

Échantillonneurs passifs pour le dioxyde d'azote

Passive Samplers For Nitrogen Dioxide

ADEME



Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie
Direction de l'Air et des Transports
Département Air
27, rue Louis-Vicat - 75015 Paris
Tél. : 01 47 65 20 00 - Fax : 01 47 65 20 35



Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite selon le Code de la propriété intellectuelle (art. L 122-4) et constitue une contrefaçon réprimée par le Code pénal. Seules sont autorisées (art. 122-5) les copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, ainsi que les analyses et courtes citations justifiées par le caractère critique, pédagogique ou d'information de l'œuvre à laquelle elles sont incorporées, sous réserve, toutefois, du respect des dispositions des articles L 122-10 à L 122-12 du même Code, relatives à la reproduction par reprographie.

Guide rédigé par le groupe de travail des AASQA
Contact : afromage@air-lr.asso.fr

Manual compiled by the AASQA working group
Contact: afromage@air-lr.asso.fr



La réglementation et la normalisation européenne « Qualité de l'Air » font actuellement l'objet d'une profonde remise à niveau. Depuis la directive cadre de 1996, trois directives européennes ont été successivement publiées. De nombreux groupes de travail œuvrent à l'élaboration de référentiels techniques pour la mesure de la qualité de l'air. Ces nouveaux textes réglementaires autorisent l'usage non seulement de méthodes de mesures automatiques classiques mais également de techniques dites « d'estimation objective » si les niveaux mesurés sont inférieurs à un seuil d'évaluation déterminé.

Dans ce nouveau contexte de diversification des techniques de mesures recommandées par les directives, les préleveurs diffusifs (encore appelés tubes passifs) trouvent naturellement leur place. Cette technique, jadis restreinte à des applications spécifiques en air intérieur et en ambiances de travail, a fait l'objet de divers développements lui permettant désormais d'être mise en œuvre en air extérieur.

Par ailleurs, le coût des mesures par analyseurs automatiques étant souvent prohibitif, l'émergence de méthodes d'évaluation de la qualité de l'air plus simples, moins coûteuses, polyvalentes et relativement fiables est indispensable pour que les associations agréées de surveillance de la qualité de l'air (AASQA) puissent continuer à remplir adéquatement leurs missions de surveillance et d'étude (évaluation extensive de la qualité de l'air, études d'implantation de stations, suivi d'exposition de populations, études d'impact...).

Les mesures par tubes passifs sont de plus en plus pratiquées dans notre pays par les AASQA, en complément de la surveillance en continu par analyseurs classiques. Ainsi par exemple, en 2001, les campagnes de mesures en air ambiant extérieur par tubes passifs ont concerné au total environ 50 zones et plus de 1 000 sites de mesure différents (contre seulement quelques dizaines il y a trois ans). Ces instruments sont également utilisés lors des campagnes d'évaluation de la qualité de l'air intérieur (cf. les travaux de l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur de création récente).

En complément des textes normatifs européens en préparation [35], ce document, qui capitalise le savoir faire français dans ce domaine, répond à une réelle attente des acteurs de la surveillance en matière de recommandations techniques et de guide de bonnes pratiques.

En accord avec la fédération ATMO, ce guide méthodologique est édité dans la collection des publications diffusées par l'ADEME dans le cadre de sa mission de coordination technique de la surveillance de la qualité de l'air.

Alain Morcheoine
Directeur de l'Air et des Transports de l'ADEME



European “Air Quality” regulation and standardisation are presently undergoing extensive modernisation. Since the framework directive of 1996, three European directives have been published in succession. Numerous task forces are working out technical benchmarks for measuring air quality. These new regulatory texts authorise the use not only of traditional automatic measuring methods but also techniques known as “objective estimation” if the levels measured are under a determined evaluation threshold.

In this new situation of diversifying measuring techniques recommended by the directives the diffusive samplers (still called passive tubes) naturally have a place. Once limited to specific applications for inside air and working environments, this technique has been developed so as to enable it to now be used for outside ambient air.

Moreover with the costs of measurement by automatic monitors often being prohibitive, the emergence of simpler, less costly, polyvalent and relatively reliable ways of evaluating air quality is vital so that registered associations for monitoring air quality (AASQA) may continue to adequately fulfil their monitoring and research jobs (extensive assessment of air quality, the study of station installation, the follow up of population exposure and impact studies).

Measurements by passive tubes are increasingly used in our country by the AASQA in addition to the continuous monitoring by traditional monitors. For example in 2001 outside ambient air measurement campaigns by passive tubes included a total of about 50 areas and more than 1,000 different monitoring sites (as opposed to only a few dozen three years ago). These same instruments are also used for indoor air quality assessment campaigns (cf. the work carried out by the recently created Observatoire de la Qualité de l’Air Intérieur - Observatory of Indoor Air Quality).

In addition to the standard European texts being prepared [35], this document, which capitalises on French expertise in this field, meets the needs of various specialists concerning recommendation techniques and good practices guides.

In agreement with the ATMO Federation, this methodological manual is being published in the collection of publications distributed by ADEME within the framework of its nation-wide technological co-ordination assignment of air quality monitoring.

Alain Morcheoine
Manager of ADEME’s Air and Transportation sector



Lors des Journées ATMO de Caen (1998), il a semblé essentiel aux AASQA d'harmoniser l'utilisation des échantillonneurs passifs, dont l'usage se répandait rapidement. Un groupe de travail des AASQA (Associations Agréées pour la Surveillance de la Qualité de l'Air), animé par Air Languedoc-Roussillon, fut constitué en janvier 1999 et se donna comme priorité la rédaction d'un manuel consacré aux échantillonneurs passifs pour le dioxyde d'azote. Une dizaine d'AASQA a participé activement aux travaux du groupe de travail et l'ensemble des AASQA était invité à participer à l'élaboration du guide. L'ADEME, l'École des Mines de Douai (EMD) - dans le cadre du LCSQA, Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air - et ERLAP (European Reference Laboratory for Air Pollution) ont également collaboré à la naissance de ce document.

La présente version du guide a été validée lors de la réunion du 5 mars 2002 ; elle sera complétée ultérieurement en fonction de l'avancement des connaissances des AASQA. Il s'agit d'un guide pratique, à destination des AASQA, appelé à être suivi de guides consacrés à d'autres polluants.

Ont particulièrement contribué à la rédaction de ce guide les personnes suivantes :

Michel Bobbia (Air Normand), Anne Fromage-Mariette (Air Languedoc-Roussillon), Jean-Luc Houdret (École des Mines de Douai), Sébastien Le Meur (Air Normand), Hervé Plaisance (École des Mines de Douai), Pierre-Yves Robic (Atmo Picardie), Chris Roth (Airparif).

Ont également participé aux réunions du groupe de travail des ingénieurs des organismes suivants :

ADEME, Airbreizh, Airlor, Airmaraix, Airparif, Air Pays-de-la-Loire, Arpam, Ascoparg, Aspa, Asqab, Atmo Auvergne, Atmo Champagne-Ardenne, Atmos'air Bourgogne, Coparly, Qualit'air.



At the ATMO days in Caen, France (1998), it seemed essential to the AASQA (Associations Agréées pour la Surveillance de la Qualité de l'Air, *Authorised Associations for Monitoring Air Quality*) to harmonise the use of passive samplers, the use of which was spreading rapidly. A working group chaired by Air Languedoc-Roussillon, was formed in January, 1999 and set for itself the priority of writing a manual devoted to the passive samplers of nitrogen dioxide. Some dozen AASQAs actively participated in the work of the working group and all the AASQAs were invited to participate in developing the manual. ADEME, the École des Mines de Douai (Douai School of Mines, EMD) - within the LCSQA framework, Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air - and ERLAP (the European Reference Laboratory for Air Pollution) also participated in the writing of this document.

The present version of the manual was validated at the March 5th, 2002 meeting and will be completed later as AASQA knowledge grows. It is a practical manual for the AASQAs and should serve as an example of other guides devoted to other pollutants.

The following have made a particular contribution in the writing of this manual:

Michel Bobbia (Air Normand), Anne Fromage-Mariette (AIR Languedoc-Roussillon), Jean-Luc Houdret (École des Mines de Douai), Sébastien Le Meur (Air Normand), Hervé Plaisance (École des Mines de Douai), Pierre-Yves Robic (Atmo Picardie), Chris Roth (Airparif).

Engineers from the following bodies also took part in the working group meetings:

ADEME, Airbreizh, Airlor, Airmarais, Airparif, Air Pays de la Loire, Arpam, Ascoparg, Aspa, Asqab, Atmo Auvergne, Atmo Champagne-Ardenne, Atmos'air Bourgogne, Coparly, Qualit'air.

SOMMAIRE

PARTIE 1



Introduction	17
--------------	----

PARTIE 2



Protocoles opératoires	23
------------------------	----

2.1	Protocole analytique harmonisé pour le tube de Palmes	25
	Avant-Propos	26
2.1.1	Domaine d'application	26
2.1.2	Références normatives	26
2.1.3	Principe	27
2.1.4	Tubes à diffusion de Palmes	28
2.1.5	Réactifs	29
2.1.5.1	Réactif A d'imprégnation des grilles	29
2.1.5.2	Solutions d'analyse	30
2.1.5.2.a	Réactifs	30
2.1.5.2.b	Réactif E colorimétrique	30
2.1.6	Préparation des tubes et des supports	31
2.1.6.1	Préparation des tubes	31
2.1.6.2	Préparation des grilles	31
2.1.6.2.a	Nettoyage des supports	31
2.1.6.2.b	Imprégnation des supports régénérés	32
2.1.7	Réactifs d'étalonnage du spectrophotomètre	33
2.1.7.1	Solution F mère d'étalonnage à 1,504 g.l ⁻¹ de nitrite de sodium	33
2.1.7.2	Gamme de solutions d'étalonnage : F, G, H, I, J, K, L, M	33
2.1.7.3	Solution N d'étalonnage à 150,4 mg.l ⁻¹ de nitrite de sodium	34
2.1.8	Étalonnage	34
2.1.8.1	Généralités	34
2.1.8.2	Étalonnage du spectrophotomètre	35
2.1.8.2.a	Détermination de la longueur d'onde optimale	35
2.1.8.2.b	Courbe d'étalonnage du spectrophotomètre	36
2.1.8.3	Efficacité de désorption d'ajouts dosés de nitrite de sodium	38
2.1.8.4	Efficacité de désorption de NO ₂ titré échantillonné in vitro	39
2.1.9	Mesure de la masse de NO ₂ échantillonnée	40

CONTENTS

Introduction	17
--------------	----



PART 1

Operating protocols	23
---------------------	----



PART 2

Harmonised analytical protocol for the Palmes tube	25
--	----

2.1

Foreword	26
----------	----

2.1.1 Field of application	26
----------------------------	----

2.1.2 AFNOR standard references	26
---------------------------------	----

2.1.3 The principle	27
---------------------	----

2.1.4 Diffusion Palmes tubes	28
------------------------------	----

2.1.5 Reagents	29
----------------	----

2.1.5.1 Reagent for impregnating meshes: A	29
--	----

2.1.5.2 Analytical solutions	30
------------------------------	----

2.1.5.2.a Reagents	30
--------------------	----

2.1.5.2.b Colorimetric reagent: E	30
-----------------------------------	----

2.1.6 Preparing tubes and meshes	31
----------------------------------	----

2.1.6.1 Preparing the tubes	31
-----------------------------	----

2.1.6.2 Preparing the meshes	31
------------------------------	----

2.1.6.2.a Cleaning the meshes	31
-------------------------------	----

2.1.6.2.b Impregnating regenerated meshes	32
---	----

2.1.7 Calibration reagents of the spectrophotometer	33
---	----

2.1.7.1 Mother calibration solution at 1.504 g.l^{-1} of sodium nitrite: F	33
--	----

2.1.7.2 The range of calibration solutions: F, G, H, I, J, K, L, M	33
--	----

2.1.7.3 Calibration solution at 150.4 mg.l^{-1} of sodium nitrite: N	34
--	----

2.1.8 Calibration	34
-------------------	----

2.1.8.1 General comments	34
--------------------------	----

2.1.8.2 Calibrating the spectrophotometer	35
---	----

2.1.8.2.a Determining the optimum wavelength	35
--	----

2.1.8.2.b The spectrophotometer's calibration curve	36
---	----

2.1.8.3 The desorption effectiveness of additions of known amounts of sodium nitrite solutions	38
--	----

2.1.8.4 The effectiveness of standard NO_2 desorption sampled in-vitro	39
---	----

2.1.9 Measurement of the sampled NO_2 mass	40
---	----

2.1.10	Détermination de la concentration dans l'air à partir de la masse échantillonnée	42
2.1.10.1	Méthode par étalonnage en laboratoire	42
2.1.10.2	Méthode par intercomparaison	42
2.1.10.3	Méthode par calcul : loi de Fick	43
2.1.10.3.a	Loi de Fick	43
2.1.10.3.b	Application numérique	44
2.1.10.4	Précaution à prendre pour les tubes Passam Ag	45

2.2 Protocole analytique du tube à diffusion radiale 49

Avant-propos 50

2.2.1 Détermination de la concentration en ion nitrite 50

2.2.2 Calcul de la concentration 51

2.3 Utilisation sur le terrain des tubes NO₂ 53

2.3.1 Environnement du tube NO₂ 54

2.3.1.1 Hauteur de pose 54

2.3.1.2 Type de support 54

2.3.1.3 Distance aux obstacles 55

2.3.1.4 Mode de fixation des tubes 55

2.3.1.5 Distance aux voies de circulation 56

2.3.1.6 Influence / interférences possibles 56

2.3.2 Positionnement du tube NO₂ 57

2.3.2.1 Sens de pose du tube 57

2.3.2.2 Orientation du tube 58

2.3.3 Boîtes de protection pour les tubes NO₂ 58

2.3.3.1 Abri cylindrique de type Passam 59

2.3.3.2 Abri parallélépipédique type *radiello* 63

2.3.4 Principaux résultats obtenus en chambre d'exposition pour le tube de Palmes du protocole harmonisé 63

2.3.4.1 Effet de l'humidité relative seule 64

2.3.4.2 Effet de la température seule 64

2.3.4.3 Effet du vent 65

2.3.4.4 Effets combinés de la température et de l'humidité relative 66

2.3.5 Standardisation ou normalisation des mesures 70

2.3.5.1 Correction de température et normalisation à 20 °C et 1 013 hPa : éléments théoriques 70

2.3.5.2 Conclusions 75

2.1.10	Determining the concentration in the air from the sampled mass	42
2.1.10.1	The method by in-laboratory calibration	42
2.1.10.2	The intercomparison method	42
2.1.10.3	The calculation method: Fick's law	43
2.1.10.3.a	Fick's law	43
2.1.10.3.b	Digital application	44
2.1.10.4	A precaution about Passam Ag tubes	45

Analytic protocol of the radial diffusion tube 49

2.2

Foreword 50

2.2.1	Determining the nitrite ion concentration	50
2.2.2	Concentration calculation	51

Using NO₂ tubes in the field 53

2.3

2.3.1	The NO ₂ tube environment	54
2.3.1.1	Installation height	54
2.3.1.2	Type of carrier	54
2.3.1.3	Distance to obstacles	55
2.3.1.4	Way to attach the tubes	55
2.3.1.5	Distance from roadways	56
2.3.1.6	Influence / possible interferences	56
2.3.2	Positioning the NO ₂ tube	57
2.3.2.1	The tube's orientation	57
2.3.2.2	The tube's direction	58
2.3.3	Protective boxes for NO ₂ tubes	58
2.3.3.1	The Passam type of cylindrical shelter	59
2.3.3.2	The <i>radiello</i> type of parallelepiped shelter	63
2.3.4	The main findings obtained in the exposure chamber for the Palmes tube of the harmonised protocol	63
2.3.4.1	Effect of relative humidity only	64
2.3.4.2	Effect of the temperature only	64
2.3.4.3	Wind effect	65
2.3.4.4	The combined effects of temperature and relative humidity	66
2.3.5	Measurement standardisation or normalisation	70
2.3.5.1	Temperature correction and normalisation at 20°C and 1013 hPa: theoretical elements	70
2.3.5.2	Conclusions	75

2.3.6	Tournées sur le terrain des tubes NO ₂	75
2.3.7	Stockage des tubes NO ₂	78
2.3.7.1	Avant la pose	78
2.3.7.2	Pendant le ramassage	78
2.3.7.3	Après le ramassage	78
2.3.8	Utilisation des blancs	78
2.3.9	Délai d'analyse	79

PARTIE 3



Stratégie d'échantillonnage 81

3.1	Échantillonnage spatial	83
3.1.1	Principes de base	84
3.1.2	Stratégies différentes en fonction des objectifs	86
3.1.3	Cas concret	87
3.1.3.1	Objectif et définition de la zone d'échantillonnage	87
3.1.3.2	Distribution du NO ₂ en milieu urbain et découpage de l'aire d'échantillonnage en strates	88
3.1.3.3	Définition d'une surface unitaire pour chaque strate	89
3.1.3.4	Choix du point de mesure dans une unité d'échantillonnage	90
3.2	Échantillonnage temporel	93
3.2.1	Durée d'échantillonnage	94
3.2.2	Représentativité temporelle	94
3.2.3	Saisons contrastées	96
3.2.4	Pré-test	97
3.3	Contrôle qualité	99

2.3.6	Rounds in the field for the NO ₂ tubes	75
2.3.7	Storing NO ₂ tubes	78
2.3.7.1	Before installing them	78
2.3.7.2	During collection	78
2.3.7.3	After collection	78
2.3.8	Using blanks	78
2.3.9	Analysis timeframe	79

	Sampling strategy	81
--	--------------------------	----



	Spatial sampling	83
3.1.1	Basic principles	84
3.1.2	Goal-driven strategy	86
3.1.3	A real case	87
3.1.3.1	Objective and definition of the sampling area	87
3.1.3.2	Distribution of the NO ₂ in an urban milieu and dividing the sampling area up into strata	88
3.1.3.3	The definition of a unitary surface for each stratum	89
3.1.3.4	The choice of the measuring point in a sample unit	90

3.1

	Time sampling	93
3.2.1	Sampling time	94
3.2.2	Time representativeness	94
3.2.3	Contrasting seasons	96
3.2.4	Pre-test	97

3.2

	Quality control	99
--	------------------------	----

3.3



4.1	Validation des résultats	103
4.1.1	Préambule	104
4.1.2	Méthodologie statistique proposée pour le repérage de valeurs suspectes	105
4.1.3	Exemples	107
4.2	Estimation de l'incertitude	109
	Avant-Propos	110
4.2.1	Quelles normes appliquer ?	110
4.2.2	Exigences à remplir pour pouvoir estimer l'incertitude avec la norme ISO 13752	111
4.2.3	Conseils pour l'application de la norme ISO 13752	112
4.2.3.1	Préambule et avertissements	112
4.2.3.2	Réplicats	113
4.2.3.3	Calculs de la valeur corrigée et de son incertitude	113
4.2.4	Exemple	114
4.2.4.1	Comparaison des concentrations tubes avec les concentrations analyseurs	114
4.2.4.2	Évaluation du biais systématique et de l'erreur aléatoire	115
4.2.4.3	Élimination du biais systématique	115
4.2.4.4	Évaluation de la fonction caractéristique de l'incertitude globale <i>a posteriori</i>	115
4.2.5	Approche complémentaire de l'évaluation de l'incertitude	117
4.2.6	Incertainitude transmise par les fournisseurs	118
4.3	Interprétation, représentation cartographique	119
4.3.1	Introduction à la cartographie [28]	120
4.3.2	Interpolation classique : méthodes déterministes	121
4.3.3	Interpolation géostatistique : le krigeage	122
4.3.4	Prise en compte des informations indirectes	124
4.3.5	Choix de la méthode d'interpolation	126
4.3.6	Erreur de mesure par tube à diffusion	127
4.3.7	Incertainitude associée à la carte	128



Using the findings	101
--------------------	-----



Data validation	103
------------------------	-----

4.1.1 Foreword	104
4.1.2 The statistical methodology proposed for locating outliers	105
4.1.3 Examples	107

Estimation of uncertainty	109
----------------------------------	-----

Foreword	110
-----------------	-----

4.2.1 The standards to be applied?	110
4.2.2 The requirements to be met for estimating uncertainty with standard ISO 13752	111
4.2.3 Advice for applying standard ISO 13752	112
4.2.3.1 Foreword: warnings	112
4.2.3.2 Multiple results per site	113
4.2.3.3 Calculations of the corrected value and its uncertainty	113
4.2.4 Example	114
4.2.4.1 A comparison of the tube concentrations with analyser concentrations	114
4.2.4.2 Evaluation of the systematic bias and the random error	115
4.2.4.3 Elimination of the systematic bias	115
4.2.4.4 Evaluating the characteristic function of overall uncertainty after the fact	115
4.2.5 A complementary approach for evaluating uncertainty	117
4.2.6 The uncertainty reported by the suppliers	118

Interpretation and mapping	119
-----------------------------------	-----

4.3.1 Introduction to mapping [28]	120
4.3.2 Traditional interpolation: determinist methods	121
4.3.3 Geostatistic interpolation: kriging	122
4.3.4 Taking indirect information into account	124
4.3.5 Choosing the interpolation method	126
4.3.6 Measurement errors by diffusion tube	127
4.3.7 The uncertainty associated with the map	128

Bibliography	131
---------------------	-----



1



Introduction

Introduction





General comments

Continuous and automatic measurements of gaseous atmospheric pollutants in the AASQAs in a majority of cases are carried out by autonomous monitors connected to central stations. Equipment and operating costs limit the number of monitoring sites and the extent of the areas monitored.

Sequential sampling methods of the “manual” type tested for numerous years (NF X 43-015) can be used at sites where knowing the concentrations of pollutants in real time is not indispensable.

The technology of passive samplers makes it possible to cover a large geographical area in contrast to the continuous monitoring stations and to thus attain a high level of information on the spatial distribution of a pollutant in the area. In particular it makes it possible to equip a large number of sites without excessive costs, which constitutes a good complement to the continuous monitoring done by the monitors.

Passive sampling by diffusive tube has been the subject of various studies [1-4] and has been tested in the field for measuring NO₂ during diverse measuring campaigns on the international level [5, 6] and some one hundred campaigns done in France by the Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l’Air (AASQA) between 1990 and 1998 [7].

Theoretical reminders on the principle of passive sampling

Passive sampling is by definition based on the transfer of matter from one area to another without active air movement. The contact with the air to be analysed with a capture environment is in this case induced by natural convection and diffusion.

The general principle of passive sampling consists of a device containing an adsorbent or an absorbent (a solid base impregnated with a chemical reagent) adapted to

Généralités

Les mesures continues et automatiques des polluants gazeux atmosphériques dans les AASQA sont majoritairement effectuées à l’aide d’analyseurs autonomes reliés à des postes centraux. Les coûts d’équipement et de fonctionnement limitent le nombre de sites de mesure et l’étendue des zones surveillées.

Des méthodes séquentielles d’échantillonnage de type « manuel » éprouvées depuis de nombreuses années (NF X 43-015) peuvent être utilisées sur des sites où la connaissance des concentrations en polluants en temps réel n’est pas indispensable.

La technique des échantillonneurs passifs permet de couvrir une large zone géographique, contrairement aux stations de mesure en continu, et d’atteindre ainsi un niveau d’information élevé sur la répartition spatiale d’un polluant sur la zone. Elle permet notamment d’équiper un nombre important de sites sans coût excessif, ce qui constitue un bon complément à la surveillance en continu réalisée par les analyseurs.

L’échantillonnage passif par tube à diffusion a fait l’objet d’études diverses [1-4] et a été éprouvé sur le terrain pour la mesure de NO₂ lors de diverses campagnes de mesure au niveau international [5,6] et d’une centaine de campagnes réalisées en France par les associations agréées de surveillance de la qualité de l’air (AASQA) entre 1990 et 1998 [7].

Rappels théoriques sur le principe de l’échantillonnage passif

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

Le principe général de l’échantillonneur passif consiste en un capteur contenant un adsorbant ou un absorbant (support solide imprégné de réactif chimique) adapté au piégeage



spécifique d'un polluant gazeux. Dans le cas du dioxyde d'azote, ce polluant est piégé par absorption dans une solution de triéthanolamine.

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

La diffusion ordinaire est définie comme un transfert de matière d'une région à une autre dû à un gradient de concentration. Pendant l'échantillonnage, ce dernier s'établit dans le tube entre le milieu absorbant et l'extrémité ouverte de l'échantillonneur.

Dans des conditions de température et de pression constantes, pour un régime fluide laminaire, le flux unidirectionnel (un seul axe) d'un gaz 1 à travers un gaz 2 est régi par la première loi de Fick :

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

où :

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

Intérêts de l'échantillonnage passif

Il s'agit d'une technique analytique simple, qui ne nécessite pas d'alimentation électrique et peu d'entretien. La préparation et la mise en œuvre (notamment la partie analytique) sont faciles. Les coûts peu élevés rendent possible l'utilisation d'échantillonneurs en grand nombre. Les échantillonneurs peuvent être réutilisés et ne nécessitent pas d'étalonnage sur le terrain.

trapping specific gaseous pollutants. In the case of nitrogen dioxide, this pollutant is caught by absorption in a triethanolamine solution.

The gaseous pollutant is driven by molecular diffusion through the air column formed by the tube to the trapping area where it is held and accumulated in the form of one or several absorption products. In practice the sampler is exposed in the ambient air, then returned to the laboratory where extraction and analysis of the absorbed products are conducted.

Ordinary diffusion is defined as a transfer of matter from one region to another due to a concentration gradient. During sampling the latter occurs in the tube between the absorbing milieu and the open end of the sampler.

In constant temperature and pressure conditions, for a laminar fluidic flux, the one-way flux (a single axis) of gas 1 through gas 2 is covered by Fick's first diffusion law:

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

where:

- F_{12} is the gas 1's one-way flux (the pollutant) through gas 2 (air) ($\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$);
- D_{12} is the molecular diffusion coefficient of gas 1 into gas 2 ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$);
- dC_{12}/dl is the linear concentration gradient along the diffusion path;
- C_{12} is the concentration of gas 1 in gas 2 (mol.cm^{-3}).

Advantages of passive sampling

It is a simple analytical technique that does not require power and little maintenance. Preparation and implementation (especially the analytical part) are easy. Low costs make it possible to use a large number of samplers. The samplers can be re-used and do not require calibration in the field.

Disadvantages of passive sampling

This technique is not suitable for short-term sampling except for high pollutant concentrations. Errors are possible during fast concentration fluctuations (e.g. at pollution peaks). It does not supply data in real time.

Limitations of passive sampling

This technique is not very well adapted for traffic sites, given the considerable variations of concentrations; it is no longer the first but the second of Fick's diffusion laws that should be used (with the partial derivative relative to time). The calculation of concentrations in the ambient air is then rather difficult.

Depending on the pollutants, the uncertainty of measurements can be high. Taking this uncertainty into account, it is then essential not to attribute a too stringent accuracy to the resulting maps.

When buying "ready to use" tubes from a supplier who also analyses them, it is essential to remain very careful and vigilant regarding the findings, given the number of parameters likely to influence the quality of the results (the quality of the preparation and analysis, calculating uptake rate).

Types of tubes

There are several types of tubes available on the market: Gradko*, Passam Ag*, *radiello**, Ogawa*...

Each of them has a different configuration that requires a specific operating protocol.

Inconvénients de l'échantillonnage passif

Cette technique ne convient pas pour les échantillonnages de courte durée, sauf pour les concentrations élevées de polluants. Des erreurs sont possibles lors de fluctuations rapides de concentration (par exemple lors de pics de pollution). Elle ne fournit pas de données en temps réel.

Limites de l'échantillonnage passif

Cette technique est peu adaptée pour les sites de trafic, compte tenu des variations très importantes de concentrations ; ce n'est alors plus la première, mais la deuxième loi de Fick qui doit intervenir (avec la dérivée partielle par rapport au temps). Le calcul des concentrations dans l'air ambiant n'est alors plus immédiat.

