherche Santé Environnement Intérieur), un nombre toujours croissant de publications. Les éléments marquants des travaux analysés par le réseau RSEIN en 2005 ont été rassemblés, ainsi que les apports majeurs du congrès international INDOOR AIR qui s'est tenu à Pékin du 4 au 9 septembre 2005 et qui représente avec Healthy Buildings l'une des principales conférences internationales relatives à la qualité de l'air intérieur.

Par ailleurs, depuis plusieurs années, les travaux menés par des groupes d'experts au sein de projets financés par la Commission Européenne sont particulièrement nombreux et riches dans le domaine de la qualité de l'air intérieur.

Les résumés des travaux des projets ayant abouti en 2005 sont présentés dans la synthèse réalisée : projets INDEX (valeurs guides pour la qualité de l'air intérieur), COSI (émissions de matériaux et des produits), HEXPOC (détermination des expositions humaines intégrées), EXPOLIS (exposition des citadins au CO).

Quelques travaux américains et canadiens parmi les plus marquants ont enfin été rapportés.

3. TRAVAUX D'INFORMATIQUE ET D'INSTRUMENTATION [58]

3.1 INTRODUCTION

Les travaux d'informatique au sein du LCSQA concernent 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
- la communication entre les stations et les postes centraux.

Elle met en jeu la réalisation de tests, des recettes de logiciels, l'utilisation de bancs de tests sur les stations d'acquisition de données. Cette activité a pour objectif :

- de répondre aux besoins des associations agréées de surveillance de la qualité de l'air 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
- de suivre les travaux réalisés par les constructeurs de matériels informatiques.

3.2 TRAVAUX D'ASSISTANCE AUX DIFFERENTS ACTEURS

Support Technique aux AASQA

En 2005, le LCSQA a traité 17 demandes provenant des associations agréées de surveillance de la qualité de l'air. Ces demandes étaient soit des déclarations de dysfonctionnements rencontrés (recalages horaires de stations d'acquisition Centralp, configurations de stations d'acquisition, problèmes de communication entre analyseurs et stations d'acquisition), soit des demandes d'informations sur la configuration et l'utilisation du matériel (convertisseur de protocole des analyseurs BTEX).

Accompagnement lors du déploiement du LCV3.1

Afin de mieux accompagner le déploiement du langage de commande V3.1, et à la demande des AASQA concernées, le LCSQA est intervenu à 4 reprises pour réaliser des tests sur site.

Ces tests se sont déroulés en partenariat avec les AASQA et les constructeurs de postes centraux et de stations d'acquisition. Les interventions suivantes ont eu lieu :

- AIRPARIF
- ATMOSF'AIR DIJON
- ASPA
- AIRPARIF.

A l'issue de ces interventions, le LCSQA a rédigé un rapport reprenant l'ensemble des points relevés. A chaque point relevé, un état était associé précisant l'avis du constructeur ainsi que l'état d'avancement si la correction était envisagée. De plus, dans ce rapport, était présent un chapitre décrivant les éléments nécessitant a priori des discussions avant de spécifier des corrections.

Ce rapport n'avait pas pour objectif d'être un état des lieux complet sur la mise en place du langage de commande V3.1 mais uniquement un descriptif des résultats obtenus sur les sites des AASQA qui ont fait appel au LCSQA.

Ces interventions seront complétées, au minimum, par une intervention durant le 1er trimestre 2006 au sein d'une AASQA mettant en œuvre un poste Central Polair et une station d'acquisition Argopol.

Etude sur l'utilisation du protocole IP

Dans le cadre d'études Recherche et Développement lancées par l'ADEME, les sociétés CEGELEC et ISEO ont chacune réalisé un prototype mettant en œuvre le protocole de communication IP pour gérer les dialogues entre une station d'acquisition et un poste central utilisés dans le cadre de la surveillance de la qualité de l'air. Le cahier des charges de ces études précisait l'emploi du protocole HTTP pour la gestion des échanges de données entre les systèmes d'informations, ces échanges devant continuer à respecter les règles décrites dans le manuel "Langage de commande des stations d'acquisition utilisées dans la surveillance de la qualité de l'air" en version 3.1.

Le travail du LCSQA a consisté à réaliser une étude comparative des deux solutions techniques élaborées dans le cadre de ces études R&D afin de proposer, fin 2005, une solution de convergence sous la forme du document " Spécifications fonctionnelles de l'utilisation IP pour la communication entre Poste Central et station d'acquisition ".

A partir de ce document, l'ADEME demandera aux constructeurs en début d'année 2006 de réaliser un devis concernant l'implémentation de ces spécifications. La réalisation de ces développements devrait être effectuée durant le 1er semestre 2006 par les constructeurs. Le rôle du LCSQA prévu dans le cadre du programme 2006 "Travaux d'Instrumentation et d'Informatique" sera de valider ces développements.