Selon les polluants, l'incertitude peut être importante. Compte tenu de cette incertitude, il est primordial de ne pas ensuite attribuer aux cartographies produites, davantage de précisions que cette technique ne le permet.

Lorsque l'on choisit de travailler « clé en main » avec un fournisseur de tubes qui les analyse également, il est essentiel de rester très attentif et vigilant à la lecture des résultats, compte tenu du nombre de paramètres influant sur la qualité des résultats (qualité de la préparation et de l'analyse, calcul du débit d'échantillonnage).

Types de tubes

Plusieurs types de tubes sont commercialisés : Gradko*, Passam Ag*, *radiello**, Ogawa*...

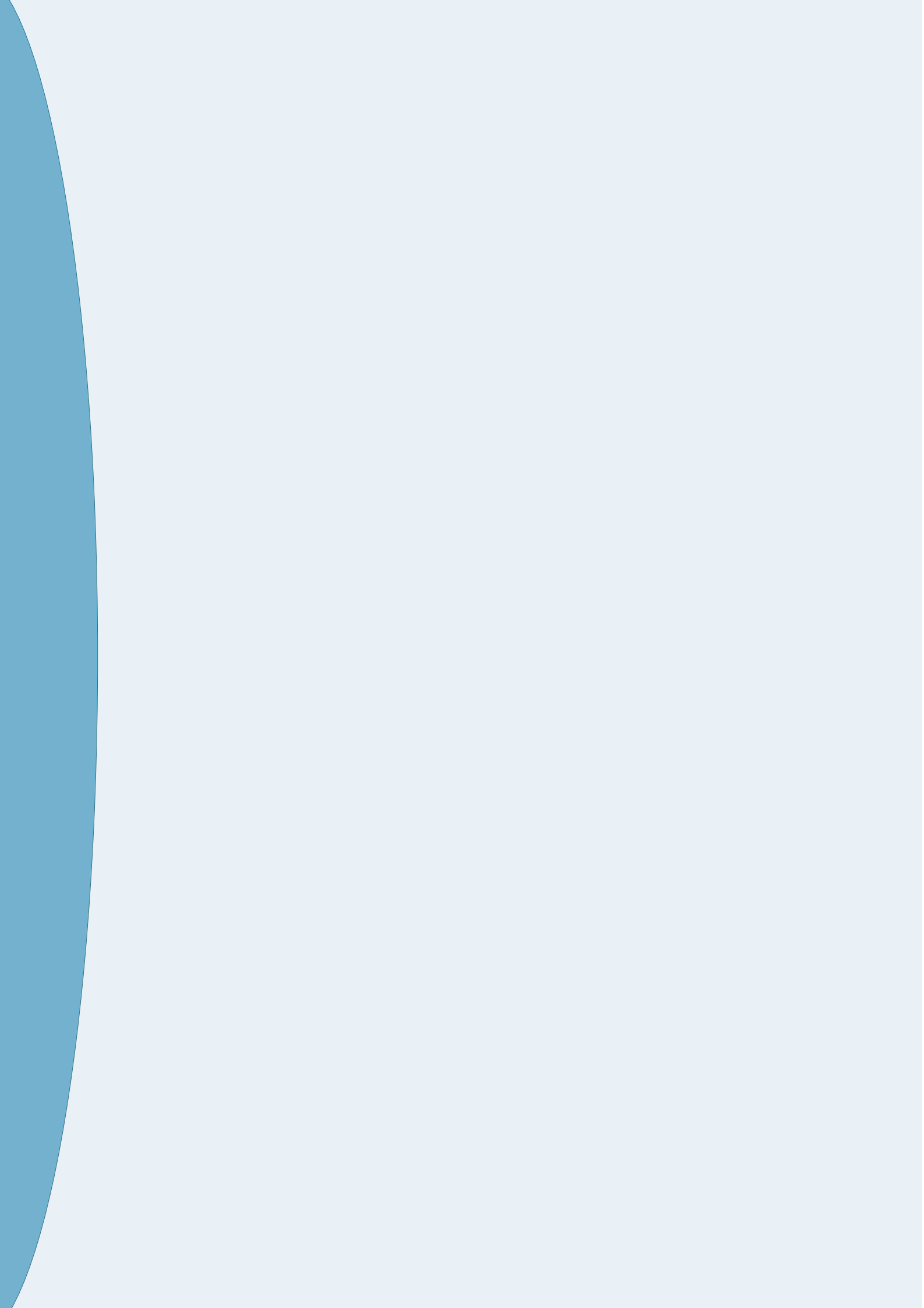
Ils présentent chacun des configurations différentes qui nécessitent des protocoles d'utilisation spécifiques.

2



Protocoles
opératoires

Operating
protocols





Protocole analytique harmonisé
pour le tube de Palmes
Mesure par spectrophotométrie

Harmonised analytical
protocol for the Palmes tube
Spectrophotometric measurement



Avant-propos

Ce document est présenté sous une forme similaire aux normes AFNOR mais ne constitue pas un projet de norme. L'objectif de ce document technique est d'harmoniser des procédures de mesure.

Il est recommandé aux associations travaillant pour la première fois avec un laboratoire de tester ce dernier avant un travail d'analyse des tubes en routine. En effet, l'exercice d'inter-comparaison national de 1999 [8] a montré des différences non négligeables entre les différents laboratoires.

2.1.1

Domaine d'application

Le présent document décrit les différentes phases de mise en œuvre d'une méthode de mesurage du dioxyde d'azote NO₂ par échantillonnage passif. Cette méthode destinée à être utilisée dans l'air ambiant, peut également convenir dans des atmosphères différentes, telles que ateliers de travail, sites confinés, etc..., pour lesquelles cette méthode avait initialement été créée.

Les différents tubes de Palmes commercialisés présentent chacun des configurations différentes qui nécessitent des protocoles d'utilisation spécifiques. La méthode de traitement des tubes ainsi que la méthode de calcul traitées dans cette partie se rapportent au tube de Palmes cylindrique du même type que celui commercialisé par la société Gradko*.

2.1.2

Références normatives

NF X 43-009 : 1973	Teneur de l'air atmosphérique en dioxyde d'azote (méthode de Griess-Saltzman).
NF X 43-015 : 1976	Teneur de l'air atmosphérique en dioxyde d'azote - Méthode de dosage par piégeage sur filtre imprégné de triéthanolamine.
NF X 43-018 : 1983	Pollution atmosphérique - Dosage des oxydes d'azote par chimiluminescence.
XP X 43-053 : 1997	Qualité de l'air - Manuel d'instruction sur le calibrage des analyseurs et des échantillonneurs de polluants atmosphériques - Échantillonnage - Station de mesurage et débits de gaz.
XP X 43-054 : 1998	Qualité de l'air - Manuel d'instruction sur le calibrage des analyseurs et des échantillonneurs de polluants atmosphériques - Gaz de zéro.
Pr X 43-055 : 1998	Qualité de l'air - Manuel d'instruction sur le calibrage des analyseurs et des échantillonneurs de polluants atmosphériques - Gaz de calibrage.

Foreword

This document is presented in a form similar to the AFNOR standards but does not constitute a draft standard. The goal of this technical document is to harmonise measurement procedures.

It is recommended for associations working for the first time with a laboratory to test the capability of the laboratory before routinely analysing tubes. Indeed the nation-wide inter-comparison exercise of 1999 [8] demonstrated some differences between the various laboratories involved.

Field of application

The present document describes the different phases for implementing a method for measuring nitrogen dioxide, NO₂, by passive sampling. This method, intended for use in ambient air, can also be suitable in different atmospheres such as workplaces, confined indoor sites and so forth, for which the method was initially created.

Each of the various Palmes tubes on the market present different configurations that require specific utilisation protocols. The method for processing tubes as well as the method for calculating dealt with in this part refers to the cylindrical Palmes tube of the same kind as that sold by the Gradko* company.

AFNOR standard references

NF X 43-009: 1973	Content of nitrogen dioxide in Atmospheric air (Griess-Saltzman method).
NF X 43-015: 1976	Content of nitrogen dioxide in Atmospheric air - Dosing method by catching on filter impregnated with triethanolamine.
NF X 43-018: 1983	Atmospheric pollution - Dosage of nitrogen dioxides by chemiluminescence.
XP X 43-053: 1997	Instruction manual on the calibration of the monitors and samplers of atmospheric pollutants - Sampling - Monitoring station and gas flux.
XP X 43-054: 1998	Air quality - Instruction manual on calibrating monitors and samplers of atmospheric pollutants - Zero gas.
Pr X 43-055: 1998	Air quality - Instruction manual on calibrating monitors and samplers of atmospheric pollutants - Calibration gas.

The principle

The general principle consists of a vertical tube opened on its lower end and containing in its upper part a solid base impregnated with a chemical substance adapted to absorbing NO_2 , the NO_2 naturally diffusing in the tube at a flux of $72 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, or 1.7 l/day (Palmes tubes [9]).

During the exposure of the tube in the atmosphere the NO_2 gas is trapped in the tube in the form of nitrite ion NO_2^- . The tube is then returned to the laboratory so as to determine the captured mass of NO_2 .

The mass of nitrite NO_2^- is converted in terms of volume concentration in the air by:

- 1) calculation taking the length of exposure into account and the physical properties of NO_2 diffusion, (Fick's law) [9],
- 2) or previous sampling in laboratory with gaseous standards generated in a mixing chamber,
- 3) or on-site simultaneous adjustment by comparison with a reference measurement method for NO_2 , either by a chemical path, NF X 43-009 and NF X 43-015, or by a physical path with a connected monitor, NF X 43-018.

Yet if methods 1 and 2 are selected, the relationship between the NO_2 mass captured by diffusion and the real volume concentration in the atmosphere to be studied may require comparison checks in the field by means of one of the options in method 3.

Principe



2.1.3

Le principe général consiste en un tube vertical ouvert à sa partie inférieure, et contenant en sa partie supérieure interne, un support solide imprégné d'une substance chimique adaptée à l'absorption de NO_2 qui diffuse naturellement dans le tube à un débit d'échantillonnage de l'ordre de $72 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, soit $1,7 \text{ l/jour}$ (tubes de Palmes [9]).

Pendant la durée d'exposition du tube dans l'atmosphère, le gaz NO_2 est piégé dans le tube sous forme de nitrite NO_2^- . Le tube est ensuite retourné en laboratoire afin de déterminer la masse de NO_2 captée.

La masse de nitrite NO_2^- est convertie en terme de concentration volumique dans l'air selon, au choix :

- 1) un calcul tenant compte de la durée d'exposition et des propriétés physiques de diffusion de NO_2 (loi de Fick) [9] ;
- 2) un étalonnage préalable en laboratoire avec des étalons gazeux générés dans une enceinte de mélange ;
- 3) un calage simultané sur site par comparaison avec une méthode de mesure de référence de NO_2 , soit par voie chimique, NF X 43-009 et NF X 43-015, ou par voie physique avec un analyseur raccordé NF X 43-018.

Cependant, si les méthodes 1 et 2 sont choisies, la relation entre la masse de NO_2 captée par diffusion et la concentration volumique réelle dans l'atmosphère à étudier, peut nécessiter des vérifications par comparaison sur le terrain à l'aide d'une des options de la méthode 3.



Les analyses en laboratoire appliquées au dioxyde d'azote sont classiques et ont déjà été éprouvées à l'aide des méthodes manuelles par aspiration et absorption sur des supports solides ou liquides. Elles ne présentent pas de difficultés majeures (NF X 43-009 et NF X 43-015). Elles ont cependant été adaptées à cette utilisation spécifique.



2.1.4

Tubes à diffusion de Palmes

Note : dans ce document, certains noms* ainsi marqués d'un astérisque, représentent des noms commerciaux ou des marques déposées. Ces informations sont données à l'intention des utilisateurs de ce fascicule technique et ne signifient nullement que le rédacteur approuve ou recommande l'emploi des marques citées. Il est possible d'utiliser des marques équivalentes s'il est établi qu'elles permettent d'obtenir les mêmes résultats.

La société Gradko International Limited* commercialise un tube de Palmes qui est couramment utilisé depuis de nombreuses années.

La figure ci-après présente un exemple de réalisation.

Les tubes fabriqués en 1999 par Gradko* avaient les dimensions suivantes :

- longueur : $71,16 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm}$;
- diamètre intérieur : $10,91 \text{ mm} \pm 0,15 \text{ mm}$.

Il convient néanmoins de vérifier que le fournisseur respecte toujours ces dimensions, et dans le cas contraire, de corriger les calculs en conséquence.

Le tube commercialisé par Gradko* est équipé de deux ou trois grilles accolées, en acier inoxydable, de 4×4 mailles par millimètre carré et de diamètre légèrement supérieur au diamètre intérieur du tube.

On peut acquérir des tubes préparés ou non. Certains utilisateurs réutilisent après reconditionnement des tubes déjà exposés. Il est impératif avant tout usage de nettoyer parfaitement les tubes neufs non préparés ou les tubes recyclés ainsi que les supports à ré-imprégner.

The laboratory analyses applied to nitrogen dioxide are conventional and have already been tested by using manual methods by aspiration and absorption on solid or liquid bases. They do not present any major difficulties (NF X 43-009 and NF X 43-015). Yet they have been adapted to this specific use.

Diffusion Palmes tubes

Note: in this document certain names* marked with an asterisk are commercial names or patented brand names. This information is given to the users of this technical document and in no way means that the author approves or recommends using the mentioned brands. It is possible to use equivalent brands if they have been proven to yield the same findings.

The Gradko International Limited* company sells a Palmes tube that has been commonly used for many years.

The figure below shows an application example.

Tubes made by Gradko* in 1999 had the following measurements:

- length: $71,16 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm}$;
- Inside diameter: $10,91 \text{ mm} \pm 0,15 \text{ mm}$.

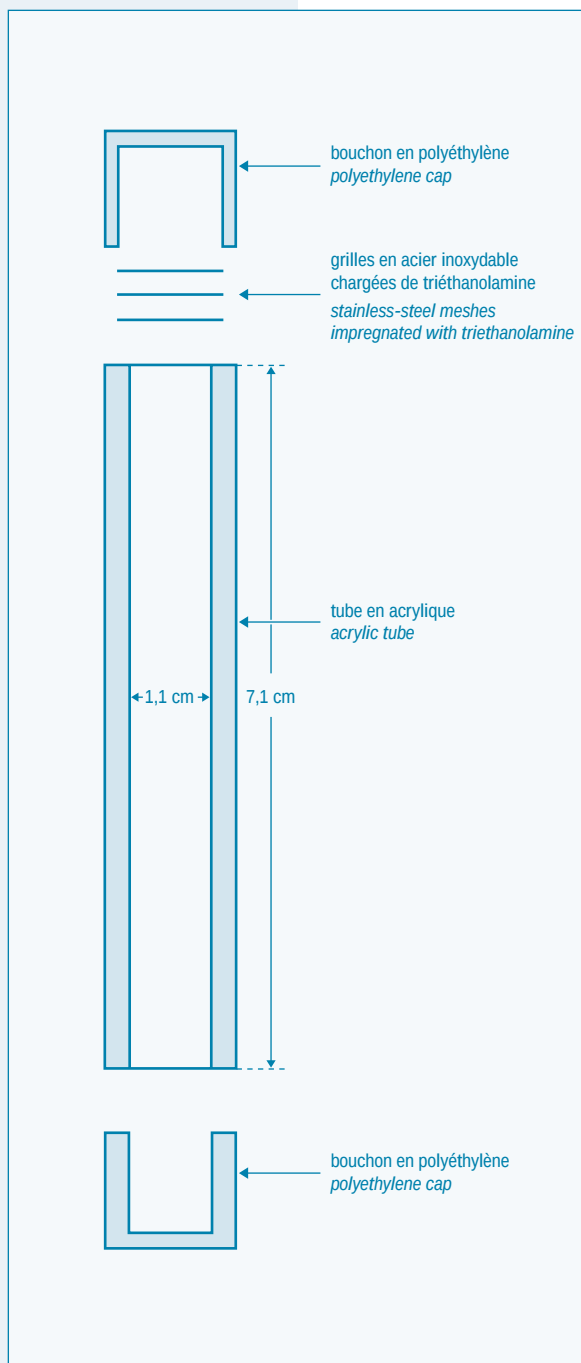
It is nonetheless advisable to check that the supplier keeps to these measurements through time, and if not, to correct the resulting calculations.

The tube sold by Gradko* is fitted with two or three connected stainless-steel meshes with 4×4 mesh per sq. mm and a diameter slightly larger than the tube's inside diameter.

Tubes may be bought prepared or not. Some users re-use already exposed tubes after re-conditioning. It is imperative to scrupulously clean non-prepared new tubes or recycled tubes, as well as the meshes to be re-soaked, before each new use.

Palmes Tube

Tube de Palmes



Reagents

Reagent for impregnating meshes: A

Triethanolamine to attain 0.75 mol.l⁻¹: 10 ml
 BRIJ 35 to attain 0.3% in volume: 0,3 ml
 Demineralised water: qsp 100 ml

Réactifs



2.1.5

2.1.5.1 Réactif A d'impregnation des grilles

Triéthanolamine pour atteindre 0,75 mol.l⁻¹ : 10 ml
 BRIJ 35 pour atteindre 0,3 % en volume : 0,3 ml
 Eau déminéralisée : qsp 100 ml



2.1.5.2 Solutions d'analyse

2.1.5.2.a Réactifs

- Acide orthophosphorique à 85 % ($d = 1,70$)
- Sulfanilamide > 99 %
- Dichlorohydrate de N (Naphtyl-1) éthylène diamine
- Eau déminéralisée
- Nitrite de sodium

2.1.5.2.b Réactif colorimétrique E

Compte tenu des durées de conservation des réactifs qui sont variables selon les mélanges effectués et de l'intérêt de préparer le réactif colorimétrique au moment de l'emploi, il est préférable de préparer directement ce réactif selon les étapes suivantes, soit pour un litre de réactif :

- dissoudre 20 g de sulfanilamide dans environ 300 ml d'eau déminéralisée tiédie à environ 40 °C à l'aide d'une plaque chauffante sous agitation magnétique, en proscrivant l'usage d'un chauffage au gaz générateur d'oxydes d'azote, puis ajouter 50 ml d'acide orthophosphorique ;
- dissoudre 70 mg de dichlorohydrate de N (Naphtyl-1) éthylène diamine dans environ 300 ml d'eau déminéralisée tiédie dans les mêmes conditions.

Effectuer le mélange des deux préparations ci-dessus et compléter à 1 litre avec de l'eau déminéralisée ; transférer ce réactif dans un flacon en verre teinté et fermer hermétiquement.

Note 1 : les deux préparations ci-dessus peuvent également être complétées individuellement à 500 ml et être conservées séparément jusqu'au mélange 50 / 50 au moment de l'emploi, mais cela ne semble pas apporter d'avantages particuliers.

Note 2 : si des volumes différents de 1 litre sont souhaités, les quantités de réactif indiquées ci-dessus sont modulables en conséquence.

La conservation de cette solution est de 1 mois environ à 4 °C dans l'obscurité et à l'abri de toute contamination par NO₂, mais il est préférable de l'utiliser le plus vite possible pour limiter les risques de contamination.

Analytical solutions

2.1.5.2.a Reagents

- Orthophosphoric acid at 85% ($d = 1.70$)
- Sulphanilamide > 99%
- N (Naphtyl-1) ethylene diamine dihydrochloride
- Demineralised water
- Sodium nitrite

2.1.5.2.b Colorimetric reagent E

Given the conservation times of the reagents that vary according to the achieved mixes and the advantage of preparing the colorimetric reagents at the moment of use, it is preferable to directly prepare this reagent according to the following steps, i.e. for a litre of reagent:

- dissolve 20 g of sulphanilamide in about 300 ml of demineralised water warmed to about 40°C on a hot plate under magnetic stirring - being careful not to use gas heating that would generate nitrogen oxides - then add 50 ml of orthophosphoric acid,
- dissolve 70 mg of N (Naphtyl-1) ethylene diamine dihydrochloride (NEDA) in about 300 ml of demineralised water warmed in the same conditions.

Mix the two above preparations and fill it up to one litre with demineralised water; transfer this reagent to a tinted and hermetically sealed glass bottle.

Note 1: the two above preparations may also be filled up individually to 500 ml and be kept separately up to a 50/50 mix at the moment of use, but it doesn't seem to provide any additional advantages.

Note 2: if different volumes of 1 litre are desired, the quantities of reagents indicated above can be accordingly adjusted.

This solution can be stored for about 1 month at 4°C in the dark and away from any NO₂ contamination, but it is preferable to use it as quickly as possible to limit the risks of contamination.

Note 3: the importance of the pH of the colorimetric reagent
The impregnating reagent is alkaline. The colorimetric reagent that is added after exposure on the impregnated mesh is not neutralised as indicated by standard NF X43-015 relating to sampling by aspiration; it is consequently important to check on a blank tube (not exposed) that the pH of the added colorimetric reagent remain at pH=2 after mixing. If it is higher than 2, the quantity of acid must be increased when preparing the reagents. Indeed it is important to stick to the quantity ratios of the two reagents in the sense that the quantity of soaking alkaline reagent called for must not be exceeded. On the other hand it is not a problem to increase the quantity of colorimetric reagent if dilution is required when a lot of NO₂ is being sampled.

Preparing tubes and meshes

Preparing the tubes

- If the tubes have already been used for the spectrophotometric analysis, they must be cleaned like the renewable meshes below.
- If they haven't been in contact with the colorimetric reagent, it is enough to rinse them with demineralised water.

Preparing the meshes

It is more practical and less costly in working units, to throw meshes away after one-time use if it is possible to procure new ones in large quantities.
The following treatment also applies to new, non-prepared tubes.

2.1.6.2.a Cleaning the meshes

- The meshes supplied with the tubes at purchase must be removed from the tubes prior to impregnation (all the more so if they have already been used) and be cleaned.

Note 3 : importance du pH du réactif colorimétrique
Le réactif d'imprégnation est alcalin. Le réactif colorimétrique qui est ajouté après exposition sur le support imprégné n'est pas tamponné comme le préconise la norme NF X43-015 relative à l'échantillonnage par aspiration ; en conséquence il est important de vérifier sur un tube à blanc (non exposé) que le pH du réactif colorimétrique ajouté reste à pH = 2 après mélange. S'il est supérieur à 2, il faut augmenter la quantité d'acide lors de la préparation des réactifs. Il est en effet important de respecter le rapport des quantités des deux réactifs dans le sens où il ne faut pas dépasser la quantité de réactif alcalin d'imprégnation préconisée. Il n'est en revanche pas gênant d'augmenter la quantité de réactif colorimétrique si une dilution est requise lors d'un échantillonnage important de NO₂.

Préparation des tubes et des supports



2.1.6

2.1.6.1 Préparation des tubes

- Si les tubes ont déjà servi au dosage spectrophotométrique, ils doivent être nettoyés comme les supports régénérables ci-dessous.
- S'ils n'ont pas été en contact avec le réactif colorimétrique, un simple rinçage à l'eau déminéralisée est suffisant.

2.1.6.2 Préparation des grilles

Il est plus pratique et moins onéreux en unités d'œuvre, de jeter les grilles après usage unique s'il est possible de s'en procurer des neuves en grandes quantités.
Le traitement ci-dessous s'applique également aux tubes neufs non préparés.

2.1.6.2.a Nettoyage des supports

- Les grilles fournies d'origine avec les tubes du commerce doivent être ôtées des tubes avant imprégnation (*a fortiori* si elles ont déjà été utilisées), pour être nettoyées.



- Le nettoyage peut être réalisé par trempage dans une solution diluée d'acide chlorhydrique ($M/10$), par traitement au détergent dans un bain aux ultrasons, simplement par trempage dans de l'eau déminéralisée ou par trempage dans de l'eau déminéralisée avec une agitation d'environ 1 heure.
- Les grilles sont ensuite rincées à l'eau déminéralisée et enfin séchées à 100°C .

La méthode de nettoyage n'est pas critique si elle est correctement réalisée, c'est-à-dire si la triéthanolamine contaminée par les nitrites a été totalement éliminée.

Note : on peut vérifier l'efficacité du nettoyage en plongeant quelques grilles dans du réactif colorimétrique dont il faut avoir gardé une petite quantité lors de leur préparation et constater l'absence de coloration.

En cas de nettoyage acide, il faut bien sûr proscrire l'usage de l'acide nitrique susceptible de contenir d'éventuelles traces de nitrite.

2.1.6.2.b Imprégnation des supports régénérés

Après nettoyage du matériel :

- remplacer les grilles propres et séchées dans les bouchons de couleur à l'aide de pinces brucelles ;
- verser sur les grilles à l'aide d'une micropipette, un volume de $30\ \mu\text{l}$ de solution d'imprégnation A ;
- par ailleurs, le volume ajouté égal à $30\ \mu\text{l}$ de solution A, doit être étalé avec la pointe de la micropipette afin de couvrir totalement la surface du support ;
- le séchage est à éviter car il pourrait causer une dessiccation des supports ;
- disposer aussitôt les tubes sur les bouchons colorés contenant les grilles puis les bouchons non colorés sur les tubes.

La campagne d'inter-comparaison [8] réalisée à la fin de l'année 1999 a mis en évidence le soin à apporter à la préparation des tubes pour limiter les risques de contamination.

- Cleaning can be done by soaking in a diluted solution of hydrochloric acid ($M/10$), by treatment with detergent in an ultrasonic bath, simply by soaking in demineralised water or by simply soaking in demineralised water with about an hour's stirring.
- the meshes are then rinsed in demineralised water and dried at 100°C .

The cleaning method is not critical if it is correctly done, i.e. if the triethanolamine contaminated by the nitrites is completely eliminated.

Note: the effectiveness of the cleaning can be verified by dipping a few meshes, a small quantity of which should have been kept when being prepared, in the colorimetric reagent and observe the absence of colouring.

When cleaning with acid, the use of nitric acid likely to contain possible traces of nitrite must not be allowed.

2.1.6.2.b Impregnating regenerated meshes

After cleaning the material:

- put the clean, dried meshes back in the coloured caps with tweezers;
- with a micropipette pour a $30\ \mu\text{l}$ volume of impregnation A solution on the meshes;
- moreover, the volume added equal to $30\ \mu\text{l}$ of solution A should be spread with the tip of the micropipette so as to completely cover the mesh's surface;
- drying is to be avoided for it can dry out the meshes;
- place the tubes at once on the coloured caps containing the meshes, then the non-coloured caps on the tubes.

The inter-comparison campaign [8] conducted at the end of 1999 showed how much care should be given in preparing the tubes for limiting the risks of contamination.

In the conditions laid out in preparing reagents, this addition of impregnation reagent A corresponds to 22.5 μmoles of triethanolamine per tube. If the stoichiometry of absorption of the NO_2 is equal to 1, the maximum quantity of NO_2 that could be sampled would be 1,035 μg , then much more than the quantities of NO_2 really collected within two weeks. The quantity of impregnated triethanolamine is therefore not critical, even if only the superficial layer of absorbent is in contact with the NO_2 contained in the air.

Calibration reagents of the spectrophotometer

Mother calibration solution F at 1.504 g.l⁻¹ of sodium nitrite

To prepare a mother calibration solution containing 1.504 g.l⁻¹ of solid sodium nitrite in grains (or 0,1504 g in 100 ml or 15.04 mg in 10 ml).

Note: it is advisable to check that the sodium nitrite is dry before weighing. Otherwise it can be dried at 105°C before weighing, but in this case care must be taken before using it that it return to the ambient temperature away from the place's humidity.

With the sodium nitrite being oxidisable in air, it is vital to prepare the mother calibration solution at the moment of use, although it may be stable for several weeks away from the air.

This solution contains 1,000 $\mu\text{g.ml}^{-1}$ (i.e. 1 mg.ml⁻¹) of NO_2^- nitrite ion.

The range of calibration solutions: F, G, H, I, J, K, L, M

This series of solutions is utilisable for making additions of known amounts on the impregnated meshes.

Solution F containing 1 mg.ml⁻¹ of NO_2^- nitrite ion constitutes the most concentrated solution of this range.

Dans les conditions énoncées dans la préparation des réactifs, cet ajout de réactif d'impregnation A correspond à 22,5 μmol de triéthanolamine par tube. Si la stoechiométrie d'absorption du NO_2 est égale à 1, la quantité extrême de NO_2 échantillonnable serait de 1 035 μg , soit infiniment plus que les quantités de NO_2 réellement collectées en deux semaines. La quantité de triéthanolamine imprégnée n'est donc pas critique, même si seule la couche superficielle d'absorbant sera en contact avec le NO_2 contenu dans l'air.

Réactifs d'étalonnage du spectrophotomètre



2.1.7

2.1.7.1 Solution mère F d'étalonnage à 1,504 g.l⁻¹ de nitrite de sodium

Préparer une solution mère d'étalonnage contenant 1,504 g.l⁻¹ de nitrite de sodium solide en grain (ou 0,1504 g dans 100 ml ou 15,04 mg dans 10 ml).

Note : il est conseillé de vérifier que le nitrite de sodium est sec avant toute pesée ; sinon, on peut le sécher à 105°C avant la pesée, mais il faut dans ce cas, veiller à ce qu'il revienne à la température ambiante, à l'abri de l'humidité du local, avant de l'utiliser.

Le nitrite de sodium étant oxydable à l'air, il est indispensable de préparer la solution mère au moment de l'emploi, bien qu'elle puisse être stable pendant plusieurs semaines à l'abri de l'air.

Cette solution contient 1 000 $\mu\text{g.ml}^{-1}$ (soit 1 mg.ml⁻¹) d'ion nitrite NO_2^- .

2.1.7.2 Gamme de solutions d'étalonnage : F, G, H, I, J, K, L, M

Cette série de solutions est utilisée pour faire des ajouts dosés sur des supports imprégnés.

La solution F contenant 1 mg.ml⁻¹ d'ion nitrite NO_2^- constitue la solution la plus concentrée de cette gamme.



Préparer avant utilisation une gamme de solutions d'étalonnage G, H, I, J, K, L, et M, contenant respectivement : 800 ; 600 ; 500 ; 400 ; 300 ; 200 et 100 $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ de NO_2^- en introduisant dans des fioles jaugées de 10 ml les volumes suivants : 8, 6, 5, 4, 3, 2 et 1 ml de la solution F complétés chacun à 10 ml avec de l'eau déminéralisée. Homogénéiser.

2.1.7.3 Solution N d'étalonnage à 150,4 $\text{mg}.\text{l}^{-1}$ de nitrite de sodium

Cette solution est utilisée pour déterminer la linéarité du spectrophotomètre.

Préparer avant les séries d'analyses, une solution d'étalonnage à 150,4 $\text{mg}.\text{l}^{-1}$ de nitrite de sodium par dilution au dixième de la solution mère F, soit 10 ml de F complétés à 100 ml avec de l'eau déminéralisée. Cette solution contient 100 $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ d'ion nitrite NO_2^- .

2.1.8



Étalonnage

2.1.8.1 Généralités

L'étalonnage de la méthode de mesure peut être réalisé selon trois modes indépendants mais complémentaires.

Mode 1 : voir le paragraphe 2.1.8.2

Établissement de la courbe de réponse du spectrophotomètre à des solutions titrées de nitrite de sodium afin de définir le domaine de linéarité de la méthode.

Cette courbe peut être utilisée directement pour les mesures dans l'air ambiant, mais elle ne tient pas compte des incertitudes liées :

- à l'efficacité de désorption (de l'ordre de 95 %) du gaz échantillonné sur les supports dans le réactif colorimétrique ;
- à la répétabilité de l'échantillonnage par diffusion sur le site ;
- au facteur de conversion de la masse de NO_2^- captée en terme de concentration en $\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$ de NO_2 dans l'air ambiant.

Prior to use, prepare a range of calibration solutions G, H, I, J, K, L, et M, respectively containing 800 - 600 - 500 - 400 - 300 - 200 et 100 $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ of NO_2^- by inserting the following volumes: 8, 6, 5, 4, 3, 2 and 1 ml of solution F into flasks calibrated to 10 ml and supplement each to 10 ml with demineralised water. Homogenise.

Calibration solution at 150.4 $\text{mg}.\text{l}^{-1}$ of sodium nitrite: N

This solution is used to determine the linearity of the spectrophotometer.

Before the series of analyses, prepare a calibration solution at 150.4 $\text{mg}.\text{l}^{-1}$ of sodium nitrite by dilution to a tenth of the mother solution F, or 10 ml of F supplemented to 100 ml with demineralised water. This solution contains 100 $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ of NO_2^- nitrite ion.

Calibration

General comments

Calibration of the measuring method can be done in 3 independent but complementary ways.

Way 1: see paragraph 2.1.8.2

Drawing the spectrophotometer response curve to standard solutions of sodium nitrite so as to define the method's linearity range.

This curve can be directly used for measurements in the ambient air, but it doesn't take into account the following uncertainties deriving from:

- the effectiveness of desorption (on the order of 95%) of the gas calibrated on the meshes in the colorimetric reagent,
- the repeatability of the calibration by diffusion on the site,
- the factor of converting the mass of captured NO_2^- in terms of concentration in $\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$ of NO_2 in the ambient air.

Way 2: see paragraph 2.1.8.3

Drawing the spectrophotometry response curve made by using tubes containing meshes impregnated with TEA and known amounts of sodium nitrite solution, followed by the desorption process and the reading of the spectrophotometer measurement. The time between the addition of known amounts and the analysis is not important and can be reduced to a minimum. This curve encompasses:

- the spectrophotometer's linearity,
- the desorption of the additional nitrites from the impregnated meshes,

but it does not take into account:

- the repeatability of the gas sample by diffusion on the site,
- nor the uncertainty associated with the conversion factor of the density of NO_2 recorded in terms of concentration in $\mu\text{g.m}^{-3}$ of NO_2 in the ambient air.

Way 3: see paragraph 2.1.8.4

Exposure of tubes to NO_2 control atmospheres generated in simulation chambers followed by the desorption process in the analysis solution then spectrophotometric reading. The calibration curve thus carried out makes it possible to directly link the measured absorbance to gas concentrations in the ambient air while taking into account the uncertainties associated with the spectrophotometer's linearity, with the real calibration of gas and with the desorption of this gas.

Calibrating the spectrophotometer

2.1.8.2.a Determining the optimum wavelength

Documents recommend several possibilities:

540, 542, 545 or 550 nm.

Value 542 was the most frequently used in French measurement campaigns and is now chosen for this reason.

Mode 2 : voir le paragraphe 2.1.8.3

Établissement de la courbe de réponse du spectrophotomètre réalisée avec des tubes chargés d'ajouts dosés de solutions titrées de nitrite de sodium sur des supports imprégnés vierges, suivi de la procédure de désorption dans la solution d'analyse puis de la lecture spectrophotométrique. Le délai entre l'ajout dosé et l'analyse n'est pas significatif, il peut être réduit au minimum. Cette courbe englobe :

- la linéarité du spectrophotomètre ;
- la désorption des nitrites ajoutés depuis les supports imprégnés ;

mais ne tient pas compte de :

- la répétabilité de l'échantillonnage de gaz par diffusion sur le site ;
- l'incertitude liée au facteur de conversion de la masse de NO_2 captée en terme de concentration en $\mu\text{g.m}^{-3}$ de NO_2 dans l'air ambiant.

Mode 3 : voir le paragraphe 2.1.8.4

Exposition de tubes à des atmosphères contrôlées de NO_2 générées dans des enceintes de simulation, suivie de la procédure de désorption dans la solution d'analyse puis de la lecture spectrophotométrique. La courbe d'étalonnage ainsi réalisée permet de relier directement l'absorbance mesurée à des concentrations en gaz dans l'air ambiant, en tenant compte des incertitudes liées à la linéarité du spectrophotomètre, à l'échantillonnage réel de gaz et à la désorption de ce gaz.

2.1.8.2 Étalonnage du spectrophotomètre

2.1.8.2.a Détermination de la longueur d'onde optimale

La littérature préconise plusieurs possibilités :

540, 542, 545 ou 550 nm.

La valeur 542 nm, la plus souvent utilisée dans les campagnes de mesure réalisées en France, est choisie justement pour sa fréquence d'apparition dans les mesures.



Cependant, cette valeur dépend de deux considérations :

- la nature exacte du réactif ;
- l'étalonnage physique du spectrophotomètre.

La longueur d'onde optimale est celle qui correspond à la lecture maximale pour une solution donnée. Si l'appareil le permet, il suffit de faire défiler la gamme de longueur d'onde (scanner) jusqu'à l'obtention de la réponse la plus élevée, sachant que la fonction de réponse présente un maximum très aplati.

Si l'appareil ne possède pas de fonction `SCAN`, il suffit de passer la solution étalon à chacune des longueurs d'onde citées précédemment (valeurs non limitatives), en repassant un « blanc » entre chaque essai pour recalibrer éventuellement le « zéro », et de relever la longueur d'onde pour laquelle la réponse du spectrophotomètre est maximale.

L'essentiel est de faire les lectures des gammes d'étalonnage et des échantillons à analyser au même moment et avec le même réglage de l'appareil.

2.1.8.2.b Courbe d'étalonnage du spectrophotomètre

Il convient d'établir la courbe de réponse du spectrophotomètre à des solutions titrées de nitrite de sodium afin d'établir la correspondance entre l'absorbance lue et la concentration de chaque solution d'étalonnage, puis de définir le domaine de linéarité de la méthode. La linéarité dépend de la concentration des réactifs et des performances du spectrophotomètre utilisé.

Dans huit fioles jaugées de 10 ml, introduire respectivement : 10 ; 20 ; 30 ; 40 ; 50 ; 60 ; 80 et 100 µl de la solution d'étalonnage N et compléter au trait de jauge avec le réactif colorimétrique E. Homogénéiser.

Les concentrations des différentes solutions étalons obtenues s'étendent de 0,1 µg.ml⁻¹ à 1,0 µg.ml⁻¹ de NO₂, donc au-delà de la limite de linéarité que l'on cherche à déterminer, et qui est de l'ordre de 0,7 µg de NO₂ dans 1 ml.

Yet this value depends on two considerations:

- the precise nature of the reagent;
- the spectrophotometer's physical calibration.

The optimum wavelength is the one that corresponds to the maximum reading for a given solution. Apparatus permitting, it is enough to scroll the wavelength range (scan) until the highest response is obtained, keeping in mind that the response function gives a very flattened maximum.

If the apparatus doesn't have a `SCAN` function, it is enough to analyse the standard solution at each of the wavelengths given above (non-limitative values) by placing a 'blank' between each trial to readjust, if need be, at zero and to note the wavelength for which the spectrophotometric response is the maximum.

What is essential is to do the readings of the ranges of calibration and of the samples to be analysed at the same time and with the same setting on the apparatus.

2.1.8.2.b The spectrophotometer's calibration curve

It is advisable to draw the spectrophotometer's response curve at standard solutions of sodium nitrite so as to establish the correspondence between the read absorbance and the concentration of each calibration solution, and to define the method's linearity range. The linearity depends on the concentration of the reagents and performances of the spectrophotometer used.

In 8 flasks calibrated at 10 ml, insert respectively: 10 - 20 - 30 - 40 - 50 - 60 - 80 - and 100 µl of the calibration solution N and supplement it to the gauge line with the colorimetric E reagent. Homogenise.

The concentrations of the different standard solutions obtained spread from 0.1 µg.ml⁻¹ to 1.0 µg.ml⁻¹ of NO₂, thus beyond the linearity range we are trying to determine and which are on the order of 0.7 µg of NO₂ in 1 ml.

Let the coloration develop at ambient temperature in the dark and away from all contamination. The development time of the coloration depending on the temperature is a minimum of 1 hour; 2 hours make it possible to ensure full development. The coloured solutions are stable for several days in the dark at 4 °C, but it is highly recommended to carry out spectrophotometric readings as soon as possible. In cases where tube analyses derived from on-site campaigns are different in time, it is all right for the calibration range to be prepared at the same time and kept in the same conditions as the samples coming from the sites.

Measure the absorbance A of the different standard solutions with a 542 nm wavelength by using the colorimetric E reagent as the reference. Indeed demineralised water can contain some trace of nitrite; moreover, the working atmosphere of the laboratory is not free of NO_2^- .

Draw the response curve by including the $A = f(C)$ absorbance Where concentration C is expressed in $\mu\text{g.ml}^{-1}$ of NO_2^- .

Within the linear range, the curve obtained is a straight line, the equation of which is close to:

either $A = 0.97C$ if C is expressed in $\mu\text{g.ml}^{-1}$,
or $A = 0.32m$ where m is the mass of NO_2^- in μg in 3 ml of reagent, with optical path cells equal to 1 cm.

The Beer-Lambert law is fulfilled up to about 0.7 in $\mu\text{g.ml}^{-1}$ depending on working conditions, or about 2,1 μg of NO_2^- per tube containing 3 ml of reagent.

Note 1: the volume of colorimetric E reagent is largely in excess in relation to nitrite solution additions, and the variation of the dilution factor between the different solutions (from 10 to 100 μl of nitrite N solution in 100 ml) introduces only a minimum error on the colouring obtained.

Note 2: this full verification process of the spectrophotometer is recommended for its initial use or after a heavy-duty maintenance operation that might have caused changes in the apparatus's performance.

Laisser les colorations se développer à température ambiante, à l'obscurité et à l'abri de toute contamination. Le temps de développement de la coloration qui dépend de la température est au minimum de 1 heure ; un temps de 2 heures permet d'assurer un développement complet. Les solutions colorées sont stables durant plusieurs jours dans l'obscurité à 4 °C mais il est fortement recommandé d'effectuer les lectures spectrophotométriques dès que possible. Dans le cas où les analyses de tubes issus de campagnes sur site sont différées dans le temps, il convient que la gamme d'étalonnage soit préparée en même temps et soit conservée dans les mêmes conditions que les échantillons provenant des sites.

Mesurer l'absorbance A des différentes solutions étalons à la longueur d'onde choisie de 542 nm, en utilisant le réactif colorimétrique E comme référence. En effet, l'eau déminéralisée peut contenir quelques traces de nitrite, et d'autre part l'atmosphère de travail du laboratoire n'est pas exempte de NO_2^- .

Tracer la courbe de réponse en portant l'absorbance $A = f(C)$ où la concentration C est exprimée en $\mu\text{g.ml}^{-1}$ de NO_2^- .

La courbe obtenue est, dans les limites de linéarité, une droite d'équation proche de :

$A = 0,97C$, si C est exprimée en $\mu\text{g.ml}^{-1}$;
 $A = 0,32m$, où m est la masse de NO_2^- en μg dans 3 ml de réactif, avec des cuves de trajet optique égal à 1 cm.

La loi de Beer-Lambert est respectée jusqu'à environ 0,7 en $\mu\text{g.ml}^{-1}$ selon les conditions de travail, soit environ 2,1 μg de NO_2^- par tube contenant 3 ml de réactif.

Note 1 : le volume de réactif colorimétrique E est en large excès par rapport aux ajouts de solution de nitrite, et la variation du facteur de dilution entre les différentes solutions (de 10 μl à 100 μl de solution de nitrite N dans 100 ml) n'introduit qu'une erreur minime sur les colorations obtenues.

Note 2 : cette procédure de vérification complète du spectrophotomètre est préconisée lors de sa première utilisation ou après une opération de maintenance lourde ayant pu occasionner des modifications des performances de l'appareil.



2.1.8.3 Efficacité de désorption d'ajouts dosés de nitrite de sodium

Cette procédure permet d'intégrer dans le résultat final l'efficacité de désorption d'ajouts dosés de solutions titrées de nitrite de sodium sur des grilles imprégnées vierges. Cette efficacité est en général de l'ordre de 95 %.

On dépose, sur huit lots de trois grilles imprégnées, 3 µl de chacune des solutions : F, G, H, I, J, K, L et M ; soit respectivement :

Solution / solution	F	G	H	I	J	K	L	M
Masse de NO ₂ ⁻ correspondante (en µg) Corresponding mass of NO ₂ ⁻ (in µg)	3,0	2,4	1,8	1,5	1,2	0,9	0,6	0,3

Introduire chaque lot de grilles ainsi chargées et un lot de trois grilles imprégnées vierges faisant office de blanc, dans des tubes à essai de laboratoire.

Ajouter dans chaque tube 3 ml de réactif colorimétrique E et laisser les colorations se développer au moins 1 heure (2 heures conseillées) à température ambiante, à l'obscurité et à l'abri de toute contamination, en retournant régulièrement les tubes. Un dispositif rotatif peut permettre d'assurer aisément ces retournements.

Les concentrations C' en NO₂⁻ sont respectivement égales à :
1,0 ; 0,8 ; 0,6 ; 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,2 et 0,1 µg.ml⁻¹,
soit au-delà de la limite de linéarité (0,7 µg.ml⁻¹).

On traitera de la même manière un ou plusieurs tubes préparés sans ajout de nitrite.

Les solutions colorées sont stables pendant plusieurs jours dans l'obscurité à 4 °C, mais il est préférable d'effectuer les lectures spectrophotométriques dès que possible pour limiter les contaminations.

Mesurer l'absorbance A' des différentes préparations étalons à la longueur d'onde choisie (542 nm), en utilisant comme blanc le réactif colorimétrique E.

L'eau déminéralisée peut contenir quelques traces de nitrite, et l'atmosphère de travail du laboratoire n'est pas exempte de NO₂.

The desorption effectiveness of additions of known amounts of sodium nitrite solutions

This process makes it possible to integrate the desorption effectiveness of additions of known amounts of standardised sodium nitrite solutions on unpolluted impregnated meshes in the final results. It is generally about 95 per cent effective.

3 µl of each of the following solutions are placed on eight batches of three impregnated meshes:

Place each batch of meshes thus impregnated and a batch of 3 impregnated virgin meshes serving as blanks in laboratory test tubes.

In each tube add 3 ml of colorimetric E reagent and let the colouring develop for at least 1 hour (2 would be better) at ambient temperature in the dark and away from all contamination, turning the test tubes regularly. A rotating device would make this turning process easy.

Concentrations C' in NO₂⁻ are respectively equal to:
1.0 - 0.8 - 0.6 - 0.5 - 0.4 - 0.3 - 0.2 and 0.1 µg.ml⁻¹,
all of them beyond the linearity range (0.7 µg.ml⁻¹).

One or several tubes prepared without nitrite additives will be treated in like manner.

Coloured solutions are stable for several days in the dark at 4°C, but it is preferable to carry out spectrophotometric readings as soon as possible to limit contamination.

Measure the absorbance A' of the different standard preparations at the selected wavelength (542 nm) by using the colorimetric E reagent as a blank.

The demineralised water may contain a few traces of nitrite, and the working atmosphere of the laboratory is not exempt from NO₂.

Draw the response curve by giving absorbance according to the concentration values C' : $A' = f(C')$.

The curve obtained should be an equation straight line close either to:

$A' = 0.97C'$, if C' is expressed in $\mu\text{g.ml}^{-1}$;

$A' = 0.32m$, where m is the NO_2 mass in μg recovered in 3 ml of reagent.

The values corresponding to the test tubes not having received the nitrite additive are deducted from the C' concentrations obtained.

The Beer-Lambert law is fulfilled up to about $0.7 \mu\text{g.ml}^{-1}$, or about $2.1 \mu\text{g}$ of NO_2 per 3 ml tube.

According to the value of the absorbent corresponding to the linearity range determined in 2.1.8.2.b, dilute the solutions of the above range twice, when the absorbance exceeds the linearity range, and resume the measurement. That makes it possible to determine the recovery in case of high concentrations.

For that, transfer 2 ml of the tinted solution to be diluted into a test tube and add the same volume of colorimetric E reagent. Stir and leave it to settle a few minutes.

Note 1: these digital values are given for illustrative purposes for the 1 cm cells of optical path.

Note 2: this process makes it possible to calibrate the full chain by including the spectrophotometer test and it should be done by the test laboratory at the first use of the method and in case an important parameter of the chain is changed (spectrophotometer, new reagent, change in the type of mesh).

Note 3: the 3 μl volumes used in the additions of known amounts are negligible compared to the 3 ml volumes of reagent E.

The effectiveness of standard NO_2 desorption sampled *in vitro*

The exposure of passive sampling tubes in controlled atmospheres of NO_2 requires a simulation chamber as well

Tracer la courbe de réponse en portant l'absorbance en fonction des concentrations C' : $A' = f(C')$.

La courbe obtenue doit être une droite, de formule proche de :

$A' = 0.97C'$, si C' est exprimée en $\mu\text{g.ml}^{-1}$;

$A' = 0.32m$, où m est la masse de NO_2 en μg récupérée dans 3 ml de réactif.

Les valeurs correspondant aux tubes n'ayant pas reçu d'ajout de nitrite sont défalquées des concentrations C' obtenues.

La loi de Beer-Lambert est respectée jusqu'à environ $0.7 \mu\text{g.ml}^{-1}$, soit environ $2.1 \mu\text{g}$ de NO_2 par tube de 3 ml.

Selon la valeur de l'absorbance correspondant à la limite de linéarité déterminée au paragraphe 2.1.8.2.b, diluer 2 fois les solutions de la gamme ci-dessus dont l'absorbance dépasse la limite de linéarité, et refaire la mesure. Cela permet de déterminer le recouvrement en cas de concentrations élevées.

Pour cela, transférer 2 ml de la solution colorée à diluer dans un tube à essai et ajouter le même volume de réactif colorimétrique E. Agiter et laisser reposer quelques minutes.

Note 1 : ces valeurs numériques sont données à titre indicatif pour des cuves de 1 cm de trajet optique.

Note 2 : cette procédure permet d'étalonner la chaîne complète en incluant le test du spectrophotomètre ; cette procédure est à effectuer par le laboratoire lors de la première utilisation de la méthode, et lors de modification d'un paramètre important de la chaîne (spectrophotomètre, nouveau réactif, changement de type de support).

Note 3 : les volumes de 3 μl utilisés dans les ajouts dosés sont négligeables devant les volumes de 3 ml de réactif E.

2.1.8.4 Efficacité de désorption de NO_2 titré échantillonné *in vitro*

L'exposition des tubes à échantillonnage passif dans des atmosphères contrôlées de NO_2 nécessite une enceinte de



simulation, ainsi qu'un matériel conséquent de génération de gaz pour étalonnage (cf. X PX 43-055).

Cette procédure permet :

- d'intégrer dans le résultat final l'efficacité d'échantillonnages réels d'ajouts dosés de NO₂ gazeux titrés sur des supports imprégnés vierges ;
- de voir l'efficacité de désorption du nitrite formé dans le réactif colorimétrique ;
- de relier les absorbances obtenues directement aux concentrations en NO₂ générées *in vitro*, éventuellement mesurées par un analyseur continu ;
- de s'affranchir d'un défaut éventuel de stœchiométrie entre NO₂ gaz et le nitrite de sodium (facteur de Saltzman, [2]).

Cette procédure complexe n'est pas détaillée dans ce document.

Mesure de la masse de NO₂ échantillonnée

Une fois les tubes retournés au laboratoire, il est recommandé de les analyser le plus rapidement possible. Cependant, dans le cas de campagnes importantes nécessitant la récupération longue d'un grand nombre de tubes, il se peut que l'analyse doive être différée. Les tubes peuvent dans ce cas être conservés pendant plusieurs jours à l'abri de la lumière et de toute contamination.

Ajouter dans chaque tube (tubes exposés et tubes témoins), 3 ml de réactif colorimétrique E et laisser les colorations se développer 1 à 2 heures à température ambiante, dans l'obscurité et à l'abri de toute contamination, en retournant régulièrement les tubes afin d'homogénéiser les nitrites désorbés dans le réactif colorimétrique. Un dispositif rotatif permet d'assurer aisément ces retournements.

On traitera de la même manière un ou plusieurs tubes témoins non exposés.

Les solutions colorées sont stables pendant plusieurs jours dans l'obscurité à 4 °C, mais il est préférable d'effectuer les lectures spectrophotométriques dès que possible.

as refined gas-generating equipment for calibration (cf. X PX 43-055).

This process makes it possible to:

- include in the final result the effectiveness of real samples of additions of known amounts of standardised gaseous NO₂ on the impregnated virgin meshes;
- enable the assessment of the desorption efficiency of the nitrite formed in the colorimetric reagent;
- directly connect the absorbencies obtained to the NO₂ concentrations generated *in vitro*, possibly measured by a continuous monitor;
- be free of a possible deviation from stoichiometry between NO₂ gas and sodium nitrite (the Saltzman factor, [2]).

This complex process is not provided in this document.

Measurement of the sampled NO₂ mass

When the tubes are back in the laboratory, it is recommended to analyse them as quickly as possible. Yet in cases of large campaigns requiring a long recuperation of a large number of tubes, analyses may have to be delayed. In this case the tubes can be stored for several days away from light and any contamination.

In each tube (exposed tubes and control tubes) add 3 ml of colorimetric E reagent and let the colouring develop for 1 to 2 hours at ambient temperature in the dark and away from any contamination, turning the tubes regularly so as to homogenise the nitrites desorbed in the colorimetric reagent. A rotating device makes this turning easy.

One or several unexposed control tubes will be treated in the same way.

Coloured solutions are stable for several days in the dark at 4°C, but it is preferable to carry out the spectrophotometric readings as soon as possible.



The absorbencies are measured by using the reagent E as a blank. They are transferred to the calibrating curve $A' = f(C')$.

One observes the C' values that represent the concentrations in μg of nitrite per ml of colorimetric reagent used, corresponding to the NO_2 gas captured by the impregnated meshes.

The values corresponding to the control tubes are deducted from the C' concentrations obtained.

If the read absorbance exceeds the previously defined linearity range, it is advisable to sample 2 ml of coloured solution with a pipette, pour it into a larger test tube and add, for example, an equivalent volume, i.e. 2 ml of virgin colorimetric reagent so as to dilute (twice in this example) the solution to be analysed.

Calculate the mass m in μg of NO_2 taken from the filter:

$$m = C' \cdot V \cdot F_{\text{dil}}$$

where:

V is the volume of colorimetric reagent used (3 ml);

C' is the concentration in nitrite taken from the calibration curve (in $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$);

F_{dil} is the factor of possible dilution (in general 1, but 2 in the above example).

Note 1: for each series of tubes analysed in the same day, it is vital to check the response of the spectrophotometer by measuring the absorbance of one of the standard solutions previously defined and by comparing it to the absorbance initially obtained when calibrating, or to completely re-do the calibrating curve.

Note 2: in case of large series, it is recommended to re-analyse a standard solution regularly, e.g. once for every 10 tubes exposed and to be careful at the same time to replace the solution E in the reference tank of the spectrophotometer.

Note 3: certain spectrophotometers work with calibrated test tubes instead of tanks. Given the possible dilution in larger sized receptacles and to limit the difficulties made by cleaning tubes having undergone contact

Les absorbances sont mesurées en utilisant comme blanc le réactif E. Elles sont reportées sur la courbe d'étalonnage $A' = f(C')$.

On relève les valeurs C' qui représentent les concentrations en μg de nitrite par ml de réactif colorimétrique utilisé et correspondant au gaz NO_2 capté par les supports imprégnés.

Les valeurs correspondant aux tubes témoins sont déduites des concentrations C' obtenues.

Si l'absorbance lue excède la limite de linéarité définie précédemment, il y a lieu de prélever à l'aide d'une pipette 2 ml de la solution colorée, de les verser dans un tube à essai de plus grande dimension et d'y ajouter par exemple, un volume équivalent, soit 2 ml de réactif colorimétrique vierge afin de diluer (deux fois dans cet exemple) la solution à analyser. Calculer la masse m en μg de NO_2 recueillie sur le filtre :

$$m = C' \cdot V \cdot F_{\text{dil}}$$

où :

V est le volume de réactif colorimétrique utilisé (3 ml) ;

C' est la concentration en nitrite relevée sur la courbe d'étalonnage (en $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$) ;

F_{dil} est le facteur de dilution éventuel (en général 1 ; mais 2 dans l'exemple ci-dessus).

Note 1 : pour chaque série de tubes analysés dans la même journée, il est indispensable de vérifier la réponse du spectrophotomètre en mesurant l'absorbance d'une des solutions étalons définies précédemment et en la comparant à l'absorbance obtenue initialement lors de l'étalonnage, ou de refaire complètement la courbe d'étalonnage.