3.3 SUIVI DES CONSTRUCTEURS

Gestion de défauts numériques

Durant les interventions réalisées chez certaines AASQA, des dysfonctionnements concernant la gestion des défauts numériques sont apparus, en particulier sur un analyseur utilisant un protocole numérique propriétaire (Megatec...) fonctionnant entre un poste central XR et une station FDE. L'intervention du LCSQA a permis d'apporter une solution avec la prise en charge par la société FDE de la gestion des décalages au niveau des défauts numériques générés par le poste central XR.

Langage de Commande V.3.1

La fonctionnalité "Transfert d'un fichier compressé à partir du poste central" du LCV3.1 a nécessité, pour valider la compatibilité entre un poste central XR et une station d'acquisition FDE, une étude de la part du LCSQA afin de définir précisément l'origine du dysfonctionnement. En effet, durant l'intervention sur le site d'Airparif, l'envoi d'un fichier compressé par le poste central XR n'était pas correctement intégré par la station FDE.

3.4 TRAVAUX DE TESTS

Station d'acquisition SAM-SK

Les travaux d'évaluation de la nouvelle station d'acquisition ont été menés durant l'année 2005 et ont consisté en :

- installation de la station d'acquisition pour la rendre opérationnelle sur le banc de test de l'INERIS (cablage des entrées et des sorties TOR, mise en place de la liaison RS232 avec les simulateurs d'analyseur)
- détermination des tests à réaliser
- début de la réalisation des tests - Septembre 2005
- fin de l'évaluation de la station d'acquisition SAM-SK - Décembre 2005

Cette station d'acquisition est globalement conforme vis à vis des spécifications du document "Langage de commande V3.1 des stations d'acquisition de la surveillance de la qualité de l'air". En effet, la majorité des fonctionnalités répond aux exigences attendues; des dysfonctionnements empêchent la validation complète.

Logiciel de maintenance

Les constructeurs de postes centraux, les sociétés ISEO et CEGELEC, ont porté les spécifications techniques du langage de commande version 3.1 au niveau de leurs logiciels de maintenance. Ces développements ont été réalisés et recettés par les constructeurs, à la fin de l'année 2005. Les logiciels de maintenance seront ensuite transmis au LCSQA. Les travaux d'évaluation de ces logiciels prévus dans le cadre de ce programme se dérouleront durant l'année 2006.

4. SITE WEB [59]

Le site Web du LCSQA a pour objectifs :

- d'offrir aux AASQA un accès plus facile et rapide à l'ensemble des travaux réalisés par le LCSQA
- de donner à toutes les équipes du LCSQA un outil de diffusion de l'information.

Les travaux destinés à l'administration et à la mise à jour du site ont été menés tout au long de l'exercice :

- pilotage LCSQA : présentation de différents documents nécessaires à la préparation des Comités de Programmation Technique
- séminaires techniques : mise à disposition des programmes et des présentations "Elaboration de cartographies" et "Analyseurs Automatiques de gaz"
- rapports d'études et documents de synthèse : mise en ligne de l'ensemble des rapports d'étude du LCSQA de l'année 2004, et des documents "Rapport d'activité 2004 du LCSQA" et " Synthèse des travaux 2004 du LCSQA"
- activités : création d'une nouvelle rubrique "PM DoE Club/Club européen sur l'équivalence PM".

Par ailleurs, un nouvel outil a été mis en ligne sur le site pour permettre le partage et le suivi de documents entre différentes personnes identifiées et faisant partie d'un même groupe. Il a été développé pour répondre aux besoins du Comité de Programmation Technique du LCSQA.

Le site Web est ouvert depuis 4 ans. Depuis son ouverture, environ 50 000 connexions ont eu lieu.

5. REFERENCES

[53] **Réglementation et Normalisation** Rapport LCSQA / **EMD** novembre 2005

[54] **Réglementation et Normalisation** Rapport LCSQA / **INERIS** novembre 2005

[55] **Réglementation et Normalisation** Rapport LCSQA / **LNE** novembre 2005

[56] **Conséquences technico-économique des normes CEN issues des travaux du GT12 pour les AASQA et la politique de la qualité de l'air** , INERIS 2005, Yves GODET

[57] **Qualité de l'air intérieur : Quoi de neuf en 2005** rapport LCSQA/INERIS, novembre 2005, DRC/ERSA-05-65032-CMa-241, Corinne MANDIN

[58] **Travaux d'instrumentation pour les réseaux de mesure de la qualité de l'air.** rapport LCSQA/INERIS, novembre 2005, DRC/2IEN-05-65027-05.0075, Olivier SAINT-JEAN

[59] **Maintenance du site Web dédié aux travaux du LCSQA** rapport LCSQA/INERIS, novembre 2005, DRC/2IEN-05-65037-OSj/EC-04.0076, Olivier SAINT JEAN.