Note 2 : dans le cas de séries importantes, il convient de repasser une solution étalon régulièrement, par exemple 1 fois pour 10 tubes exposés, et de veiller à remplacer à cette occasion la solution E dans la cuve de référence du spectrophotomètre.

Note 3 : certains spectrophotomètres fonctionnent avec des tubes à essais calibrés au lieu de cuves ; compte tenu des dilutions éventuelles dans des récipients de plus grands volumes et pour limiter des difficultés apportées par le net-



toyage de tubes ayant subi un contact avec le réactif colorimétrique, il est possible de transférer les supports exposés et témoins dans des tubes en verre de chimie et d'ajouter ensuite le réactif colorimétrique.

with the colorimetric reagent, it is possible to transfer the exposed and control meshes to glass chemistry tubes and then add the colorimetric reagent.



2.1.10

Détermination de la concentration dans l'air à partir de la masse échantillonnée

Il existe trois méthodes de détermination de la concentration en NO_2 dans l'air à partir des masses de NO_2 échantillonnées en mode passif dans les tubes et déterminées par spectrophotométrie.

Determining the concentration in the air from the sampled mass

There are three methods for determining the NO_2 concentration in the air from NO_2 masses sampled passively in the tubes and determined by spectrophotometry.

2.1.10.1 Méthode par étalonnage en laboratoire

On procède à l'exposition de tubes à des atmosphères contrôlées de NO_2 générées dans des enceintes de simulation, suivie de la procédure de désorption dans la solution d'analyse puis de la lecture spectrophotométrique. Cette procédure complexe requiert du matériel spécialisé et ne peut être mise en œuvre que dans des laboratoires. Elle n'est pas traitée dans ce document.

The method by in-laboratory calibration

The tubes are exposed to NO_2 controlled atmospheres generated in simulation chambers, followed by the desorption process in the analysis solution, then a spectrophotometric reading. This complex process requires specialised equipment and can only be implemented in laboratories. It is not dealt with in this document.

2.1.10.2 Méthode par intercomparaison

On procède à l'exposition de tubes dans l'air ambiant en parallèle avec une autre méthode.

The tubes are exposed in the ambient air in parallel with another method.

Cette procédure d'intercomparaison est réalisable par des organismes qui disposent, soit :

This intercomparison process can be conducted by bodies which can rely on either:

- d'analyseurs continus de NO_x par chimiluminescence (NF X 43-018) ;
- de laboratoires qui peuvent mettre en œuvre la méthode d'échantillonnage actif par aspiration de l'air à analyser dans des flacons barboteurs ou sur des supports imprégnés selon les normes NF X 43-009 et NF X 43-015.

- continuous monitors of NO_x by chemiluminescence (NF X 43-018);
- laboratories that can implement the active sampling method by the aspiration of air to be analysed into gas-sampling bubblers or onto impregnated meshes according to standards NF X 43-009 and NF X 43-015.

A series of parallel tests are done and the C_m averages of the concentrations measured by the active methods during exposure times t of the tubes for which the masses m_0 of sampled NO_2 were measured, by using the relationship of proportionality $C_m = k \times \frac{m_0}{t}$ obtained:

- by calculation (if a single adjustment test is done);
- or graphically (if several tests are done) by carrying C_m as a function of $\frac{m_0}{t}$.

The concentration C_x is calculated directly from the mass m_x obtained by analysis of a tube exposed for a time t :

$$C_x = k \times \frac{m_x}{t}$$

In fact this method is the most often used to check the concentrations determined by the calculation method given below.

The calculation method: Fick's law

2.1.10.3.a Fick's law

The nitrogen dioxide moves in the tube by molecular diffusion to the mesh impregnated with the absorbent, where it is absorbed.

At constant temperature and pressure, the one-way flux in laminary conditions of NO_2 in the air is governed by Fick's law [9] adapted to NO_2 :

$$F_1 = -D_{\text{NO}_2} \frac{\partial C_{\text{NO}_2}}{\partial z}$$

where:

- F_1 is the NO_2 flux (in $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$);
- D_{NO_2} is the coefficient of molecular diffusion of the NO_2 in the air (in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$);
- C_{NO_2} is the NO_2 concentration in the ambient air (in $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$);
- z is the length of the diffusion path (in cm).

On réalise une série d'essais parallèles et on calcule les moyennes C_m des concentrations mesurées par les méthodes actives pendant les durées d'exposition t des tubes pour lesquels on a mesuré les masses m_0 de NO_2 échantillonné, en utilisant la relation de proportionnalité $C_m = k \times \frac{m_0}{t}$ obtenue :

- par calcul (si un seul essai de calage est effectué) ;
- ou graphiquement (si plusieurs essais sont effectués) en portant C_m en fonction de $\frac{m_0}{t}$.

On calcule directement la concentration C_x à partir de la masse m_x obtenue par analyse d'un tube exposé pendant un temps t :

$$C_x = k \times \frac{m_x}{t}$$

Cette méthode est en fait le plus souvent utilisée pour vérifier les concentrations déterminées selon la méthode par calcul détaillée ci-après.

2.1.10.3 Méthode par calcul : loi de Fick

2.1.10.3.a Loi de Fick

Le dioxyde d'azote se déplace dans le tube par diffusion moléculaire jusqu'au support imprégné de l'absorbant où il est retenu.

À température et pression constantes, le flux unidirectionnel dans des conditions laminares de NO_2 dans l'air est régi par la loi de Fick [9] adaptée à NO_2 :

$$F_1 = -D_{\text{NO}_2} \frac{\partial C_{\text{NO}_2}}{\partial z}$$

où :

- F_1 est le flux de NO_2 (en $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) ;
- D_{NO_2} est le coefficient de diffusion moléculaire du NO_2 dans l'air (en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) ;
- C_{NO_2} est la concentration du NO_2 dans l'air ambiant (en $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) ;
- z est la longueur du parcours de diffusion (en cm).



Pour un échantillonneur tubulaire de longueur z et de section interne πr^2 parcouru par un gradient de concentration ($C_{\text{NO}_2} - C_s$) le long de celui-ci, la masse m de NO_2 transférée pendant un temps t peut-être obtenue à partir de la forme intégrée de la loi de Fick :

$$m = F_1 \pi r^2 t = \frac{D_{\text{NO}_2} (C_{\text{NO}_2} - C_s) \pi r^2 t}{z} \text{ (in } \mu\text{g)}$$

où :

m est la masse de NO_2 échantillonnée (en μg) ;

r est le rayon interne du tube (en cm) ;

t est le temps (en s) ;

C_s est la concentration du NO_2 au contact du support (en $\mu\text{g.cm}^{-3}$).

C_s étant considérée comme nulle au voisinage de l'absorbant, l'expression de m se simplifie ainsi :

$$m = \frac{D_{\text{NO}_2} C_{\text{NO}_2} \pi r^2 t}{z} \text{ (en } \mu\text{g)}$$

d'où :

$$C_{\text{NO}_2} = \frac{m z}{D_{\text{NO}_2} \pi r^2 t} \text{ (en } \mu\text{g.cm}^{-3}\text{)}$$

Le débit d'échantillonnage $\frac{D_{\text{NO}_2} \pi r^2 t}{z}$ ne dépend que des dimensions du tube, r et z , et du coefficient de diffusion de NO_2 dans l'air relevé dans les tables de constantes.

La masse m de NO_2 échantillonnée pendant un temps t est déterminée par analyse.

2.1.10.3.b Application numérique

$$C_{\text{NO}_2} = \frac{m z}{D_{\text{NO}_2} \pi r^2 t}$$

Pour le modèle de tube (version 1999) tel que défini au paragraphe 2.1.4, les caractéristiques sont :

$$r = 0,5455 \text{ cm et } z = 7,116 \text{ cm.}$$

For a tubular sampler of z length and an inside section πr^2 passed through by a concentration gradient ($C_{\text{NO}_2} - C_s$) along the gradient, the mass m of NO_2 transferred during a time t may be obtained from the integrated form of Fick's law:

$$m = F_1 \pi r^2 t = \frac{D_{\text{NO}_2} (C_{\text{NO}_2} - C_s) \pi r^2 t}{z} \text{ (in } \mu\text{g)}$$

where:

m is the mass of sampled NO_2 (in μg);

r is the internal radius of the tube (in cm);

t is the time (in s);

C_s is the concentration of the NO_2 on contact with the mesh (in $\mu\text{g.cm}^{-3}$).

With C_s being considered as nil near the absorbent, the expression of m is simplified in the following manner:

$$m = \frac{D_{\text{NO}_2} C_{\text{NO}_2} \pi r^2 t}{z} \text{ (in } \mu\text{g)}$$

hence:

$$C_{\text{NO}_2} = \frac{m z}{D_{\text{NO}_2} \pi r^2 t} \text{ (in } \mu\text{g.cm}^{-3}\text{)}$$

The uptake rate $\frac{D_{\text{NO}_2} \pi r^2 t}{z}$ depends only on the tube's size, r and z , and on the diffusion coefficient of NO_2 in the air taken from the tables of constants.

The mass m of NO_2 sampled in a time period t is determined by analysis.

2.1.10.3.b Digital application

$$C_{\text{NO}_2} = \frac{m z}{D_{\text{NO}_2} \pi r^2 t}$$

For the model of tube (version 1999) as defined in 2.1.4, the characteristics are:

$$r = 0.5455 \text{ cm and } z = 7.116 \text{ cm.}$$

$$D_{\text{NO}_2} = 0.154 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \text{ for NO}_2 \text{ (at 21.1}^\circ\text{C and 1.013 hPa) [7],}$$

$$= 554.4 \text{ cm}^2 \cdot \text{h}^{-1} \text{ for NO}_2 \text{ (at 21.1}^\circ\text{C et 1.013 hPa).}$$

The uptake rate is calculated:

$$\frac{D_{\text{NO}_2} \pi r^2}{z} = 0.0202 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} = 72,79 \cdot 10^{-6} \text{ in m}^3 \cdot \text{h}^{-1}.$$

If m is the mass in micrograms of NO₂ sampled during the exposure time t in hours, we calculate:

- the NO₂ concentration in $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$:

$$C_{\text{NO}_2} = \frac{m}{t \times 72,79 \cdot 10^{-6}} = 13\,738 \times \frac{m}{t} \text{ (in } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}\text{)}$$

- the concentration by volume of NO₂ in ppb at 21.1°C and 1013 hPa calculated in the same conditions as D_{NO_2} ; thus, 1 ppb of NO₂ is the equivalent of 1.905 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ of NO₂:

$$C_{\text{NO}_2} = \frac{m}{t \times 72,79 \cdot 10^{-6}} = 7,213 \times \frac{m}{t} \text{ (in ppb)}$$

Note : these values must be re-calculated if the size of the tubes is different from those of the above example.

Precautions about Passam Ag* tubes

Attention: several AASQAs (Air Normand, ASPA...) as well as the EMD have observed a systematic over-estimation of the results supplied by the tubes prepared and analysed by the Swiss laboratory Passam Ag* in relation to the automatic monitors (see for example the figure on the next page taken from tube/monitor comparisons done by Air Normand between 1997 and 2001).

$$D_{\text{NO}_2} = 0,154 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \text{ pour NO}_2 \text{ (à 21,1 }^\circ\text{C et 1 013 hPa) [7],}$$

$$= 554,4 \text{ cm}^2 \cdot \text{h}^{-1} \text{ pour NO}_2 \text{ (à 21,1 }^\circ\text{C et 1 013 hPa).}$$

On calcule le débit d'échantillonnage :

$$\frac{D_{\text{NO}_2} \pi r^2}{z} = 0,0202 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} = 72,79 \cdot 10^{-6} \text{ en m}^3 \cdot \text{h}^{-1}.$$

Si m est la masse en microgrammes de NO₂ échantillonnée pendant le temps d'exposition t en heures, on calcule :

- la concentration en NO₂ en $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$:

$$C_{\text{NO}_2} = \frac{m}{t \times 72,79 \cdot 10^{-6}} = 13\,738 \times \frac{m}{t} \text{ (en } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}\text{)}$$

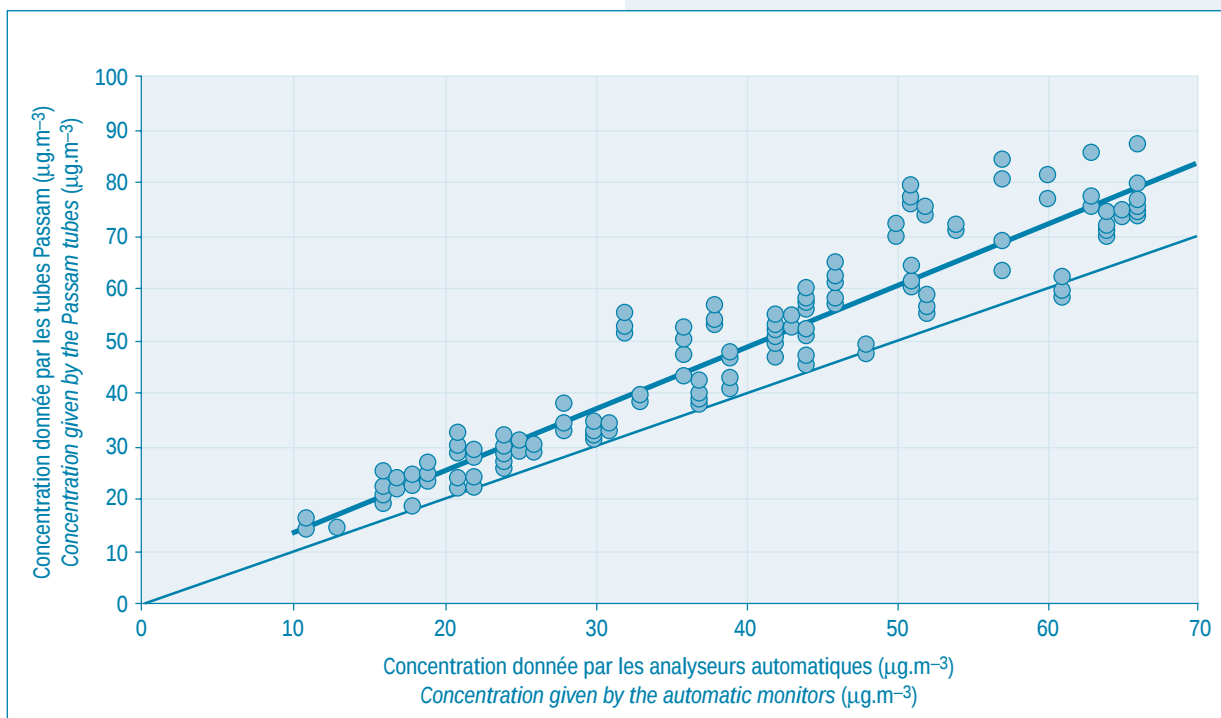
- le titre volumique de NO₂ en ppb à 21,1°C et 1 013 hPa calculé dans les mêmes conditions que D_{NO_2} ; ainsi, 1 ppb de NO₂ équivaut à 1,905 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ de NO₂ :

$$C_{\text{NO}_2} = \frac{m}{t \times 72,79 \cdot 10^{-6}} = 7\,213 \times \frac{m}{t} \text{ (en ppb)}$$

Note : ces valeurs doivent être recalculées si les dimensions des tubes sont différentes de celles de l'exemple donné ci-dessus.

2.1.10.4 Précautions à prendre pour les tubes Passam Ag*

Attention : plusieurs AASQA (AIR NORMAND, ASPA...) ainsi que l'EMD ont constaté une surestimation systématique des résultats fournis par les tubes préparés et analysés par le laboratoire suisse Passam Ag* par rapport aux analyseurs automatiques (voir par exemple le graphique ci-après issu de comparaisons tubes/analyseurs effectuées par AIR NORMAND entre 1997 et 2001).



Cette surestimation ne semble pas due, ou alors dans une faible mesure, aux effets de paramètres environnementaux (vitesse du vent, température...) mais plutôt à l'utilisation par Passam Ag* d'un débit d'échantillonnage qui n'est pas en accord avec l'application de la 1^{re} loi de Fick aux dimensions du tube : l'EMD a en effet montré que ce tube était légèrement conique et qu'il avait les dimensions présentées sur le schéma ci-dessous :

This over-estimation does not seem to originate from or only to a very slight degree the effects of environmental parameters (wind speed, temperature...) but rather to the use by Passam Ag* of an uptake rate that does not agree with the application of Fick's first law concerning the size of the tube: EMD has shown that this tube was slightly conical and that it had the measurements given in the following diagram:

	Côté ouvert / open end	Hauteur / height:	Diamètre intérieur en mm / Inside diameter in mm:
Mesures des dimensions de 20 tubes à diffusion <i>Measurements of 20 diffusion tubes</i>			
	←→	70 mm	10,04 (± 0,03)
	←→	65 mm	10,00 (± 0,02)
	←→	55 mm	9,91 (± 0,03)
Longueur du tube / tube length: 73,45 (± 0,05) mm	←→	45 mm	9,84 (± 0,02)
	←→	30 mm	9,70 (± 0,02)
Diamètre intérieur du tube : <i>Inside diameter of tube:</i> 9,79 (± 0,2) mm	←→	15 mm	9,56 (± 0,01)
	←→	5 mm	9,46 (± 0,01)
		Côté fermé / closed end	

Passam Ag uses an uptake rate of $0.8536 \text{ ml/min}^{-1}$, established from tests in controlled atmospheres, which is supposed to be adapted to an average ambient temperature of 9°C .

The application of Fick's first law to the tube measurements presented above leads to an uptake rate of $0.947 \text{ ml.min}^{-1}$ (use for this calculation of the reference value of the molecular diffusion coefficient of the NO_2 equal to $0.154 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ at 21.1°C and $1,013 \text{ hPa}$, given by Palmes [9] and used in the harmonised protocol).

This leads to recommending the use of the "calculated" value of the uptake rate ($0.947 \text{ ml.min}^{-1}$) instead of that supplied by Passam Ag ($0.8536 \text{ ml.min}^{-1}$). To correct the findings of the tubes supplied by Passam Ag and to return to the "calculated" value of the uptake rate, we then just have to multiply each "raw" concentration supplied by Passam Ag by a factor equal to 0.901 . The values of the tubes supplied by Passam Ag will thus be reduced by about 11 per cent.

Another way to proceed when there are enough tube/monitor comparisons is to achieve a correction of the bias from the data supplied by Passam Ag as described in the ISO 13752 standard (see the uncertainty chapter 4.2).

Passam Ag utilise un débit d'échantillonnage de $0,8536 \text{ ml.min}^{-1}$, établi à partir d'essais réalisés en atmosphères contrôlées, qui est sensé être adapté à une température ambiante moyenne de 9°C .

L'application de la 1^{re} loi de Fick aux dimensions du tube données ici en exemple conduit à un débit d'échantillonnage de $0,947 \text{ ml.min}^{-1}$ (utilisation pour ce calcul de la valeur de référence du coefficient de diffusion moléculaire du NO_2 égal à $0,154 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ à $21,1^\circ\text{C}$ et $1\,013 \text{ hPa}$, donné par Palmes [9] et utilisé dans le protocole harmonisé).

Ceci amène à préconiser l'utilisation de la valeur « calculée » du débit d'échantillonnage ($0,947 \text{ ml.min}^{-1}$) au lieu de celle fournie par Passam Ag ($0,8536 \text{ ml.min}^{-1}$). Pour corriger les résultats des tubes fournis par Passam Ag et se ramener à la valeur « calculée » du débit d'échantillonnage, il suffit de multiplier chaque concentration « brute » fournie par Passam Ag par un pondérateur égal à $0,901$. Ainsi, les valeurs des tubes fournies par Passam Ag seront diminuées d'environ 11 %.

Une autre façon de procéder lorsque l'on a suffisamment de comparaisons tubes/analyseurs est de réaliser à partir des données fournies par Passam Ag une correction du biais comme cela est décrit dans la norme ISO 13752 (voir le chapitre 4.2).



Protocole analytique
du tube à diffusion radiale

Analytic protocol
of the radial diffusion tube



Avant-propos

Cette partie provient du protocole diffusé par la Fondazione Salvatore Maugeri, qui y apporte régulièrement des améliorations.

Le dioxyde d'azote est chimioabsorbé par la triéthanolamine (TEA) sous forme de nitrites, qui sont ensuite analysés par spectrophotométrie visible.

Ouvrir le tube de verre, en sortir la cartouche et l'introduire dans un tube en verre ou en plastique de 10 ml. Ajouter 10 ml d'eau et agiter vigoureusement.

Attention : l'agitation vigoureuse est essentielle pour que tous les nitrites soient extraits de la cartouche. Il est recommandé d'utiliser un agitateur VORTEX pendant 15 secondes. Répéter l'opération avec des cartouches non exposées du même lot.

Détermination de la concentration en ion nitrite

Sur la cartouche *radiello**, tout le NO_2 est converti en ion nitrite ; on ne trouve aucun ion nitrate. Préparer les réactifs suivants :

- sulfanilamide : dissoudre 10 g de sulfanilamide dans 100 ml de HCl concentré et diluer à 1 000 ml avec de l'eau.
- NEDA : dissoudre 250 mg de N-(1-naphtyl) éthylène-diamine dihydrochlorate dans 250 ml d'eau (le NEDA doit être jeté s'il est devenu brun)

Prélever 1 ml ou un autre volume (voir le tableau ci-après) de la solution d'extraction de la cartouche, l'introduire dans un tube en verre et y ajouter 5 ml de la solution de sulfanilamide. Boucher le tube, l'agiter et attendre 5 minutes. Ajouter 1 ml de la solution de NEDA, agiter et attendre 10 minutes. Répéter l'opération avec les cartouches non exposées.

Mesurer l'absorbance des échantillons à 537 nm avec l'eau comme référence, y soustraire l'absorbance des cartouches non exposées.

Préparer de manière identique les étalons utilisés pour la courbe de calibration en utilisant des solutions de nitrite de

Foreword

This part comes from the protocol distributed by the Fondazione Salvatore Maugeri, which improves it on a regular basis.

The nitrogen dioxide is chemioabsorbed by the triethanolamine (TEA) in the form of nitrites, which are then analysed by visible spectrophotometry.

Open the glass tube, take out the cartridge and place it in a 10 ml glass or plastic tube. Add 10 ml of water and shake it vigorously.

NB: the vigorous shaking is essential for all the nitrites to be extracted from the cartridge.

The use of a VORTEX stirrer is recommended for 15 seconds. Repeat the operation with non-exposed cartridges of the same batch.

Determining the nitrite ion concentration

All NO_2 is converted into nitrite ion on the *radiello** cartridge; no nitrate ion is found. Prepare the following reagents:

- Sulphanilamide: dissolve 10 g of sulphanilamide in 100 ml of concentrated HCl and dilute to 1,000 ml with water.
- NEDA: dissolve 250 mg of N-(1-naphtyl) ethylenediamine dihydrochloride in 250 ml of water (the NEDA must be thrown away if it goes brown).

Take 1 ml or another volume (see the table below) of the extraction solution from the cartridge, put it in a glass tube and add 5 ml of the sulphanilamide solution. Seal the tube, shake it and wait for 5 minutes. Add 1 ml of the NEDA solution, shake it and wait for 10 minutes. Repeat the operation with the non-exposed cartridges.

Measure the absorbance of the samples at 537 nm with the water as reference; withdraw from it the absorbance of the non-exposed cartridges.

In identical manner prepare the standards used for the calibration curve by using solutions of sodium nitrite in



the range of 1 to 15 mg.l⁻¹ of nitrite ion. For nitrite ion concentrations greater than 15 mg.l⁻¹ (corresponding to an average exposure at 70 ppb for 7 days), absorbance goes out of the range. Then analyse the following sample volumes:

sodium dans la gamme de 1 à 15 mg.l⁻¹ d'ion nitrite. Pour des concentrations en ion nitrite supérieures à 15 mg.l⁻¹ (correspondant à une exposition moyenne à 70 ppb pendant 7 jours), l'absorbance sort du domaine. Analyser alors les volumes d'échantillons suivants :

Concentration moyenne de NO ₂ attendue sur 7 jours <i>Mean NO₂ concentration anticipated over 7 days</i>	Volume d'échantillon à prélever <i>Sample volume to take</i>	Volume d'eau à ajouter <i>Volume of water to add</i>
ppb	ml	ml
Jusqu'à / Up to 70	1	0
70 à / to 150	0,5	0,5
Supérieure à / Greater than 150	0,25	0,75

Concentration calculation

The uptake rate Q_{NO_2} at 298 K (25°C) is
0.200 ± 0.015 ng·ppb⁻¹ min⁻¹.

According to the Fondazione Salvatore Maugeri, a correction of the temperature effect is necessary, for the uptake rate depends on the temperature in the following relationship:

$$Q_{\text{NO}_2 (K)} = 0,00178K - 0,330 \quad (2)$$

Where:

$Q_{\text{NO}_2 (K)}$ is the uptake rate at temperature K in kelvin in 268 K to 313 K range (– 5°C to 40°C).

Concentration C_{NO_2} in ppb is then calculated according to the following equation:

$$C_{\text{NO}_2} = m_{\text{NO}_2} \times Q_{\text{NO}_2 (K)} \times t \quad (3)$$

Where:

m_{NO_2} is the nitrite mass in ng determined in the cartridge;

t is the exposure time in min;

$Q_{\text{NO}_2 (K)}$ is the uptake rate at temperature K in Kelvin.

Calcul de la concentration

Le débit d'échantillonnage Q_{NO_2} à 298 K (25°C) est :
0,200 ± 0,015 ng·ppb⁻¹ min⁻¹.

Selon la Fondazione Salvatore Maugeri, une correction de l'effet de la température est obligatoire, car le débit d'échantillonnage dépend de la température selon la relation suivante :

$$Q_{\text{NO}_2 (K)} = 0,00178K - 0,330 \quad (2)$$

où :

$Q_{\text{NO}_2 (K)}$ est le débit d'échantillonnage à la température K en kelvin dans le domaine 268 K – 313 K (– 5 °C à 40 °C).

La concentration C_{NO_2} en ppb est ensuite calculée selon la formule suivante :

$$C_{\text{NO}_2} = m_{\text{NO}_2} \times Q_{\text{NO}_2 (K)} \times t \quad (3)$$

où :

m_{NO_2} est la masse de nitrite en ng déterminée dans la cartouche ;

t est le temps d'exposition en min ;

$Q_{\text{NO}_2 (K)}$ est le débit d'échantillonnage à la température K en kelvin.



2.2.2



Étant donné que la relation (2) a été obtenue dans une chambre d'exposition où le suivi de la concentration générée était réalisé à l'aide d'un analyseur automatique, dont les résultats sont normalisés aux conditions 20 °C et 1 013 hPa, la concentration des échantillonneurs passifs obtenue par la relation (3) est, elle aussi, une concentration normalisée à 20 °C et 1 013 hPa.

Given that the relationship (2) was obtained in an exposure chamber where monitoring the generated concentration was realised with the help of an automatic monitor, the findings of which are standardised to the conditions of 20°C, 1013 hPa, the concentration of the passive samplers obtained by the relationship (3) is also a concentration standardised at 20°C and 1013 hPa.



Utilisation sur le
terrain des tubes NO₂

Using NO₂ tubes
in the field



Environnement du tube NO₂

2.3.1.1 Hauteur de pose

Dans ses rapports, ERLAP préconise de préférence de poser les tubes « entre 3 à 4 mètres du sol », essentiellement pour des raisons de vandalisme.

Le groupe de travail reprend cette recommandation pour les tubes situés en « fond ».

Pour les tubes en site de trafic, il est recommandé de les placer entre 2 et 3 mètres (recommandation du groupe de travail [10]), si aucun vandalisme n'est à craindre...

La distance au sol est mesurée à partir de la base du support du tube (lampadaire, poteau...).

2.3.1.2 Type de support

Le groupe de travail recommande : pylône, poteau, arbre étroit. Des supports peuvent être plantés spécialement, en se rapprochant le plus possible de la hauteur de pose recommandée.

Lorsque les tubes sont placés en milieu urbanisé, il faut avoir prévenu auparavant les communes. Les propriétaires des supports (EDF, France Telecom...) doivent également avoir été prévenus, avant si possible, de l'endroit exact de pose.

En hiver, faute de support adéquat, la pose de tubes sur des arbres est acceptée, hors période de végétation.

En période de végétation, les arbres sont à éviter en raison des interférences avec les feuilles et les pollens, ainsi que des possibles phénomènes d'adsorption / absorption.

Il peut être intéressant d'utiliser de la colle arboricole pour limiter les intrusions d'insectes dans les tubes.

The NO₂ tube environment

Installation height

In its reports ERLAP recommends installing the tubes at "between 3 and 4 metres from the ground", mostly for reasons of vandalism.

The Working Group (WG) also adopts this recommendation for 'background' tubes.

For traffic site tubes it is recommended placing them between 2 and 3 metres (working group recommendation, 'site characterisation' [10]), if there is no vandalism to be feared.

Distance to the ground is measured from the base of the tube support (lamppost, post...).

Type of carrier

The working group recommends: pylons, posts, thin trees. Carriers can be purposely erected by trying to adhere as much as possible to the recommended installation height.

When tubes are installed in urban areas, the municipalities must be informed beforehand. The carrier owners (EDF, France Telecom...) must also be informed beforehand of the exact installation place, if possible.

In winter, failing other adequate carriers, installing the tubes on trees is acceptable outside of the growing season.

In the growing season trees should be avoided because of interference from leaves and pollen, as well as the possible phenomena of adsorption/ absorption.

It might be interesting to use tree glue to limit the intrusion of insects into the tubes.

Distance to obstacles

- A traffic site:

“The traffic site should be a maximum of 5 m from a road infrastructure, the distance being taken vertically from the sampling point to the edge of the first lane of traffic, bus lane or parking area.”

These are the criteria adopted on the French national level for installing automatic monitoring stations [10] that must be adhered to insofar as possible: “minimum distance of 1 metre from any load-bearing structure with a space cleared of all obstacles of at least 180° for a wall and 270° on a roof”, which means a semi-sphere of clearance.

Adhering to these criteria is in line with the ERLAP recommendations, which are: “site allowing air to move freely around the tubes [...]; keep from attaching them in the proximity of surfaces likely to exhibit a high deposit level, which locally might reduce pollutant concentrations; avoid sites where the air is stagnant, which risks creating an area at the end of the tube where the NO₂ concentration is rarefied.”

Exception: When passive samplers are installed alongside automatic stations - for the purpose of comparing the two measuring methods - it is imperative that the samplers be placed as near as possible to the sampling head, even if the automatic station does not adhere to the manual's criteria [10] (a situation that should become progressively less frequent).

Way to attach the tubes

The following may be used:

- wooden parallelepipeds;
 - plastic (of the Serflex type) or adjustable metallic bands;
 - plastic clips;
- but above all protective boxes (see paragraph 2.3.3).

2.3.1.3 Distance aux obstacles

- Site trafic

« Le site trafic doit être à une distance maximale de 5 m d'une infrastructure routière, la distance étant prise de la verticale du point de prélèvement au bord de la première voie de circulation, de bus ou de stationnement. »

Ce sont les critères adoptés au niveau national pour implanter les stations de mesure automatiques [10] qui doivent être respectés dans la mesure du possible : « distance minimale de 1 mètre de toute structure porteuse, avec un dégagement libre de tout obstacle d'au moins 180° pour un mur et de 270° sur un toit » ; il s'agit donc d'avoir une demi-sphère de dégagement.

Le respect de ces critères va dans le même sens que les recommandations d'ERLAP, qui sont les suivantes : « site permettant à l'air de se déplacer sans restriction autour des tubes [...] » ; « éviter de les fixer à proximité des surfaces susceptibles de présenter une vitesse de dépôt élevée, ce qui pourrait localement diminuer les concentrations du polluant ; éviter les sites où l'air est stagnant, ce qui risque de créer à l'extrémité du tube une zone où la concentration de NO₂ s'est raréfiée. »

Exception : Lorsque des échantillonneurs passifs sont installés en parallèle avec des stations automatiques à des fins de comparaison des deux méthodes de mesure, il est impératif que les échantillonneurs soient placés au plus près de la tête de prélèvement, ceci même si la station automatique ne respecte pas les critères du guide [10] (situation qui devrait progressivement se raréfier).

2.3.1.4 Mode de fixation des tubes

Peuvent être utilisés :

- des parallélépipèdes de bois ;
 - des colliers de serrage en plastique (type Serflex) ou en métal ;
 - des clips en plastique ;
- mais surtout des boîtes de protection (voir le paragraphe 2.3.3).



2.3.1.5 Distance aux voies de circulation

Il faut adopter strictement les critères du guide méthodologique [10], à savoir entre autres :

- Site urbain

Débit (trafic moyen journalier annuel) en véh/jour <i>Flow (Annual Average Daily Traffic) in vehicles/day</i>	Distance minimale à la voie en mètres <i>Minimum distance from roadway in metres</i>
< 1 000	-
1 000 à 3 000	10
3 000 à 6 000	20
6 000 à 15 000	30
15 000 à 40 000	40
40 000 à 70 000	100
> 70 000	250

« La distance est prise de la verticale du point de prélèvement au bord de la première voie de circulation, de bus ou de stationnement. Il conviendra également de prendre en compte le nombre de voies, ainsi que la densité du trafic et de la vitesse. »

2.3.1.6 Influence / interférences possibles

Les réponses suivantes sont fournies en l'absence de résultats scientifiques et en vertu du principe de précaution.

Question : Si le tube est posé sur un lampadaire, la lumière et la chaleur peuvent-elles avoir une influence sur la mesure (dégradation du produit, modification de la concentration ambiante) ?

Réponse : Pas de réponse en l'état actuel. Simplement, la lumière du lampadaire est plus faible que celle ambiante. La question mérite surtout d'être posée lors de la pose de tubes quelques dizaines de centimètres en dessous de réverbères de type « boule », qui dégagent chaleur et lumière toute la nuit. L'utilisation de boîtes de protection opaques résout le problème éventuel.

Distance from roadways

The criteria of the methodological guide must be strictly adopted [10], i.e. including:

- Urban sites

"The distance is taken vertically from the sampling point to the edge of the first traffic lane, bus lane or parking lane. It is also recommended to consider the number of lanes as well as the traffic density and speed."

Influence/possible interferences

The following responses are given in the absence of scientific findings and by virtue of the precautionary approach.

Question: If the tube is placed on a lamppost, can the light and heat have an influence on the measurement (degradation of the product, modification of the ambient concentration)?

Answer: No answer at present. Simply that the lamp-post light is weaker than the ambient light. The question deserves to be asked especially when the tubes are installed a few dozen centimetres under lights of the 'ball' type that give off heat and light all night along. Using opaque protective boxes resolves any possible problems.

Question: Certain electric lampposts in wood are treated with tar (most especially used in the countryside). Are there any risks of VOC or other emissions (but perhaps negligible)?

Answer: Given the lack of scientific knowledge at present, it is better to avoid tar-treated wooden lampposts, especially for the organic compound samplers.

Tubes containing insects (spiders, cocoons, cobwebs...) should be analysed (without harming the analysis equipment); the analysis findings will be examined with particular care at the time of the validation/invalidation procedure of the results.

Question : Certains poteaux électriques en bois sont traités au goudron (ce type de poteaux est surtout rencontré en campagne). N'y a-t-il pas des risques de dégagements de COV ou autres (mais peut-être négligeables) ?

Réponse : Compte tenu des méconnaissances scientifiques à l'heure actuelle, mieux vaut éviter les poteaux en bois traités au goudron, spécialement pour des échantillonneurs de composés organiques.

Les tubes contenant des insectes (araignées, cocons, toiles...) doivent être analysés (sans abîmer le matériel d'analyse) ; les résultats d'analyse seront examinés avec un soin tout particulier lors de la procédure de validation / invalidation des résultats.

Positioning the NO₂ tube

The tube's orientation

- The Palmes tube (Gradko*, Passam Ag*): vertical (photo 1), to minimise interference with the carrier [11]. This bibliographical reference gives a maximum angle of 15° from the vertical.
- The *radiello** type tube: horizontal (photo 2). Yet a kit may be bought to transform it into a 'vertical' (where the samplers are used for individual exposure of people).



Positionnement du tube NO₂



2.3.2

2.3.2.1 Sens de pose du tube

- Tube de Palmes (type Gradko*, Passam Ag*) : vertical (photo 1), pour minimiser les interférences [11]. Cette référence bibliographique donne une inclinaison maximale de 15° par rapport à la verticale.
- Tube type *radiello** : horizontal (photo 2). Cependant, un kit peut être acheté pour le transformer en « vertical » (cas où les échantillonneurs sont utilisés pour l'exposition individuelle des personnes).





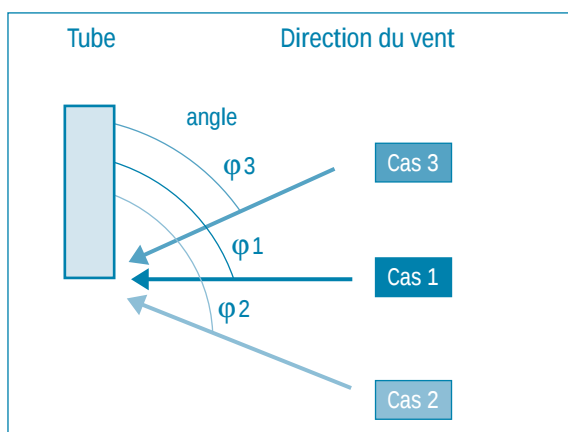
2.3.2.2 Orientation du tube

Dans la mesure du possible, les échantillonneurs doivent être tournés vers la source (voie de circulation pour des sites trafic, source fixe pour des sites industriels, agglomération dans le cas d'une étude à l'échelle d'un département), en évitant les situations de forte chaleur (notamment les expositions au Sud).

Cependant, il n'existe pas, à la connaissance du groupe de travail, d'étude de référence qui mettrait en évidence des différences entre des tubes exposés de part et d'autre d'un poteau. En 2001, Airparif a mené une étude sur une problématique voisine qui a montré qu'il n'y avait aucune différence significative entre les résultats de tubes placés dans différentes boîtes de protection de part et d'autre des cannes de prélèvement des analyseurs.

2.3.3 Boîtes de protection pour les tubes NO₂

Leur usage est recommandé et confirmé par les récentes études en chambre d'exposition sur l'influence du vent sur le débit d'échantillonnage. En effet, le vent peut créer soit une surestimation du débit d'échantillonnage du tube, soit une sous estimation suivant l'angle entre l'axe de déplacement de l'air et l'axe du tube :



- Cas 1 : si cet angle est de 90°, on est dans les conditions d'exposition du tube en chambre d'exposition. La vitesse du vent va créer des tourbillons de plus en plus importants à l'entrée du tube qui vont provoquer un raccourcissement du parcours de diffusion, d'où une augmentation progres-

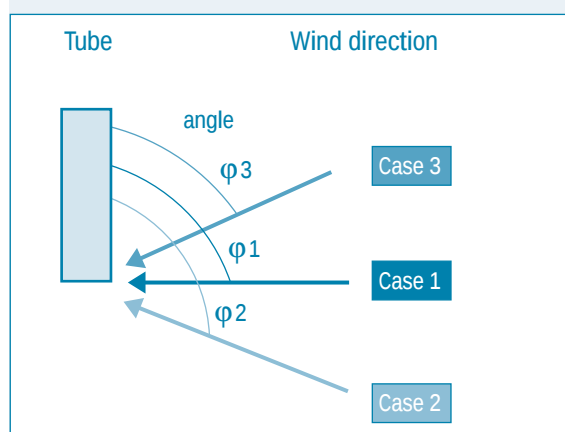
The tube's direction

Wherever possible, the samplers should be turned towards the source (roadway for the traffic sites, stationary source for the industrial sites, urban areas in cases of a survey on an area-wide scale), while avoiding strong heat sources (especially southern exposure).

As far as the working group knows there have been no reference studies that would show the differences between tubes exposed on different sides of the post. In 2001, Airparif conducted a survey on an adjacent question, which proved that there was no significant difference between the findings of tubes placed in different protective boxes on opposite sides of sampling lines of monitors.

Protective boxes for NO₂ tubes

Their use is recommended and confirmed by recent studies in exposure chambers about the influence of the wind on the uptake rate. Indeed the wind can create either an over-estimation of the tube's uptake rate, or an under-estimation depending on the angle between the direction of the air displacement and the tube's orientation:



- Case 1: an angle of 90° corresponds to the exposure conditions of the tube in an exposure chamber. The wind's speed will create stronger and stronger whirlwinds at the entrance to the tube, which will provoke a shortening of the diffusion's path, leading to a

progressive increase of the flux as presented in the figure in paragraph 2.3.3.1.

In ambient air two other cases may occur:

- Case 2: if the angle is greater than 90°, the air will flow directly into the tube. Then a larger increase would be expected in the uptake rate than that obtained in an exposure chamber.
- Case 3: inversely if the angle is less than 90°, the tube will act as a “screen” to the air displacement, and a zone of stagnant air will then form at the tube’s entrance that will increase the diffusion path of the pollutant and thus diminish the uptake rate.

Without a protective box, the tube is subjected to the three cases mentioned above. There will thus be positive and negative influences according to the direction and speed of the air displacement around the tube.

Inside the box the tube opening’s being located at a certain distance from the box’s opening, the sampler is therefore placed in an “intermediate” buffer volume (the box’s interior) beneficial to diffusion. Thus the effects of the air displacement in the three cases are minimised. The positive and negative influences will remain but will also be minimised.

Given the cost of the boxes, a compromise has to be made case by case between the campaign’s budget and the scientific recommendations.

The use of the protective boxes is imperative for membrane tubes (e.g. *radiello** tubes), not to protect them from the wind-the use of a membrane makes it possible not to have to worry about this factor-but because a rain-soaked cartridge is unusable.

The Passam type of cylindrical shelter

Passam Ag* markets two kinds of boxes:

- a grey, nearly closed box (two lids) in PVC for ozone tubes; these boxes make it possible to protect the tubes from the light, a parameter with an influence on the measurement of ozone;
- a white one with a red lid, open below, for NO₂ and SO₂ tubes.

sive du débit comme présentée sur la figure du paragraphe 2.3.3.1.

Dans l’air ambiant, deux autres cas peuvent se produire.

- Cas 2 : si l’angle est de plus de 90°, le flux d’air va pouvoir pénétrer directement dans le tube. On peut donc s’attendre à avoir une augmentation plus importante du débit d’échantillonnage que celle obtenue en chambre d’exposition.
- Cas 3 : à l’inverse, si l’angle est inférieur à 90°, le tube va « faire écran » au déplacement de l’air ; se forme alors une zone d’air stagnant à l’entrée du tube qui va augmenter le parcours de diffusion du polluant et, de ce fait, diminuer le débit d’échantillonnage.

Sans la boîte de protection, le tube est soumis aux trois cas de figure évoqués ici : on aura donc des biais positifs ou négatifs suivant l’axe et la vitesse de déplacement de l’air autour du tube.

Dans la boîte, l’ouverture du tube étant située à une certaine distance de l’ouverture de la boîte, l’échantillonneur est donc placé dans un volume tampon « intermédiaire » (intérieur de la boîte) propice à la diffusion. On minimise ainsi les effets de déplacement de l’air dans les trois cas de figure. Les biais positifs ou négatifs vont persister, mais ils vont être minimisés.

Compte tenu du coût des boîtes, un compromis doit cependant être établi au cas par cas entre le budget de la campagne et les recommandations scientifiques.

Pour les tubes à membrane (exemple : tubes *radiello**), l’usage de boîtes de protection est impératif, non pas pour les protéger du vent car l’utilisation d’une membrane permet justement de s’affranchir des problèmes liés à ce facteur, mais parce qu’une cartouche mouillée par la pluie est inutilisable.

2.3.3.1 Abri cylindrique de type Passam

Passam Ag* commercialise deux types de boîtes :

- une grise en PVC presque fermée (deux couvercles) pour les tubes ozone ; ces boîtes permettent de protéger les tubes de la lumière, paramètre ayant une influence sur la mesure de l’ozone ;
- une blanche à couvercle rouge, ouverte en bas, pour les tubes NO₂ et SO₂.

Photo 3 : Boîte blanche (NO₂ et SO₂) /
White Box (NO₂ and SO₂)

(source : Air Normand)



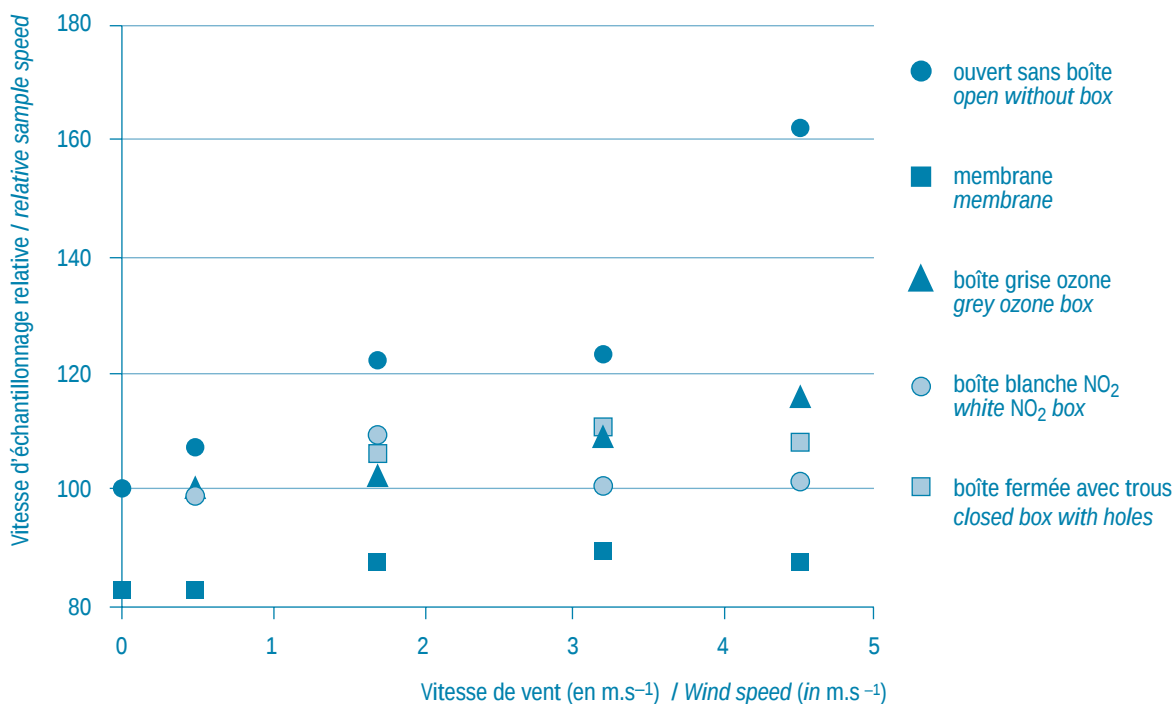
Photo 4 : Boîte grise (ozone) /
Grey box (ozone)

(source : Air Languedoc-Roussillon)



La conception de ces boîtes a été optimisée par Passam Ag*. Des boîtes de ce type permettent d'atténuer considérablement la vitesse du vent affectant les tubes, ce qui permet d'améliorer la reproductibilité de la méthode [12]. Le graphe ci-dessous reprend les résultats fournis par Passam Ag* pour différents types de boîtes en fonction de la vitesse du vent.

Passam Ag* has optimised the design of these boxes. Boxes of this type make it possible to greatly attenuate the wind speed affecting the tubes, which enables an improvement in the reproducibility of the method [12]. The graph below shows the findings supplied by Passam Ag for different types of boxes as a function of the wind speed.



Remarque : en ordonnée, 100 correspond à la concentration dans la chambre d'exposition à vitesse quasiment nulle, soit environ 0,1 m.s⁻¹. Selon Passam Ag*, les tubes fonctionnent jusqu'à 0,03 m.s⁻¹.

NB: on the Y-axis, 100 corresponds to the concentration in the exposure chamber at nearly zero speed, i.e. about 0,1 m.s⁻¹. According to Passam Ag*, the tubes function up to 0.03 m.s⁻¹.

These boxes reduce the wind speed at the open end of the tube, which might pose problems for already very-low wind speeds. Yet the working group has no knowledge of a survey either confirming or negating this hypothesis. Y. Yanizegawa demonstrated (1986) that the capture rate was stable for wind speeds over 0.2 m.s^{-1} [13].

Moreover the EMD carried out tube NO_2/NO_x monitor comparisons on four stations from March, 1998 to December, 1999 to prove the interest there is using protective boxes [14]. Each series of measurements consisted of three tubes exposed without a box, three tubes exposed with a box and a blank. The protective system tested was the grey Passam Ag* box. The findings are given in the two graphs on the next page.

A lower scattering of the points around the regression line by least squares is seen for the diffusion tubes placed in a protective box, translating a significant improvement in the precision of measurements. If the two variables (wind speed and angle between the tube's orientation and the wind direction) are taken into account, it can be explained that in the field a same slope for the two regression lines is found (with or without protective box), but a greater scattering of the group of points in the exposed tube without a box (linked to greater magnitude in the effects of the wind).

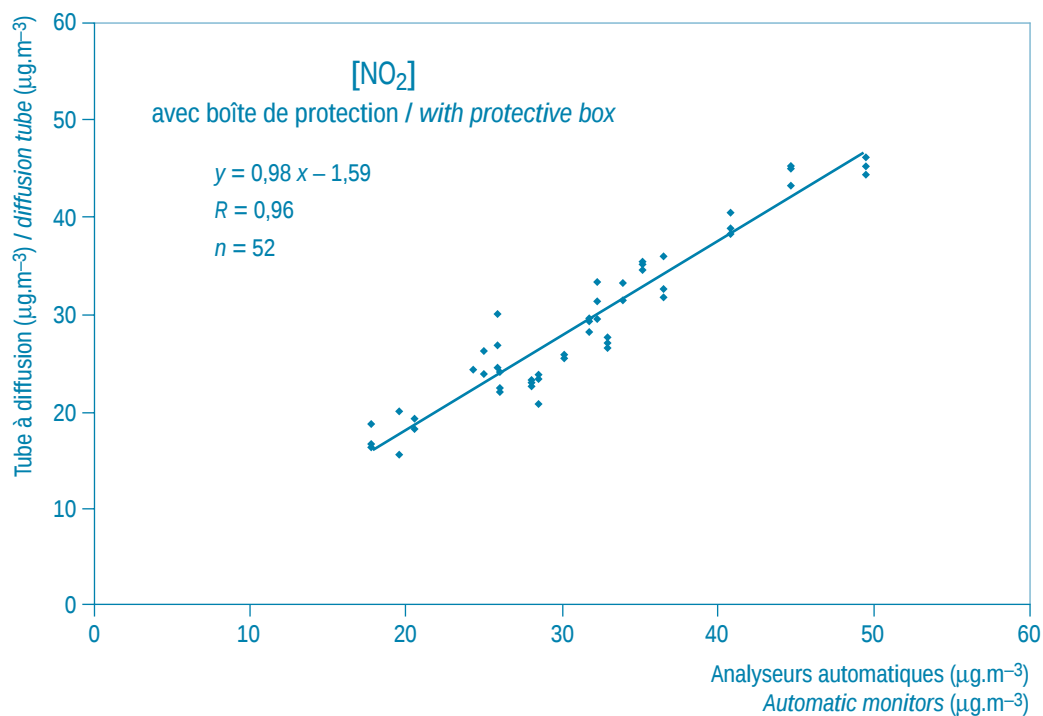
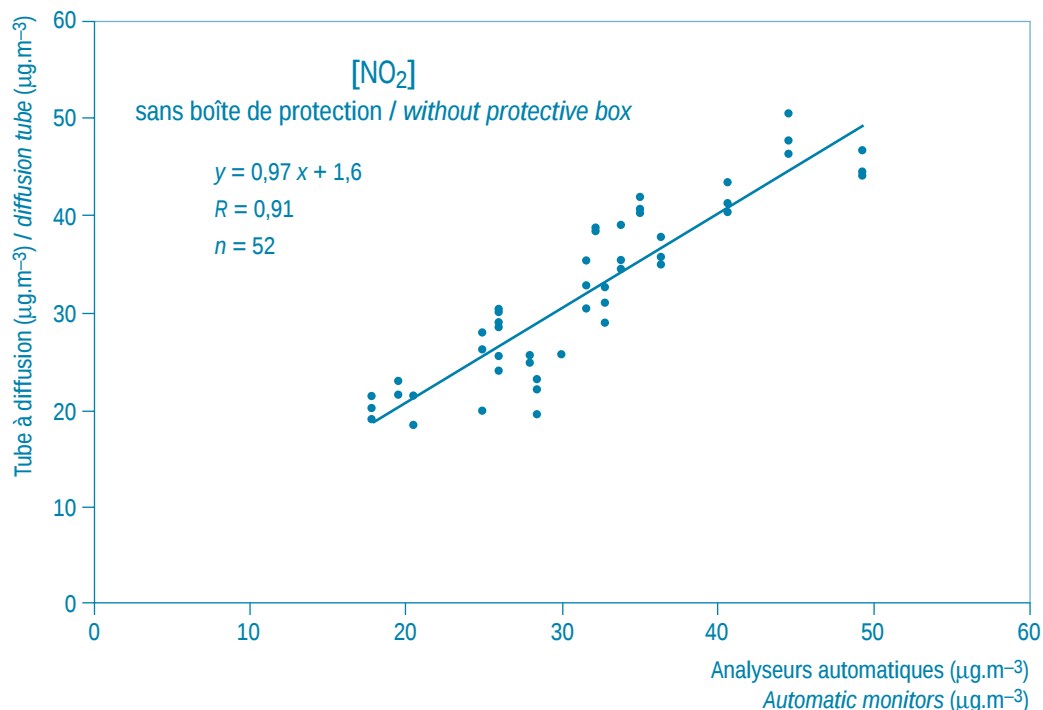
NB: In these tests the flux was considered non turbulent; use of the box also limits the variation of the measurements linked to this turbulence.

Ces boîtes diminuent la vitesse du vent à l'extrémité ouverte du tube, ce qui pourrait poser des problèmes pour des vitesses de vent déjà très faibles. Cependant, aucune étude confirmant ou infirmant cette hypothèse n'a été portée à la connaissance du groupe de travail. Y. Yanizegawa a montré (1986) que le taux de captation était stable pour des vitesses de vent supérieures à $0,2 \text{ m.s}^{-1}$ [13].

Par ailleurs, l'EMD a effectué des comparaisons tube NO_2 / analyseur de NO_x sur quatre stations de mars 1998 à décembre 1999 pour prouver l'intérêt d'utiliser les boîtes de protection [14]. Chaque série de mesure se composait de trois tubes exposés sans boîte, trois tubes exposés avec boîte et d'un blanc. Le système de protection testé était la boîte grise de Passam Ag*. Les résultats sont regroupés sur les deux graphes de la page suivante.

Une plus faible dispersion des points autour de la droite de régression par moindres carrés est observée pour les tubes à diffusion placés dans une boîte de protection, traduisant une amélioration significative de la précision des mesures. Si on prend en compte les deux variables (vitesse du vent et angle entre l'axe du tube et la direction du vent), on peut expliquer que, sur le terrain, on trouve une même pente pour les deux droites de régression (avec ou sans boîte de protection), mais une plus grande dispersion du nuage des points dans le cas du tube exposé sans boîte (liée à une amplitude plus importante des effets du vent).

Remarque : on a considéré dans ces essais que le flux était non turbulent ; l'emploi de la boîte limite également la variabilité des mesures liée à ces turbulences.



Comparaisons des concentrations de NO₂ mesurées par les tubes à diffusion (avec et sans boîte de protection grise) avec celles données par les analyseurs de NO_x.

Note : Il est possible de fabriquer relativement aisément des boîtes de type « Passam Ag* blanche » à partir de boîtes du commerce de prix modique (voir les initiatives d'ATMO

Comparisons of the NO₂ concentrations measured by diffusion tubes (with and without grey protective boxes) with those given by the monitors of NO_x.

Note: It is relatively easy to make boxes of the "white Passam*" variety from boxes sold at modest prices (see the ATMO Poitou-Charentes initiatives in this field). It is also

possible to have boxes of the “grey box” variety made by plastics technicians (see ASQUADRA’s initiatives in this field).

The *radiello** type of parallelepiped shelter

Open on three sides, these shelters (photo 5 below) offer only moderate protection from the wind and rain.

Fragile (especially the fasteners), they must be handled carefully. To consolidate them, some AASQAs attach them with adjustable metallic bands (and not plastic ones). Similar but more solid box types (in aluminium) have been marketed by the University of Murcia for the Macbeth survey (photo 6 below).

Photo 5 : Abri type *radiello**
*radiello** type shelter



The wind can get a ready hold on these boxes. In high winds, they are in danger of being swept away. The adjustable bands must therefore be solidly attached.

The main findings obtained in the exposure chamber for the Palmes tube of the harmonised protocol

This paragraph gives the findings of the laboratory tests done on the NO₂ diffusion tube of the harmonised protocol [14] established by the “passive sampler”

Poitou-Charentes dans ce domaine). Il est également possible de faire fabriquer des boîtes de type « boîte grise » par des plasturgistes (voir les initiatives d’ASQUADRA dans ce domaine).

2.3.3.2 Abri parallélépipédique type *radiello**

Ouverts sur trois côtés, ces abris (photo 5 ci-dessous) n’offrent qu’une protection modérée vis-à-vis de la pluie et du vent.

Fragiles (notamment au niveau des crochets), ils demandent à être manipulés avec soin. Pour les consolider, certaines AASQA les fixent avec des colliers de serrage en métal (et non en plastique). Des boîtes de géométrie similaires, mais plus solides (aluminium) ont été commercialisées par l’université de Murcia pour l’étude Macbeth (photo 6 ci-dessous).

Photo 6 : Abri type Macbeth
Macbeth type shelter



Ces boîtes offrent une très grande prise au vent, si bien qu’en période très ventée, les boîtes risquent de s’envoler. Les colliers de serrage doivent donc être solidement attachés.

Principaux résultats obtenus en chambre d’exposition pour le tube de Palmes du protocole harmonisé

Ce paragraphe présente les résultats des essais en laboratoire menés sur le tube à diffusion NO₂ du protocole harmonisé [14] établi par le groupe de travail. Ces essais ont été





réalisés dans l'enceinte d'exposition de l'École des Mines de Douai dans la cadre des travaux LCSQA. Le dispositif expérimental utilisé est décrit dans le rapport 2000 du LCSQA-EMD [15]. Il permet d'exposer les échantillonneurs sous différentes atmosphères contrôlées en concentration de NO_2 , en humidité relative, en température et en vitesse du vent. L'objectif de ces tests est d'évaluer les effets de ces trois facteurs météorologiques (humidité relative, température et vent) sur le débit d'échantillonnage.

2.3.4.1 Effet de l'humidité relative seule

Les tests ont été effectués pour des humidités relatives variant entre 20 % et 85 %, à une température constante de 20 °C. L'humidité relative (HR) n'a aucun effet significatif sur le débit d'échantillonnage.

2.3.4.2 Effet de la température seule

On ne peut pas, à l'heure actuelle, à partir de la connaissance de constantes physiques ou d'essais réalisés en chambre par l'École des Mines de Douai, définir des températures seuil à partir / au-delà desquelles on n'installe pas de tube, par exemple $T_{\min} = 0\text{ °C}$ et $T_{\max} = 40\text{ °C}$.

En effet, la connaissance de constantes physiques des composés, par exemple : TEA pure ; $T_{\text{cristallisation}} = 20\text{ °C}$ et $T_{\text{ébullition}} = 300\text{ °C}$ n'apporte pas de réponse, étant donné qu'ils ne sont jamais utilisés purs.

L'effet de la température a été évalué entre 2 °C et 40 °C, les autres paramètres restant constants. La relation théorique entre T et le débit d'échantillonnage conduit à une évolution du débit d'échantillonnage de moins de 0,2 % par Kelvin, tandis que des essais en chambre d'exposition, menés tant à l'École des Mines de Douai qu'à ERALP, ont mis en évidence une évolution de l'ordre de 1 % par Kelvin. Il est néanmoins difficile d'appliquer des corrections, car les vitesses de vent et les températures ne sont pas connues pour chaque site.

Remarque : si les analyses sont effectuées par un laboratoire prestataire, il est important de vérifier les conditions de

working group. These tests were done in the exposure chamber of the Douai Ecole des Mines within the framework of the LCSQA work. The experimental set-up used is described in the LCSQA-EMD's 2000 report [15]. It made it possible to expose the samplers under different controlled atmospheres in NO_2 concentration, relative humidity, temperature and wind speed. The goal of these tests was to evaluate the effects of these three meteorological factors (relative humidity, temperature and wind) on the uptake rate.

Effect of relative humidity only

Tests were carried out for relative humidity (RH) varying between 20% and 85% at a constant temperature of 20°C. The relative humidity had no significant effect on the uptake rate.

Effect of the temperature only

Based on the present knowledge of physical constants or tests done in chamber by the Douai École des Mines, it is not possible to define the threshold temperatures starting from/beyond which tubes are not installed, e.g.

$T_{\min} = 0\text{ °C}$ et $T_{\max} = 40\text{ °C}$.

Indeed knowledge of the physical constants of components (e.g. pure TEA; TEA pure ; $T_{\text{cristallisation}} = 20\text{ °C}$ et $T_{\text{boiling}} = 300\text{ °C}$) does not provide answers, given that they are never used pure.

The effect of temperature was evaluated between 2 °C and 40°C with the other parameters remaining constant. The theoretical relationship between T and the uptake rate leads to an evolution of the uptake rate of less than 0.2% Kelvin, while the tests in exposure chamber done both at the Douai École des Mines and at ERALP showed an evolution on the order of 1 per cent/K. It is however difficult applying corrections, for the wind speeds and temperatures are not known for each site.

NB: if the analyses are done by a service-provider laboratory, it is important to verify the temperature and pressure

conditions with which the uptake rate is calculated. A correction can sometimes prove to be necessary for returning this rate to the standard conditions (20°C, 1013 hPa) and thus be able to compare the concentrations obtained with those furnished by the automatic monitors and with the standard values.

See paragraph 2.3.4.4 for the combined influence of the temperature and humidity.

Wind effect

A total of 37 samplers were exposed to 11 wind speeds between 0.15 m.s⁻¹ à 2.4 m.s⁻¹. For each test a control tube (non-opened tube) was placed in the exposure chamber and analysed. Its answer is subtracted from those of the exposed tubes. In these tests the other parameters were kept constant: $C_{\text{NO}_2} = 200 \pm 20 \mu\text{g.m}^{-3}$, an exposure time of 24 hours, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$, and $\text{RH} = 50 \pm 3 \%$. The uptake rate estimated as a function of the wind speed is shown in the figure on the next page.

An increase in the uptake rate is seen with an increase in the wind speed. The evolution is of a logarithmic form, typified by a right increase at the beginning of the curve, i.e. at low wind speeds. Other works published on the subject show an evolution of the same sort for the passive samplers of widely varying geometries (Palmes badge and tube [16], radial diffusion sampler [17]).

The magnitude of the effect is especially high since the tube's uptake rate increases by more than 75 per cent between 0.2 and 2.2 m.s⁻¹. We note that the uptake rate deduced by Fick's law (72.8 cm³.h⁻¹) is found for low wind speeds on the order of 0.1 to 0.2 m.s⁻¹. The formation of turbulence inside the tube, thus leading to a reduction of the effective diffusion length, is the explanation most often given to describe this effect. With this hypothesis the shortening of the diffusion path would reach 43 per cent (i.e. 3.3 cm) for a wind speed of 2.2 m.s⁻¹.

température et de pression avec lesquelles le débit d'échantillonnage a été calculé. Une correction peut parfois s'avérer nécessaire pour ramener ce débit aux conditions standards (20 °C, 1013 hPa) et pouvoir ainsi comparer les concentrations obtenues avec celles fournies par les analyseurs automatiques et avec les valeurs normatives.

On se reportera au paragraphe 2.3.4.4 pour l'influence combinée de la température et de l'humidité.

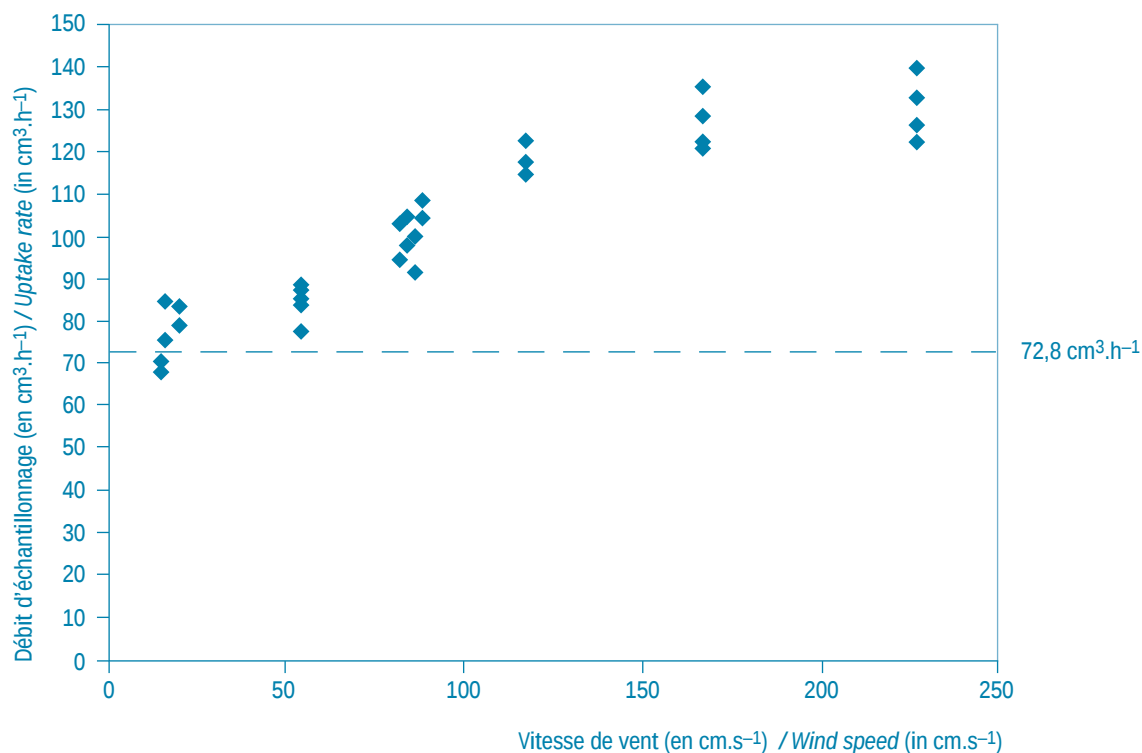
2.3.4.3 Effet du vent

Un total de 37 échantillonneurs a été exposé à 11 vitesses de vent s'échelonnant entre 0,15 m.s⁻¹ à 2,4 m.s⁻¹. Pour chaque essai, un tube témoin (tube non ouvert) a été placé dans la chambre d'exposition et analysé. Sa réponse est soustraite à celles des tubes exposés. Dans ces tests, les autres paramètres sont maintenus constants : $C_{\text{NO}_2} = 200 \pm 20 \mu\text{g.m}^{-3}$, une durée d'exposition de 24 heures, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$, et une humidité relative $\text{HR} = 50 \pm 3 \%$. Le débit d'échantillonnage estimé en fonction de la vitesse du vent est représenté sur la figure de la page suivante.

Une augmentation du débit d'échantillonnage est observée avec l'accroissement de la vitesse du vent. L'évolution est de forme logarithmique, caractérisée par un accroissement élevé en début de courbe, c'est-à-dire aux faibles vitesses de vent. D'autres travaux publiés sur le sujet montrent une évolution du même type pour des échantillonneurs passifs de géométrie très différentes (badge et tube de Palmes [16], tube à symétrie radiale [17]).

L'amplitude de l'effet est particulièrement élevée, puisque le débit d'échantillonnage du tube augmente de plus de 75 % entre 0,2 et 2,2 m.s⁻¹. Notons que le débit d'échantillonnage déduit de la loi de Fick (72,8 cm³.h⁻¹) est retrouvé pour des faibles vitesses de vent de l'ordre de 0,1 à 0,2 m.s⁻¹. La formation de turbulences, atteignant l'intérieur du tube et conduisant de ce fait à une réduction de la longueur de diffusion effective est l'explication la plus souvent avancée pour décrire cet effet. Avec cette hypothèse, le raccourcissement du parcours de diffusion atteindrait 43 % (soit 3,3 cm) pour une vitesse du vent de 2,2 m.s⁻¹.

Effet de la vitesse du vent sur le débit d'échantillonnage
The effect of wind speed on the uptake rate



Lors d'une campagne de mesure comprenant un nombre important de sites à échantillonner, la vitesse du vent ne peut être connue au niveau de chaque tube. Une correction déduite des tests en chambre d'exposition est donc difficilement applicable aux données « de terrain ». Une solution pour réduire l'effet du vent est de placer les échantillonneurs dans une boîte de protection, qui limite la variabilité des mesures (voir le paragraphe 2.3.3 et les graphiques correspondants).

In a measurement campaign including a large number of sites to be sampled, the wind speed for each tube cannot be known. A correction deduced from the exposure chamber tests is therefore hard to apply to 'field' data. One solution for reducing the wind effect is to put the samplers inside a protective box, which limits the variability of the measurements (see paragraph 2.3.3 and the corresponding graphs).

2.3.4.4 Effets combinés de la température et de l'humidité relative

Dans ces tests, des séries de trois échantillonneurs furent exposés à des conditions combinées de température et d'humidité relative. L'objectif est d'estimer l'influence séparée de chacun des deux facteurs et leur effet combiné sur le débit d'échantillonnage du tube. Les conditions d'exposition sont présentées sur la figure ci-après, elles couvrent des gammes de température de 2 °C à 40 °C et d'humidité relative de

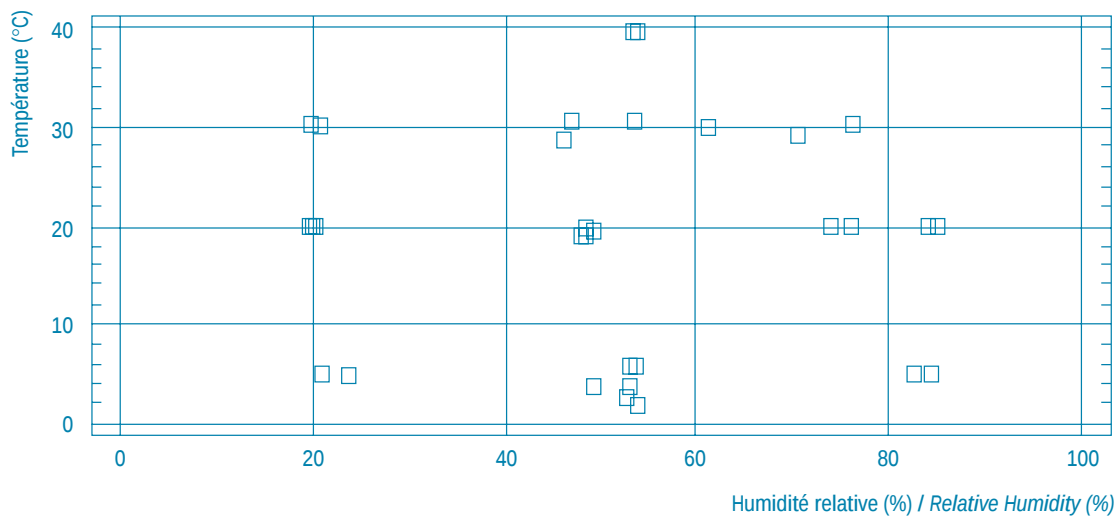
The combined effects of temperature and relative humidity

In these tests a series of 3 samplers was exposed to combined conditions of temperature and relative humidity. The objective is to estimate the separate influence of each of the two factors and their combined effect on the tube's uptake rate. The exposure conditions are given in the next graph, covering ranges of temperature from 2°C to 40°C and relative humidity of 20 per cent to 85 per cent.

The other parameters are kept constant: $C_{NO} = 200 \pm 20 \mu\text{g.m}^{-3}$, an exposure time of 24 hours and a wind speed of $0.54 \pm 0.05 \text{ m.s}^{-1}$.

20 % à 85 %. Les autres paramètres sont maintenus constants : $C_{NO_2} = 200 \pm 20 \mu\text{g.m}^{-3}$, une durée d'exposition de 24 heures et une vitesse du vent de $0,54 \pm 0,05 \text{ m.s}^{-1}$.

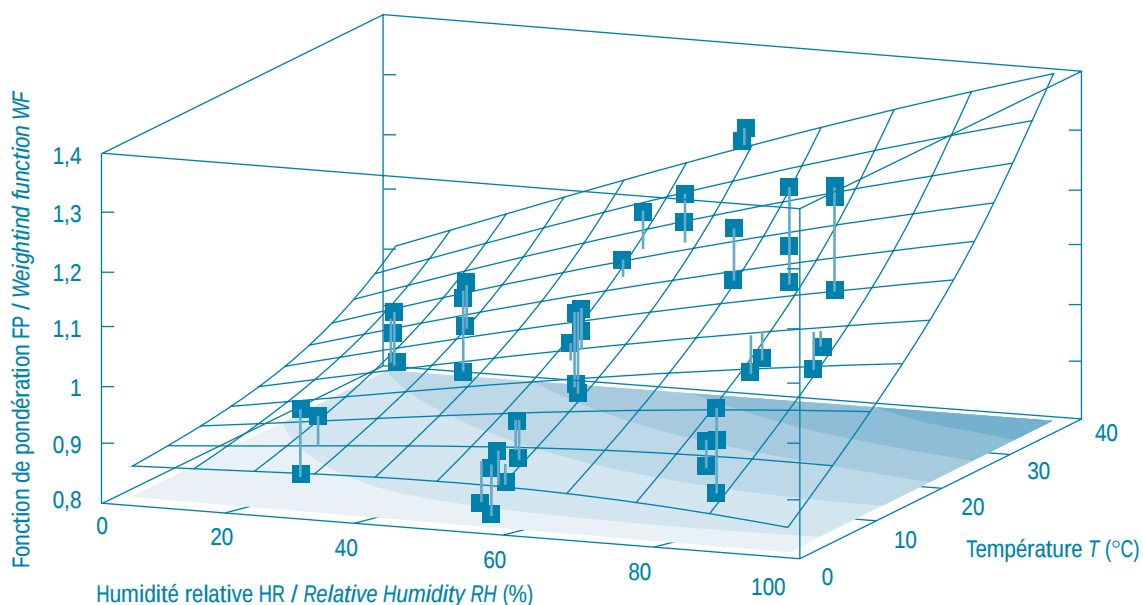
Conditions d'exposition des tubes au cours des essais en chambre d'exposition
Tube exposure conditions in chamber tests



The findings are expressed in terms of variation rates of the uptake rate (here called Weighting Function) in taking the value found in the standard conditions as reference ($T=20^{\circ}\text{C}$ et $\text{RH}=50\%$). The Weighting Function (WF) is equal to the relationship of the uptake rate estimated in the conditions tested on the value of this uptake rate found in standard conditions. The adjustment of the experimental values with the help of a non-linear regression (Marquardt's iterative method [18], makes it possible to establish the response surface presented in the two figures on the next page.

Les résultats sont exprimés en terme de taux de variation du débit d'échantillonnage (appelé ici fonction de pondération) en prenant comme référence la valeur trouvée dans les conditions standards ($T = 20^{\circ}\text{C}$ et $\text{HR} = 50\%$). La fonction de pondération (FP) est égale au rapport du débit d'échantillonnage estimé dans les conditions testées sur la valeur de ce débit d'échantillonnage trouvée dans les conditions standards. L'ajustement des valeurs expérimentales à l'aide d'une régression non linéaire (méthode itérative de Marquardt [18], permet d'établir la surface de réponse présentée sur les deux figures de la page suivante.

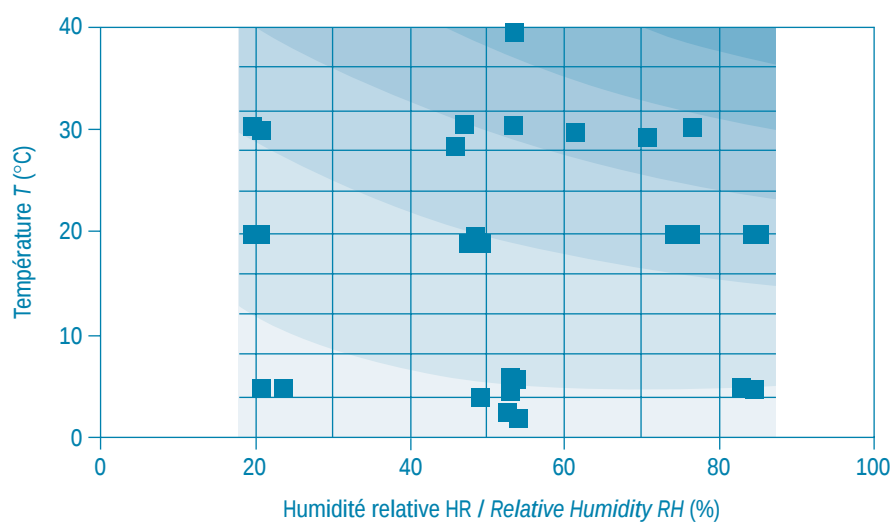
Représentation en 3D des résultats et surface de réponse

Findings in 3D and response surface

Fonction de pondération FP / Weighting function WF

0,8 - 0,9	0,9 - 1,0	1,0 - 1,1	1,1 - 1,2	1,2 - 1,3	1,3 - 1,4
-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

Contours de la surface de réponse

Contours of the response surface

Fonction de pondération FP / Weighting function WF

0,8 - 0,9	0,9 - 1,0	1,0 - 1,1	1,1 - 1,2	1,2 - 1,3	1,3 - 1,4
-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

Findings of the non-linear regression done on the experimental data dealing with the effects of temperature and relative humidity.

The multi-factor ANOVA analysis of variance shows that the two parameters (temperature and humidity), as well as their interaction, have a significant effect on the uptake rate on a confidence level of 95 per cent.

Nonetheless the deviations remain moderate for a broad field of meteorological conditions, with the uptake rate value moving away more than 10 per cent of the reference value only for the following conditions:

- 1) $T < 5^{\circ}\text{C}$;
- 2) $T < 10^{\circ}\text{C}$ and $\text{RH} < 25\%$;
- 3) $T > 25^{\circ}\text{C}$ and $\text{RH} > 70\%$.

A weighting function is deduced from the use of these results:

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

with:

RH is the relative humidity (%) and T the temperature ($^{\circ}\text{C}$).

To take this correction into account, it suffices to use the 'corrected' uptake rate dE' that is defined by the following relationship (or more simply to multiply the raw concentration by the weighting function WF):

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

where:

dE is the uptake rate (at 21.1°C and 1013 hPa) equal to $72.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$;

WF is the weighting function.

Insofar as possible we therefore recommend applying this correction, especially for measurements done under particular temperature and relative humidity conditions previously mentioned which lead to a correction surpassing 10 per cent. Applying this correction

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

L'analyse de variance ANOVA multi-facteurs montre que les deux paramètres (température et humidité), ainsi que leur interaction, ont un effet significatif sur le débit d'échantillonnage au niveau de confiance de 95 %.

Néanmoins, les déviations restent modérées pour un large domaine de conditions météorologiques ; la valeur du débit d'échantillonnage s'écartant de plus de 10 % de la valeur de référence que pour les conditions suivantes:

- 1) $T < 5^{\circ}\text{C}$;
- 2) $T < 10^{\circ}\text{C}$ et $\text{HR} < 25\%$;
- 3) $T > 25^{\circ}\text{C}$ et $\text{HR} > 70\%$.

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

où :

HR est l'humidité relative (%) et T est la température ($^{\circ}\text{C}$).

Pour prendre en compte cette correction, il suffit d'utiliser le débit d'échantillonnage « corrigé » dE' qui se définit par la relation suivante (ou plus simplement de multiplier la concentration brute par le facteur de pondération FP) :

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

où :

dE est le débit d'échantillonnage (à $21,1^{\circ}\text{C}$ et 1 013 hPa) égal à $72,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$;

FP est la fonction de pondération.

Nous préconisons donc, dans la mesure du possible, d'appliquer cette correction, surtout pour les mesures réalisées sous des conditions particulières de température et d'humidité relative évoquées précédemment qui amènent à une correction dépassant les 10 %. L'application de cette correc-

tion sera testée ultérieurement sur un jeu de données correspondant à des comparaisons tube/analyseur réalisées au cours de différentes campagnes de mesures. À la lumière de ces résultats, les modalités « optimales » d'application de cette correction seront précisées.

Remarque : l'application de ce facteur correctif permet à la fois de corriger l'effet de la température et de l'humidité mais également de normaliser à 20 °C et 1 013 hPa. En effet, le calcul de dE' est déduit de la concentration donnée par l'analyseur (à 20 °C et 1 013 hPa) et de la masse de nitrite piégée dans le tube soit :

$$dE' = \frac{C_{\text{analyseur}}}{m_{\text{tube}} \times t_{\text{expo}}} = \frac{dE}{FP}$$

dE est pris comme une constante et FP varie en fonction de dE' trouvé expérimentalement et qui découle du résultat de l'analyseur automatique, dont les résultats correspondent à 20 °C et 1 013 hPa.

2.3.5 Standardisation ou normalisation des mesures

Les textes réglementaires demandent que les concentrations soient exprimées à 20 °C et 1 013 hPa (1 atm) ; en outre, les analyseurs automatiques de NO_x sont eux-mêmes standardisés à ces conditions. Il apparaît donc indispensable de standardiser les mesures des tubes à diffusion.

2.3.5.1 Correction de température et normalisation à 20 °C et 1 013 hPa : éléments théoriques

Les concentrations sont calculées selon la formule suivante qui résulte de l'application de la 1^{re} loi de Fick :

Équation 1

$$C \text{ (en } \mu\text{g.m}^{-3}\text{)} = \frac{m}{Q \times t}$$

will be subsequently tested on a set of data corresponding to tube-monitor comparisons carried out during various measurement campaigns. In the light of these results, "optimum" modalities for applying this correction will be specified.

NB: applying this corrective factor makes it possible to both correct the effect of temperature and humidity and standardise at 20°C and 1013 hPa. Indeed calculating the dE' is deducted from the concentration given by the monitor (at 20°C and 1013 hPa) and from the nitrite mass trapped in the tube, or:

$$dE' = \frac{C_{\text{monitor}}}{m_{\text{tube}} \times t_{\text{expo}}} = \frac{dE}{WF}$$

dE is taken as a constant, and WF varies as a function of the dE' found experimentally and which derives from the finding of the automatic monitor, the findings of which correspond to 20°C and 1013 hPa.

Measurement standardisation or normalisation

Regulatory material asks that the concentrations be expressed at 20°C and 1013 hPa (1 atm); the automatic monitors of NO_x are moreover standardised at these conditions. It therefore seems vital to standardise the diffusion tube measurements.

Temperature correction and normalisation at 20°C, 1013 hPa: theoretical elements

Concentrations are calculated according to the following equation which derives from applying Fick's 1st law:

Equation 1

$$C \text{ (in } \mu\text{g.m}^{-3}\text{)} = \frac{m}{Q \times t}$$

with

m is the mass of nitrite found in the tube (μg);

t is the tube's exposure time;

Q is the diffusive rate in $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$ which is expressed according to the following equation:

Equation 2

$$Q \text{ (in } \text{cm}^{-3} . \text{min}^{-1} \text{)} = D \times \frac{S}{z}$$

where:

D is the diffusion coefficient of the NO_2 (en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$);

S is the tube section (cm);

z is the tube length (cm).

The value of D was given by Palmes at a temperature of 21.1°C and 1013 hPa or $0.154 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$.

Nonetheless D varies slightly with the temperature. A theoretical model proposed by Hirschfelder for determining the diffusion coefficient of one species 1 in the air (noted here 2) shows this dependence:

$$D_{12} = 0.00185583 \times T^{3/2} \times \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right)^{1/2} \frac{1}{P \sigma_{12}^2 \Omega_D}$$

where:

T is the temperature (in K);

σ_{12} is the collision diameter (in angström);

P is the pressure (in atm);

Ω_D is the collision integral;

M_1 et M_2 are the molecular weight of species 1 and 2;

K is the constant depending on the nature of the species present.

This equation, which makes it possible to determine a diffusion coefficient, is not the only one; others exist with more or less empirical bases (see pp. 86-94 of [12]).

où

m est la masse de nitrite trouvé dans le tube (μg) ;

t est le temps d'exposition du tube (s) ;

Q est le débit d'échantillonnage en $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$ qui s'exprime selon la formule suivante :

Équation 2

$$Q \text{ (en } \text{cm}^{-3} . \text{min}^{-1} \text{)} = D \times \frac{S}{z}$$

où :

D est le coefficient de diffusion du NO_2 (en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) ;

S est la section du tube (en cm) ;

z est la longueur du tube (en cm).

La valeur de D a été donnée par Palmes à une température de $21,1^\circ\text{C}$ et 1 013 hPa, soit $0,154 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$.

Toutefois D varie légèrement avec la température. Un modèle théorique proposé par Hirschfelder pour déterminer le coefficient de diffusion d'une espèce 1 dans l'air (noté ici 2) montre cette dépendance :

$$D_{12} = 0,001\,855\,83 \times T^{3/2} \times \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right)^{1/2} \frac{1}{P \sigma_{12}^2 \Omega_D}$$

où :

T est la température (en K) ;

σ_{12} est le diamètre de collision (en angström) ;

P est la pression (en atm) ;

Ω_D est l'intégrale de collision ;

M_1 et M_2 sont les poids moléculaires des espèces 1 et 2 ;

K est la constante fonction de la nature des espèces en présence.

Cette équation, qui permet de déterminer un coefficient de diffusion, n'est pas la seule ; il en existe d'autres avec des bases plus ou moins empiriques (voir pp. 86-94 de [12]).

Si on retient ce modèle, le coefficient de diffusion du composé et donc le débit est fonction de $T^{3/2}$, mais aussi de P^{-1} :

$$Q = f(T^{3/2}; P^{-1}).$$

Donc Q , en fonction de la température réelle T du site, va s'écrire (en utilisant un débit d'échantillonnage à 21,1 °C) :

Équation 3

$$Q_T = Q_{21,1} \times \left(\frac{273 + T}{294,1} \right)^{1,5} \times \frac{101\,325}{P}$$

Par ailleurs, la directive fille sur le NO₂ demande à ce que les résultats soient exprimés à 20 °C et 1 013 hPa. Pour cela il faut utiliser la loi des gaz parfaits soit :

Équation 4

$$P V = n R T$$

D'où :

Équation 5

$$V_{st} = \frac{P_x \times V_x \times T_{st}}{P_{st} \times T_x}$$

où :

V_{st} est le volume standard prélevé ramené à 20 °C et 1 013 hPa (en m³) ;

P_x est la pression atmosphérique moyenne durant le prélèvement (Pa) ;

T_{st} est la température standard en Kelvin, soit 293 K ;

P_{st} est la pression standard en Pascal, soit 101 325 Pa ;

T_x est la température moyenne durant le prélèvement (en K) ;

V_x est le volume réel prélevé (en m³).

If this model is retained, the diffusion coefficient of the component and thus the flow rate is a function of $T^{3/2}$, but also of P^{-1} : $Q = f(T^{3/2}; P^{-1})$.

Thus Q , as a function of the real temperature T of the site, will be written (by using an uptake rate at 21.1 °C):

Equation 3

$$Q_T = Q_{21,1} \times \left(\frac{273 + T}{294,1} \right)^{1,5} \times \frac{101\,325}{P}$$

Moreover, the daughter directive on NO₂ requests that the results be expressed at 20 °C and 1013 hPa. For that the ideal gas law must be used, i.e.:

Equation 4

$$P V = n R T$$

From which:

Equation 5

$$V_{st} = \frac{P_x \times V_x \times T_{st}}{P_{st} \times T_x}$$

where:

V_{st} is the standard volume sampled returned to 20 °C and 1013 hPa (in m³);

P_x is the average atmospheric pressure during the sampling (Pa);

T_{st} is the standard temperature in Kelvin, i.e. 293 K;

P_{st} is the standard pressure in Pascals, i.e. 101325 Pa;

T_x is the average temperature during the sampling (in K);

V_x the real volume sampled (in m³).

Equation 6

$$V_x = \frac{Q_T \times t}{1\,000\,000} = \frac{Q_{(21,1\,^{\circ}\text{C})}}{1\,000\,000} \times \left(\frac{T_x}{294,1} \right)^{1,5} \times t \times \frac{101\,325}{P_x}$$

where:

Q is the sampling rate (in $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$);
 t is the cartridge exposure time (in s);
 V_x is (in m^3);
 P_x is the pressure (in Pa).

The C_{St} concentration at 20°C and 1013 hPa is thus expressed in the following manner (equations 5 + 6):

Equation 7

$$C_{\text{St}} (\text{en } \mu\text{g}.\text{m}^{-3}) = \frac{m (\text{en } \mu\text{g})}{V_{\text{St}}} = \frac{m \times T_x \times 101\,325}{Q_{(21,1\,^{\circ}\text{C})} \times t \times \left(\frac{T_x}{294,1} \right)^{1,5} \times 293 \times P_x} \times \frac{P_x}{101\,325}$$

After simplification, equation 7 thus becomes:

$$C_{\text{St}} (\text{en } \mu\text{g}.\text{m}^{-3}) = \frac{C_{\text{raw}} \times (294,1)^{3/2}}{T_x^{1/2} \times 293}$$

where T_x is expressed in K.

The Pressure component thus disappears from the equation.

Example :

For a 'raw' concentration of 40.0 $\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$ of NO_2 for an exposure time of 14 days the standardised concentration

Équation 6

où :

Q est le débit d'échantillonnage (sampling rate) (en $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$) ;
 t est le temps d'exposition de la cartouche (en s) ;
 V_x est le volume (en m^3) ;
 P_x est la pression (en Pa).

La concentration C_{St} à 20 °C et 1 013 hPa s'exprime donc de la façon suivante (équations 5 + 6) :

Équation 7

Après simplification, l'équation 7 devient donc :

$$C_{\text{St}} (\text{en } \mu\text{g}.\text{m}^{-3}) = \frac{C_{\text{brute}} \times (294,1)^{3/2}}{T_x^{1/2} \times 293}$$

où T_x est exprimée en K.

La composante pression disparaît donc de la formule.

Exemple :

Pour une concentration brute de 40,0 $\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$ de NO_2 pour une durée d'exposition de 14 jours on peut calculer la concentra-

tion normalisée à 20 °C et 1 013 hPa de la manière suivante (pour $T_x = 10^\circ\text{C}$) :

$$C_{st} (\mu\text{g}.\text{m}^{-3}) = \frac{40,0 \times 294,1^{1,5}}{\sqrt{283 \times 293}} = 40,9$$

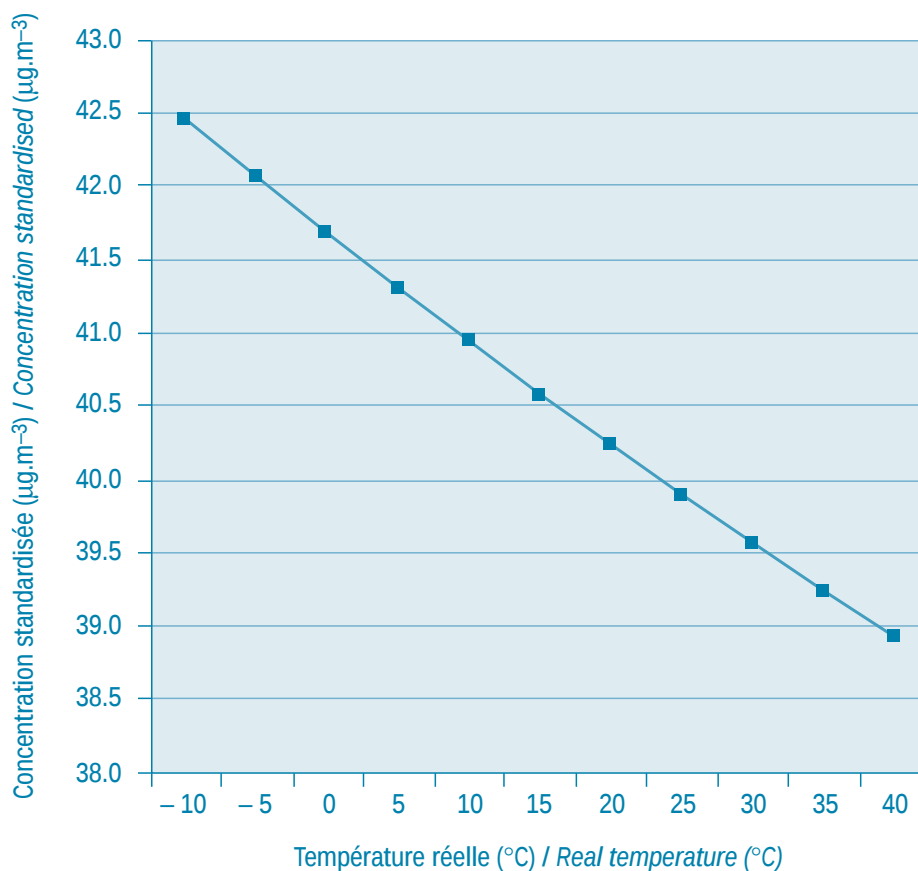
La variation engendrée par cette correction sur la concentration est faible, soit environ 0,15 % par degré (voir le graphique ci-dessous) :

can be calculated at 20°C and 1013 hPa in the following way (for $T_x = 10^\circ\text{C}$):

$$C_{st} (\mu\text{g}.\text{m}^{-3}) = \frac{40.0 \times 294.1^{1.5}}{\sqrt{283 \times 293}} = 40.9$$

The variation engendered by this correction on the concentration is low, i.e. about 0.15% per degree (see the graph below):

Concentration de NO₂ standardisée en fonction de la température moyenne réelle pendant la période d'exposition (concentration brute = 40 µg.m⁻³)
Concentration of NO₂ standardised as a function of the average real temperature during the exposure period (raw concentration = 40 µg.m⁻³)



Toutefois, cette dépendance n'est que théorique : en pratique les essais menés en chambre d'exposition semble montrer que l'influence de la température sur le débit d'échantillonnage est plutôt de l'ordre de 1 % par kelvin.

Nonetheless this dependency is only theoretical: in practice the tests done in the exposure chamber seem to show that the influence of the temperature on the uptake rate is rather more like 1% per kelvin.

Conclusions

Given these theoretical considerations, the following are recommended:

- for the NO₂ tubes following the harmonised protocol of paragraph 2.1, to directly apply the temperature corrections of paragraph 2.3.4.4, which make it possible to directly standardise at 20°C and 1013hPa. Given the differences between these theoretical values and the experimental values, this correction indeed appears more satisfactory than the theoretical correction;
- for the *radiello** tubes, to apply the temperature corrections supplied by the Fondazione Salvatore Maugeri, which also makes it possible to directly standardise at 20°C and 1013hPa;
- for the Passam AG* tubes, for want of something better, to use the theoretical temperature correction by taking into account the fact that the diffusion coefficient is established at a temperature of 9°C and corrections on the tube's geometry mentioned in paragraph 2.1.10.4.

Another way is to use standard ISO 13732 that also standardises at 20°C since it is a comparison in relation to the automatic monitors.

Rounds in the field for the NO₂ tubes

Question: Is it important to position then collect the tubes by following the same itinerary each time? Thus should the first site where a tube was positioned be the first when collecting? (e.g. to be always collected in the morning.)

Answer: Yes, whenever possible, to have the same exposure time for all the tubes. For a round lasting several

2.3.5.2 Conclusions

Compte tenu de ces considérations théoriques, on préconise :

- pour les tubes NO₂ suivant le protocole harmonisé du paragraphe 2.1, d'appliquer directement les corrections de température du paragraphe 2.3.4.4, qui permettent de normaliser directement à 20 °C et 1 013 hPa. Cette correction apparaît en effet plus satisfaisante que la correction théorique compte tenu des écarts entre ces valeurs théoriques et les valeurs expérimentales.
- pour les tubes *radiello**, d'appliquer les corrections de température fournies par la Fondazione Salvatore Maugeri, qui permettent également de normaliser directement à 20 °C et 1 013 hPa ;
- pour les tubes Passam Ag*, faute de mieux, d'utiliser la correction théorique de température, en tenant compte du fait que le coefficient de diffusion est établi à une température de 9 °C et des corrections sur la géométrie du tube évoquées au paragraphe 2.1.10.4.

Une autre façon de faire consiste à utiliser la norme ISO 13732 qui normalise également à 20 °C puisqu'il s'agit d'une comparaison par rapport aux analyseurs automatiques.

Tournées sur le terrain des tubes NO₂

Question : est-il important de poser puis de ramasser les tubes en suivant le même itinéraire à chaque fois ? Ainsi, le premier site sur lequel un tube a été posé doit-il rester le premier site pour le ramassage ? (Par exemple, pour être toujours ramassé le matin.)

Réponse : dans la mesure du possible oui, pour avoir la même durée d'exposition pour tous les tubes. Pour une tour-



2.3.6

née de plusieurs jours, ramasser et poser les tubes toujours le même jour de la semaine.

Question : est-ce que le fait de poser une partie des tubes un jour et une autre partie le lendemain influence de façon significative les résultats ?

La question se pose, en effet, dans le cas de campagnes d'ampleur importante ; doit-on effectuer la tournée :

- soit le même jour, et donc employer un personnel en nombre suffisant ;
- soit sur deux jours. Mais alors, si les concentrations varient fortement entre les jours de ramassage, les comparaisons d'un site à un autre seront plus difficiles...

Réponse : Dans le cas d'une tournée sur deux jours, il est souhaitable d'évaluer pour chaque série temporelle la différence de concentrations entre le premier et le second jour par des stations automatiques, afin de s'assurer de la comparabilité des tubes « du premier jour » et de ceux « du second jour ».

Pour le NO₂, les variations horaires au cours d'une journée sont en général moins importantes (facteur 2 entre minima et maxima) que celles de l'ozone (facteur 1 à 5 entre les minima et les maxima) ou des BTX (un facteur 10 entre les minima et les maxima n'est pas exclu ; source : Air Languedoc-Roussillon, Air Normand).

Par conséquent, l'heure de ramassage influe peu pour les tubes NO₂ et influe certainement davantage pour les tubes ozone et les tubes BTX (polluants dont les concentrations horaires peuvent varier énormément au cours de la journée).

Cependant, dans quelques cas, la situation est plus défavorable et cette hypothèse n'est plus forcément justifiée. Ainsi, lorsque la période d'exposition des tubes commence (respectivement finit) par un jour pollué – fortes pointes de NO₂ le matin et le soir – suivi (respectivement précédé) de journées peu polluées, il est important d'étudier lors de chaque campagne les variations horaires des concentrations

days, collect and position the tubes always on the same day of the week.

Question: does the fact of positioning some of the tubes one day and some the next influence the results in a significant way?

Indeed the question is asked in large-scale campaigns; should the round be done:

- either the same day, and thus use enough staff;
- or over two days. But then if concentrations vary widely between the collection days, the comparisons of a site with another will be more difficult...

Answer: For two-day rounds, it is desirable to evaluate the concentration difference between the first and the second days by automatic stations for each time series, so as to insure the comparability of the 'first day' tubes with those of the 'second day'.

For NO₂ the hourly variations during the day are generally less wide (a factor of 2 between minima and maxima) than those of ozone (a factor of 1 to 5 between minima and maxima) or the BTX (a factor of 10 between the minima and maxima is not excluded; source: AIR Languedoc-Roussillon, Air Normand).

Consequently the time of collection has little influence for the NO₂ tubes and has certainly more influence for the ozone and BTX tubes (the hourly concentrations of these pollutants can vary widely during the day).

Yet in a few cases the situation is more unfavourable, and this hypothesis is no longer necessarily justified. Thus when the exposure period of the tubes begins (or ends) with a polluted day - strong peaks of NO₂ in the morning and evening - followed (or preceded) by days with little pollution, it is important to study the hourly variations of the NO₂ concentrations of each

campaign over the survey period to determine if the concentration differences⁽¹⁾ over 14 days observed between two sites are not related to a 'time gap' between the positioning and the collection.

The graph below (source: Air Normand) shows an unfavourable case: the exposure period of the tubes beginning with a polluted day (sharp spikes of NO₂ in the morning and evening) followed by low-pollution days.

Let's first consider a first situation for which site A is fitted with tubes prior to the first important peak of the morning whereas site B is fitted only after the first peak (shown in dark blue on the graph).

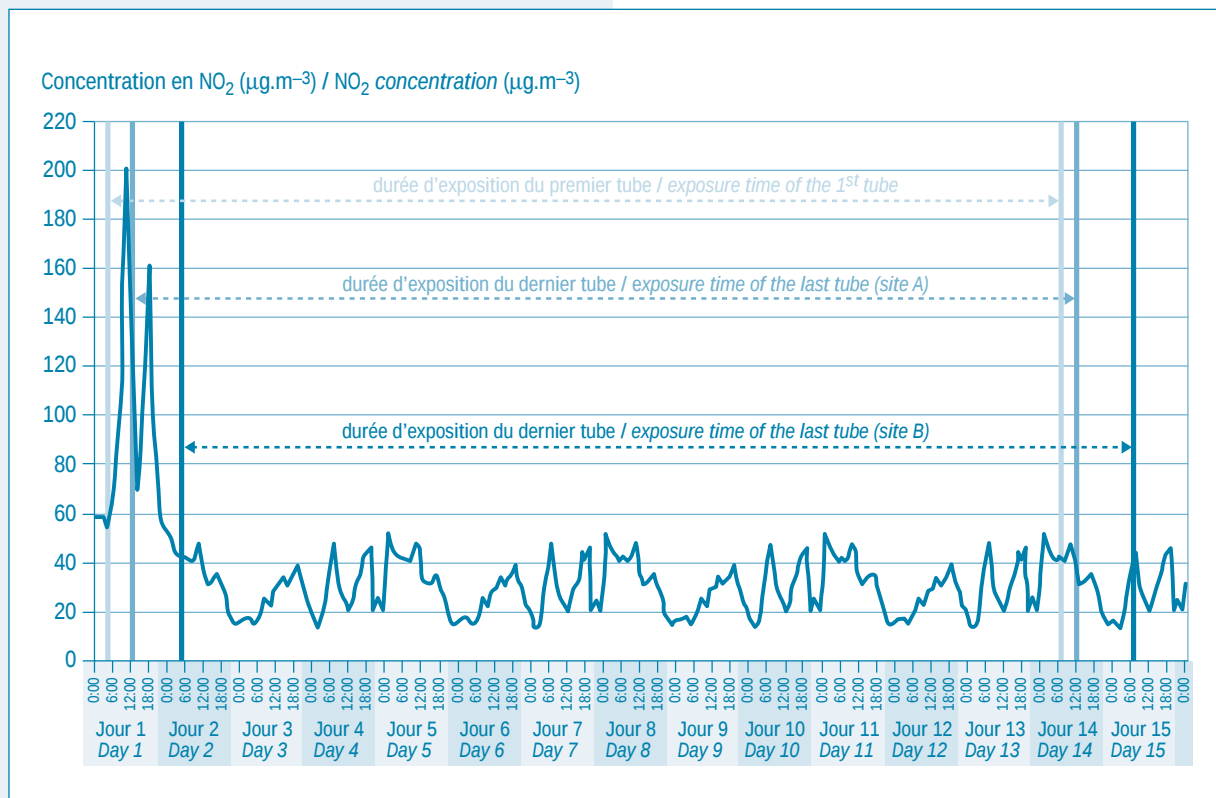
For an identical exposure time the mean concentration at the first site is 33.5 µg.m⁻³, whereas that of the second site is only 31.9 µg.m⁻³. The concentration differential for the two sites for which we should not see differences is 1.6 µg.m⁻³.

en NO₂ sur la période d'étude pour déterminer si des différences⁽¹⁾ de concentrations sur 14 jours observées entre deux sites ne sont pas liées à un « décalage horaire » lors de la pose ou du ramassage.

Le graphe ci-dessous (source : Air Normand) présente un cas défavorable, la période d'exposition des tubes commençant par un jour pollué (fortes pointes de NO₂ le matin et le soir) suivi de journées peu polluées.

Considérons tout d'abord une première situation pour laquelle le site A est équipé de tubes avant la première pointe importante du matin alors que le site B ne l'est qu'après celle-ci (situation en bleu foncé sur le graphique).

Pour un temps d'exposition identique, la concentration moyenne sur le premier site est de 33,5 µg.m⁻³ alors que celle du second site n'est que de 31,9 µg.m⁻³. L'écart de concentrations sur deux sites sur lesquels on ne devrait pas observer de différences, est de 1,6 µg.m⁻³.



(1) Significant on the statistical level.

(1) Significatives au niveau statistique.



Considérons maintenant une seconde situation pour laquelle les tubes du site A sont installés avant la première pointe importante du matin, alors que, sur le site B, ils ne sont installés que le lendemain matin (situation en bleu clair sur le graphique). Pour un temps d'exposition identique, la concentration moyenne sur le site B est alors de $29,3 \mu\text{g.m}^{-3}$ soit $4,2 \mu\text{g.m}^{-3}$ de moins que sur le site A. L'écart entre les sites A et B est alors non négligeable : il est nécessaire d'estimer cette différence due à la période d'exposition pour ne pas considérer à tort les concentrations de deux sites comme différentes (au vu des incertitudes analytiques) alors qu'elles ne le sont pas.

Now let's consider a second situation where the tubes of site A are installed before the first big peak of the morning while at site B they are only installed the next morning (in light blue on the graph). For an identical exposure time the mean concentration at site B is then $29.3 \mu\text{g.m}^{-3}$ or $4.2 \mu\text{g.m}^{-3}$ less than site A. The difference between sites A and B is thus not negligible. It is necessary to estimate this difference due to the exposure period so as not to wrongly consider the concentrations of 2 sites as different (considering analytical uncertainty) when they are not.

2.3.7



Stockage des tubes NO₂

2.3.7.1 Avant la pose

La recommandation générale est de garder les tubes au réfrigérateur pour éviter l'augmentation du blanc.

Storing NO₂ tubes

Before installing them

It is generally recommended to keep the tubes refrigerated to avoid increasing the blank.

2.3.7.2 Pendant le ramassage

Les échantillonneurs seront transportés en glacière, notamment pendant les périodes de forte chaleur.

During collection

The samplers will be carried in an ice chest, especially during periods of high heat.

2.3.7.3 Après le ramassage

Comme avant la pose, il est recommandé de garder les tubes exposés au réfrigérateur.

Note : les envois de tubes ont généralement lieu par poste ou transporteur « habituel », c'est-à-dire sans réfrigération.

After collection

As prior to the installation, it is recommended that the exposed tubes be kept refrigerated.

Note: tubes are generally sent by post or "usual" carrier, i.e. without refrigeration.

2.3.8



Utilisation des blancs

Il est recommandé :

- d'utiliser plutôt un blanc « véhicule », qui voyage dans les mêmes conditions que les tubes qui seront exposés, mais qui est ensuite remis au réfrigérateur ;

Using blanks

It is recommended to:

- rather use a 'travel' blank, which travels in the same conditions as the tubes that will be exposed, but which is then returned to the refrigerator;

- use a ‘fridge’ blank before installing tubes (but this adds about half a day’s work: preparing the reagents and so forth), especially for large-scale rounds, in order to check that the tubes are not soiled.

Indeed it appears that using a ‘field blank’ does not provide additional information. Tests on these three kinds of blank done within the framework of the inter-regional campaign in northern France (the summer of 2000, [19]) showed no significant difference.

Analysis timeframe

The analytical protocol given in part 2-1 recommends preparing the tubes at the time of use and to analyse them as soon as possible after the sampling period. However tube suppliers propose different timeframes given in the following table:

Fournisseur Supplier	Temps max entre la préparation des tubes et leur mise en place / Max. time between tube preparation and their installation	Temps max entre le ramassage des tubes et leur analyse Max. time between tube collection and analysis
Passam Ag*	6 mois / 6 months	4 mois / 4 months
Gradko*	6 semaines entre préparation et analyse 6 weeks between preparation and analysis	12 semaines si conservation dans de bonnes conditions... 12 weeks if kept in good conditions...
radiello*	2 mois / 2 months	1 mois / 1 month

- d'utiliser un blanc « frigo » avant la pose des tubes (mais cela rajoute une demi-journée de travail environ : préparation des réactifs, etc.), surtout lors de tournées de grande ampleur, afin de vérifier que les tubes ne soient pas souillés.

En effet, il semble que l'utilisation d'un « blanc sur site » n'apporte pas d'information complémentaire. Des tests sur ces trois types de blanc réalisés dans le cadre de la campagne inter-régionale du Nord (été 2000, [19]) n'ont montré aucune différence significative.

Délai d'analyse

Le protocole analytique présenté dans la partie 2-1 préconise de préparer les tubes au moment de l'emploi et de les analyser dès que possible après la période d'échantillonnage. Cependant, les fournisseurs de tubes proposent des délais différents présentés dans le tableau ci-dessous :

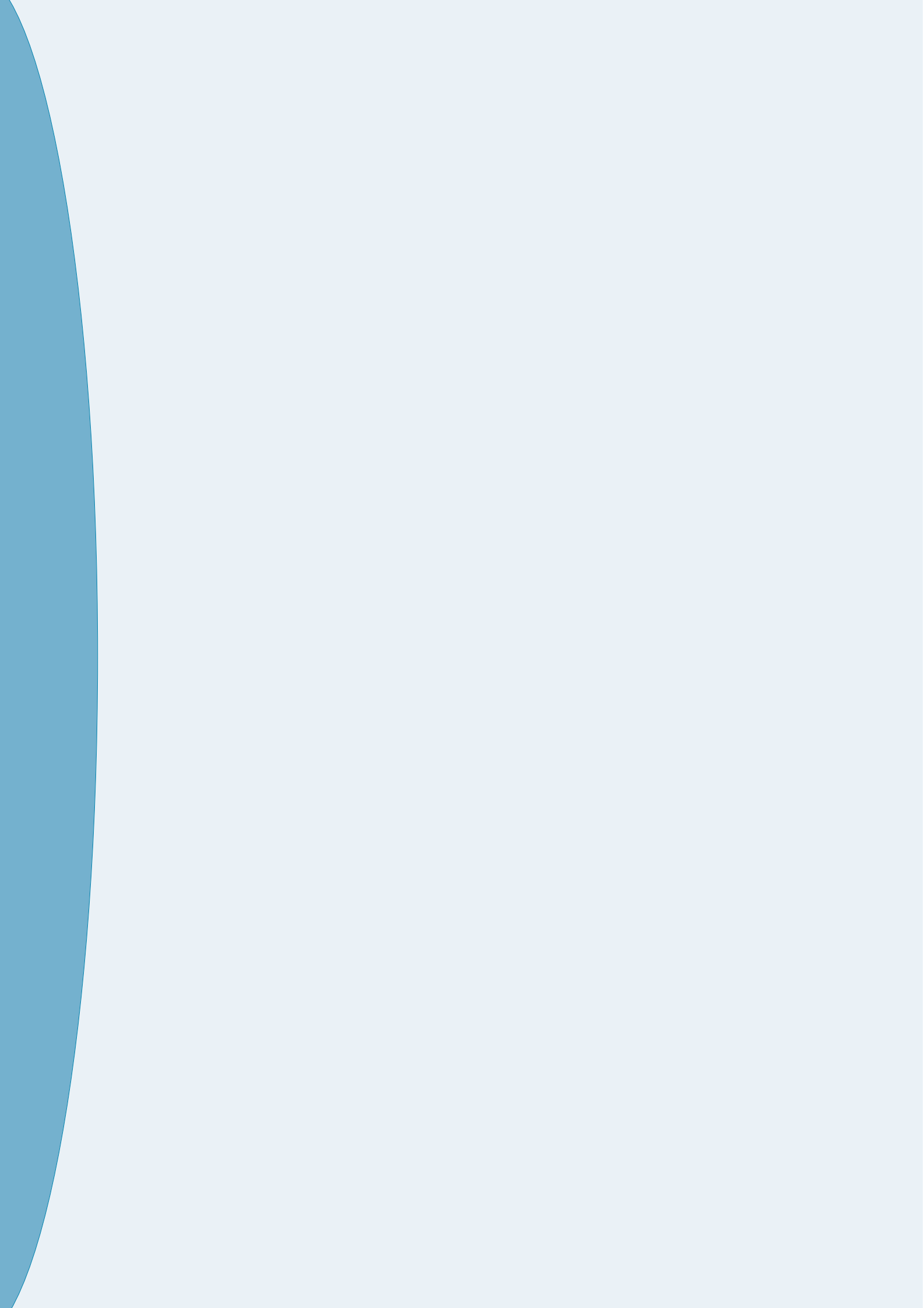


3



Stratégie
d'échantillonnage

Sampling
strategy



3

3.1



Échantillonnage spatial

Spatial sampling

Principes de base

Ce chapitre aborde l'étape qui précède une cartographie de la pollution par krigeage (interpolation géostatistique). Les aspects liés à une campagne qui ne vise pas à cartographier le NO₂ (par exemple : mesures de proximité dans une rue) ne sont pas examinés ici.

Cette partie aurait pour ambition de répondre à deux questions :

- Combien de points de mesure doit-on considérer ?
- Où doit-on les placer ?

Malheureusement, dans l'état actuel de nos connaissances, nous ne pouvons pas y répondre avec la précision qu'un lecteur de ce guide est en droit d'attendre. Des travaux approfondis sur ce thème sont à mener. Toutefois, nous commencerons par fournir quelques conseils de base et nous vous proposons de poursuivre les études et recherches.

La méthode géostatistique, de plus en plus utilisée dans les AASQA, implique l'estimation d'un variogramme. Or, l'efficacité de cette estimation est affectée de façon significative par le plan d'échantillonnage. Par exemple, un sur-échantillonnage dans une zone fortement polluée peut induire un biais dans le variogramme : la variance pour les courtes distances sera plus représentative de la variabilité de cette zone fortement polluée et la variance pour les longues distances sera artificiellement augmentée car influencée par un nombre plus important de points de forte / faible pollution.

Pour déterminer le nombre de points à placer, il vaut mieux, aujourd'hui, se baser sur un budget alloué à l'étude plutôt que de déterminer un budget à partir d'un nombre de points de mesure calculé par un plan d'expérience – cette stratégie d'échantillonnage fera l'objet de travaux ultérieurs.

Dans un premier temps, il est conseillé de répartir les sites de mesure selon un quadrillage le plus régulier possible, voire éventuellement de façon systématique, puis en ajustant localement en fonction des contraintes liées au terrain et à la typologie des sites et en ayant toujours à l'esprit la notion de

Basic principles

This chapter deals with the phase that precedes pollution mapping by kriging (geostatistical interpolation). The aspects linked to a campaign that does not aim to map the NO₂ (e.g. proximity measurements in a street) are not examined here.

The aim of this part is to answer two questions:

- How many measurement points should be considered?
- Where should they be placed?

In the present state of our knowledge we unfortunately cannot answer these questions with the precision that a reader of this manual has a right to expect. Greater work on this subject should be carried out. Nonetheless we shall begin by supplying some basic advice, and we suggest that the survey and research be pursued.

The geostatistical method, more and more used by the AASQAs, involves estimating a variogram. The effectiveness of this estimation is significantly affected by the sampling plan. E.g. over sampling in a highly polluted area might induce a bias in the variogram, i.e. the variation for short distances will be more representative of the variability in this highly polluted area; the variation for long distances will be artificially increased because influenced by a greater number of strong/weak pollution peaks.

To determine the number of points to be installed, it is better today to be based on a budget allocated to study rather than determining a budget based on a number of measuring points by an experimental plan - this sampling strategy will be the subject of subsequent work.

Initially it is suggested to spread the sampling sites according to a grid pattern that is as regular as possible, or in a systematic way, then making local adjustments according to the constraints relating to the terrain and the type of sites and always keeping in mind the notion of the

concentration variability. Certain areas may be refined (stratify with a finer mesh) according to pre-existing knowledge (emitters, ground occupation, and so forth) and/or goals. Attention must be given to the biases that might cause and that may be due to over-sampling certain areas in relationship to others, e.g. mean and over-all variation can be over-estimated with many more monitoring stations in the high pollution areas (also see part 3.3).

Remember too to reserve a few points close to one another for estimating the small-distance variogram (to be distributed in a homogeneous way in the different areas or strata).

It might be interesting to gather auxiliary data that could be correlated to the measured NO₂. Other than improving the map obtained, these data can make up for a small spatial sample. It may also be interesting to carry out a pre-campaign. To be of use, it must be of the same temporal representativeness as that which will be mapped, e.g. it doesn't seem very realistic in the case of evaluating the annual mean.

Cross-sectioning the survey area can be modified according to the observations made upon studying this pre-campaign.

Nonetheless, because of the specificities encountered in the field of atmospheric pollution, the methods of using a pre-campaign are not clearly established. In particular, the kriging variation has no meaning if the phenomenon is not stationary. The possible processing of such a pre-campaign will be studied in a subsequent document so as to fill out the methodological manual on this point.

In case there is logistical difficulty in implementing a pre-campaign, the geostatistical survey of the first series of data (on the condition of representativeness of the meteorological and emission conditions) should be carried out as quickly as possible so as to adjust the sample, if need be, in certain areas from the third series.

variabilité de la concentration. On pourra éventuellement affiner certaines zones (stratifier par un maillage plus fin) en fonction des connaissances préalables (émetteurs, occupation du sol, ...) et/ou des objectifs. Attention toutefois aux biais que cela peut provoquer et qui peuvent être dus à un sur-échantillonnage de certaines zones par rapport à d'autres ; par exemple, la moyenne et la variance globales peuvent être surestimées avec beaucoup plus de points de mesure dans les zones à forte pollution (voir aussi le paragraphe 3.3).

On pensera aussi à réserver quelques points proches les uns des autres pour estimer le variogramme aux petites distances (à répartir de façon homogène dans les différentes zones ou strates).

Il peut être intéressant de récupérer des données auxiliaires pouvant être corrélées au NO₂ mesuré. Outre l'amélioration de la carte obtenue, ces données peuvent compenser un échantillonnage spatial peu important. Il peut être également intéressant de réaliser une pré-campagne. Pour pouvoir être exploitée, elle doit être de même représentativité temporelle que celle qui sera cartographiée. Dans le cas d'une évaluation de la moyenne annuelle, par exemple, cette éventualité semble peu réaliste.

Le quadrillage de la zone d'étude pourra être modifié en fonction des constats faits sur l'étude de cette pré-campagne.

Toutefois, en raison des spécificités rencontrées dans le domaine de la pollution atmosphérique, les méthodes d'exploitation d'une pré-campagne ne sont pas clairement établies – en particulier, la variance de krigeage n'a pas de sens si le phénomène n'est pas stationnaire. Les traitements possibles d'une telle pré-campagne seront étudiés dans un document ultérieur afin de compléter le guide méthodologique sur ce point.

En cas de difficulté logistique à mettre en place une pré-campagne, l'étude géostatistique de la première série de données (sous réserve de représentativité des conditions météorologiques et d'émissions) doit être réalisée dans les meilleurs délais afin, si nécessaire, d'ajuster l'échantillonnage dans certaines zones dès la troisième série.



Stratégies différentes en fonction des objectifs

L'information sur la qualité de l'air déduite d'une campagne de mesures à l'aide de tubes à diffusion est fortement liée au plan d'échantillonnage utilisé, en raison du caractère ponctuel de la mesure. Il est donc nécessaire de définir une stratégie d'échantillonnage qui réponde spécifiquement aux objectifs préalablement établis pour une campagne de mesure. Le tableau suivant fournit quelques éléments sur ces stratégies d'échantillonnage utilisées pour répondre aux objectifs affichés par les AASQA.

Goal-driven strategy

The data on air quality deduced from a measuring campaign by using diffusion tubes is strongly linked to the sampling plan used because of the immediate nature of the measurement. It is therefore necessary to define a sampling strategy that specifically responds to the previously established goals for a measuring campaign. The following table gives a few elements about these sampling strategies used to meet the goals put forth by the AASQAs.

Objectifs de campagnes de mesures et éléments sur les stratégies d'échantillonnage des échantillonneurs passifs (pouvant être utilisés en complément d'autres méthodes de mesure)	
Estimation de la distribution spatiale du NO ₂ sur un quartier, une agglomération, une région	• L'exemple du paragraphe 3.1.3 permet une première approche.
Validation du choix d'implantation d'une nouvelle station automatique	• L'exemple du paragraphe 3.1.3 permet une première approche. • Une AASQA prévoit pour 2002 une telle campagne sous forme de cercles concentriques. La distance maximale à la station reste à définir suivant la typologie de la station.
Choix des stations dans le cadre d'un élargissement de la zone de surveillance	• L'exemple du paragraphe 3.1.3 permet une première approche.
Étude de la représentativité spatiale des stations de mesures en continu et évaluation critique du réseau	• L'exemple du paragraphe 3.1.3 permet une première approche. • Une AASQA prévoit pour 2002 une telle campagne sous forme de cercles concentriques. La distance maximale à la station reste à définir suivant la typologie de la station.
Étude d'impact d'un ouvrage d'art ou d'un site industriel	• Des sites « trafic » peuvent être choisis : des analyseurs automatiques sont alors nécessaires pour déterminer l'éventuelle surestimation des résultats, liée à la non application de la 1^{re} loi de Fick. • Des sites doivent être choisis dans tout le secteur concerné (zones habitées, etc.) • L'utilisation de « transects » (coupes perpendiculaires à l'axe étudié) est intéressante.

Measuring campaign goals and elements about the sampling strategies of the passive samplers
(can be used as a complement to other measuring methods)

Estimation of NO ₂ spatial distribution for a neighbourhood, an urban area, a region.	• The example in paragraph 3.1.3 makes a first approach possible.
Validation of the positioning choice for a new automatic station.	• The example of paragraph 3.1.3 makes a first approach possible. • An AASQA is planning such a campaign for 2002 in the form of concentric circles. The maximum distance to the station is to be defined according to the type of station.
The choice of stations within the framework of enlarging the monitoring area	• The example in paragraph 3.1.3 makes a first approach possible.
A survey of the continuous measuring stations' spatial representativeness and critical evaluation of the network	• The example in paragraph 3.1.3 makes a first approach possible. • An AASQA is planning such a campaign for 2002 in the form of concentric circles. The maximum distance to the station is to be defined according to the type of station.
Impact study of public works or an industrial site	• Traffic sites may be chosen: automatic monitors are then required to determine the possible over-estimation of the findings, related to the non-application of Fick's 1st law. • Sites must be selected in the whole sector under consideration (inhabited areas, etc.) • Using 'transects' (cross-sections perpendicular to the axis studied) is worthwhile.

A real case

A real case: the definition of a sampling plan for a measurement campaign carried out with diffusion tubes with a view to mapping the NO₂ pollution for an urban area.

Objective and definition of the sampling area

Initially it is a matter of clearly defining the objective to be attained. The sampling plan must be built so as to produce a NO₂ background map (urban and sub-urban sites) on an urban area level by taking natural, technical, financial and mathematical constraints into consideration (using data) that influence the

Cas concret

Nous définissons dans ce paragraphe un plan d'échantillonnage pour une campagne de mesure réalisée à l'aide de tubes à diffusion en vue de cartographier la pollution du NO₂ sur une agglomération.

3.1.3.1 Objectif et définition de la zone d'échantillonnage

Dans une première phase, il s'agit de définir clairement l'objectif à atteindre. Le plan d'échantillonnage doit être construit de manière à réaliser une cartographie du NO₂ « de fond » (sites urbains et périurbains) à l'échelle d'une agglomération en tenant compte des contraintes naturelles, techniques, financières et mathématiques (exploitation des données) qui



3.1.3



pèsent sur le travail. L'échelle est donc de la dimension d'une ville, à savoir de plusieurs km² à plusieurs centaines de km². Étant donné l'objectif affiché, les observations doivent provenir de l'ensemble du territoire étudié et être représentatives à l'échelle locale d'une zone géographique.

Dans une première étape, on s'attachera donc à clairement définir la forme et les limites de la zone à échantillonner, qui tiendra compte de la forme de l'agglomération.

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

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

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

En s'appuyant sur un inventaire des principaux points d'émissions de la zone (ou, mieux, d'un cadastre des émissions), l'aire d'étude sera subdivisée en 4 strates (zone rurale, zone urbaine, zone industrielle et la zone urbaine ou rurale à « points chauds »). Ce découpage « grossier » de l'aire d'échantillonnage permettra de classer les zones en fonction de leur niveau d'hétérogénéité et de leur associer un quadrillage régulier spécifique. Si l'on ne dispose pas d'inventaire détaillé d'émissions, on utilisera par exemple les comptages de trafic (fournis par les DDE, les communes, les sociétés d'autoroutes...) et les documents liés à la taxe générale sur les activités polluantes (TGAP).

work. The scale is therefore on a city-wide basis, i.e. from several km² to several hundreds of km². Given the declared objective, observations must come from the entire territory studied and be representative on the local level of a geographical area.

A first phase will therefore be devoted to clearly defining the form and limits of the sampling area, which will take the shape of the urban area into consideration.

Distribution of the NO₂ in an urban milieu and dividing the sampling area up into strata

The NO₂ measurement campaigns carried out with diffusion tubes have shown that the pollutant's distribution was strongly linked to the very nature of the sampled area and that 4 categories of different areas could be distinguished:

- the urban area typified by high and more or less heterogeneous levels depending on the complexity of the urban fabric and the road network;
- the rural area typified by low and homogenous levels;
- the industrial area typified by a heterogeneous distribution formed by islands of strong concentrations around the emitters;
- the urban or rural area, including major trunk roads and intersections, also typified by a layout of city blocks around zones of dense traffic (the presence of "hot spots").

By relying on an inventory of the main emission points of the area (or better yet, on a land register of the emissions), the survey area is divided into 4 strata (rural area, urban area, industrial area and the 'hot spot' urban or rural area). This 'approximate' breakdown of the sampling area makes it possible to classify the areas according to their level of heterogeneity and apply a specific, regular grid to them. If a detailed inventory of emissions is not available, counting the traffic may be used, for example (supplied by DDEs, towns, motorway operators and so forth), and the documents linked to the Taxe Générale sur les Activités Polluantes (TGAP, the General Tax on Polluting Activities).

The definition of a unitary surface for each stratum

Each stratum is then broken down according to a regular grid (the simplest procedure; other methods are also possible, e.g. hexagonal paving, the use of city blocks...). Each square or mesh represents a primary sampling unit, also known as a 'plot', from which at least one sample is systematically taken.

Certain factors, such as topography or a predominant meteorology, can create an anisotropy in the concentrations. With this in mind, this datum can be taken into account in the sample. The mesh will be tightened according to the most highly variable axis and a distribution done according to its perpendicular.

The grid must be detailed in the strata where concentrations are the most heterogeneous (urban, industrial and 'hot spot' areas), without over-sampling (see paragraph 3.1.1). In contrast emission sources in strata corresponding to rural areas are lower in number and more dispersed, and the grid can therefore be wider (also with the proviso of not under-sampling certain areas, which would lead to errors on the experimental variogram).

A compromise is to be found in each case study between a sufficient number of sampling points so as to describe the spatial distribution of NO₂ well, by taking into consideration the characteristics of the area (size and shape of the urban area, the spread and complexity of the buildings and the area's road network, etc.) and the technical and human means available to carry out the measurement campaign.

Based on previous experiments on the subject, there follows a sampling example that corresponds to the size of a given urban area and to a number of available tubes (both for logistical and financial reasons):

- a 1 km or 2 km mesh for the stratum including rural areas;
- a 250 or 500 metre mesh or a 1 km mesh for the three other strata corresponding to industrial, urban areas and 'hot spot' areas.

3.1.3.3 Définition d'une surface unitaire pour chaque strate

Chaque strate sera ensuite découpée selon un quadrillage régulier (c'est la procédure la plus simple, mais d'autres façons de faire sont possibles : pavage hexagonal, utilisation des îlots...). Chaque carré ou maille représente une unité primaire d'échantillonnage, appelée également « placette », sur laquelle au moins un prélèvement sera systématiquement effectué.

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

Le quadrillage doit être fin dans les strates où les concentrations sont les plus hétérogènes (zones urbaines, industrielles et à « points chauds »), sans les sur-échantillonner à outrance (voir le paragraphe 3.1.1). À l'inverse, dans la strate correspondant aux zones rurales, les sources d'émissions sont de plus faibles importances et plus dispersées. Les concentrations sont en conséquence plus homogènes et donc le quadrillage peut être élargi (sous réserve également de ne pas sous-échantillonner certaines zones, ce qui conduirait à des erreurs sur le variogramme expérimental).

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

Sur la base des expériences antérieures réalisées sur le sujet, est présenté ci-dessous un exemple d'échantillonnage, qui correspond à une taille donnée d'agglomération et à un nombre donné de tubes disponibles (à la fois pour des raisons logistiques et financières) :

- une maille de 1 km ou de 2 km, pour la strate regroupant les zones rurales ;
- une maille de 250 m, de 500 m ou de 1 km pour les trois autres strates correspondant aux zones industrielles, zones urbaines et zones « à points chauds ».



3.1.3.4 Choix du point de mesure dans une unité d'échantillonnage

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

Elle tiendra compte des contraintes techniques (voir paragraphe 2.3), ainsi que de la typologie des sites en fonction de l'objectif.

Le point de mesure ne pourra sans doute pas être placé au centre exact de la placette ; il faudrait quand même s'en rapprocher le plus possible, tout en conservant comme critère que le point choisi doit être représentatif de la concentration moyenne de la maille.

Un exemple d'application de ce plan d'échantillonnage est présenté schématiquement sur la figure ci-dessous :

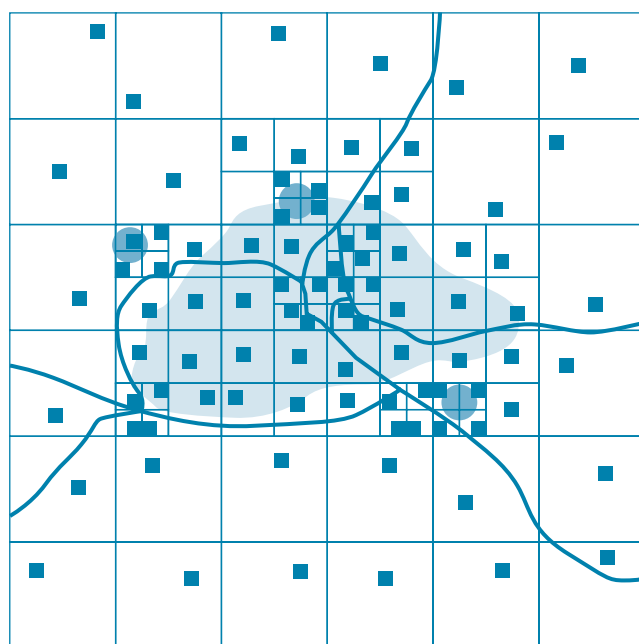
The choice of the measuring point in a sample unit

The next step is the choice of the measuring point inside each surface unit. The research should be done both on the basis of mapping data (road network, population density, industrial emitters and so forth) and on terrain analysis.

It will take technical constraints into account (see paragraph 2.3) as well as the type of site and the goal of the survey.

The measuring point can probably not be placed exactly in the primary sampling plot's centre; nonetheless it is necessary to get as close as possible while still maintaining as a criterion that the point should be representative of the mesh's average concentration.

An example of applying this sampling plan is given in the following simplified diagram:



- Sites de prélèvement
Sampling sites
- Zones urbaines
Urban areas
- Principaux émetteurs industriels
Main industrial emitters
- Principales voies de circulation
Main roads

Surface units:

- Rural areas (1 km x 1 km)
- Urban areas (500 m x 500 m)
- Industrial areas (250 m x 250 m)
- Urban or rural 'hot spots' (250 m x 250 m)

Unités de surface :

- Zones rurales (1 km - 1 km)
- Zones urbaines (500 m - 500 m)
- Zones industrielles (250 m - 250 m)
- Zones urbaines ou rurales « à points chaud » (250 m - 250 m)

For the requirements of geostatistical processing (variographic analysis from the start), a few primary sampling units include several measuring points at distances equivalent to that of the smallest mesh so as to have information on the behaviour of points very close together even in areas with low concentrations of NO₂.

Although the sampling plan presented here supplies a certain amount of information, a certain amount of arbitrariness remains in the choice of certain parameters (strata, unitary surfaces, etc.).

Pour des besoins de traitement en géostatistique (analyse variographique à l'origine), quelques placettes comprendront plusieurs points de mesure à des distances équivalentes à celle de la maille la plus « fine », afin de disposer d'information sur le comportement de points peu éloignés aussi pour de faibles concentrations de NO₂.

Bien que le plan d'échantillonnage présenté ici fournisse un certain nombre de conseils, une part d'arbitraire demeure dans le choix de certains paramètres (strates, surfaces unitaires,...).

3

3.2



Échantillonnage
temporel

Time
sampling

Durée d'échantillonnage

Les différents fournisseurs proposant des tubes à diffusion passive pour le dioxyde d'azote recommandent des durées d'échantillonnage variables, à adapter selon la typologie du site et la valeur prévue de la concentration du polluant.

Fournisseur	Type de diffusion	Durée d'exposition recommandée par le fournisseur		Débit d'échantillonnage
		Minimum	Maximum	
<i>radiello</i> *	radiale	1 semaine	-	0,181 ng / (ppb.min) (à 25 °C)
Passam Ag*	axiale	1 semaine	4 semaines	0,8536 ml.min ⁻¹ (à 9 °C)
Gradko*	axiale	1 semaine	4 semaines	1,2 cm ³ .min ⁻¹
SKC Inc.*	axiale	pas d'informations	pas d'informations	pas d'informations
IVL*	badge	1 mois	-	pas d'informations
Ogawa*	« latérale »	24 heures ⁽¹⁾	1 semaine ⁽¹⁾	56 cm ³ .min ⁻¹

Supplier	Type of diffusion	Supplier recommended exposure time		Uptake rate
		Minimum	Maximum	
<i>radiello</i> *	radial	1 week	-	0.181 ng / (ppb.min) (at 25°C)
Passam Ag*	axial	1 week	4 weeks	0.8536 ml.min ⁻¹ (at 9°C)
Gradko*	axial	1 week	4 weeks	1.2 cm ³ .min ⁻¹
SKC Inc.*	axial	no information	no information	no information
IVL*	badge	1 month	-	no information
Ogawa*	lateral	24 hours ⁽¹⁾	1 week ⁽¹⁾	56 cm ³ .min ⁻¹

1. Renseignements transmis par le Laboratoire d'hygiène de la ville de Paris, seul utilisateur français de ces tubes.

1. Information supplied by the Paris Hygiene Laboratory (Laboratoire d'hygiène de la ville de Paris), the only French user of these tubes to date.

Cette adaptation de la période d'échantillonnage au type d'étude est fonction de la géométrie même de l'échantillonneur. L'important est que la concentration attendue sur la zone d'étude, pour la période d'échantillonnage retenue, soit supérieure à la limite de quantification fournie par le fournisseur.

This adapting of the sampling period to the kind of study depends on the geometry itself of the sampler. What is important is that the expected concentration on the study area for the sampling period retained be located above the quantification limit given by the supplier.

Représentativité temporelle

Lors de la réalisation de campagnes d'étude au moyen de tubes à diffusion passive, se pose le problème de la représentativité temporelle de ces données. La question est de

Sampling time

The different suppliers offering passive diffusion tubes for nitrogen dioxide recommend variable sampling times that should be adapted to the kind of site and the expected pollutant concentration.

Time representativeness

When carrying out a field survey with passive diffusion tubes, the question has to be asked about the time representativeness of these data. The problem is

to know if the pollutant concentrations measured can be used to estimate the mean annual concentration of this pollutant. What guarantee do we have as to the representativeness of the measuring period in relation to the whole year?

In 2002 INERIS (the French National Institute of Industrial Environment and Risks) and EMD are engaged in work concerning the use of statistical rules for answering this problem of the temporal representativeness of measurements within the LCSQA.

The french working group, “études mobiles”, is also studying this question about the representativeness of the data of a campaign carried out with a recording truck, the goal being to define a method of reconstitution over a year of a mean concentration from a partial data group.

ISO standard 9359, “Qualité de l’air - Échantillonnage aléatoire stratifié pour l’évaluation de la qualité de l’air ambiant” (Air Quality-Random Stratified Sampling for Evaluating Ambient Air Quality), describes a method making it possible to gather one-time measurements on one or several sites according to criteria such as meteorological data or specified classes of concentration.

An annual or multi-annual data base is thus constituted. A multivariate analysis is done on this data base, and this leads to the making of a ‘dendrogram’, enabling the definition of ‘typical classes’ of criteria for the data period. The number of days is then determined for each of the classes. These same classes are applied to the data of the reduced campaign, and the mean concentration corresponding to each of the classes is determined according to the days that it includes.

Thus the data of the pollutant gathered for the reduced period can be used to determine the annual mean of this same pollutant by weighing the means of each ‘class’ by the number of days that it represents on the initial data base. It is therefore important that the sample be done during the periods of the years that are representative of the broadest possible weather conditions.

savoir si les concentrations en polluant mesurées peuvent être utilisées pour estimer la concentration moyenne annuelle de ce polluant. Quelle garantie avons-nous quant à la représentativité de la période de mesure par rapport à l’année entière ?

L’INERIS (Institut national de l’environnement et des risques industriels) et l’EMD réalisent actuellement des travaux de recherche concernant l’utilisation de règles statistiques pour répondre à ce problème de la représentativité temporelle des mesures (fiches LCSQA 2002 EMD n°3 et INERIS n°5).

Le groupe de travail français « études mobiles » se penche également sur cette question concernant la représentativité des données d’une campagne effectuée au moyen d’un camion laboratoire, l’objectif étant de définir une méthode de reconstitution sur une année d’une concentration moyenne, à partir de groupes de données partielles.

La norme ISO 9359 « Qualité de l’air - Échantillonnage aléatoire stratifié pour l’évaluation de la qualité de l’air ambiant » décrit une méthode permettant de faire sur un ou plusieurs sites des regroupements de mesures ponctuelles selon des critères comme les données météorologiques ou des classes de concentration spécifiées.

Une base de données annuelle ou pluriannuelle est ainsi constituée. Une analyse multivariable est effectuée sur cette base de données et celle-ci conduit à la réalisation d’un « dendrogramme » permettant de définir des « classes types » de critères sur la période des données. Le nombre de jours est alors déterminé pour chacune des classes. Ces mêmes classes sont appliquées aux données de la campagne réduite, et la concentration moyenne correspondant à chacune des classes est déterminée suivant les jours qu’elle comprend.

Ainsi, les données du polluant rassemblées pour la période réduite peuvent être utilisées pour déterminer la moyenne annuelle de ce même polluant, en pondérant les moyennes de chaque « classe » par le nombre de jours qu’elle représente sur la base de données initiales. Il est donc important que l’échantillonnage soit effectué durant des périodes de l’année représentatives des conditions météorologiques les plus larges possibles.



Le problème qui se pose avec les tubes à diffusion, passive est la durée d'échantillonnage qu'ils nécessitent. En effet, cette méthode ne semble applicable que dans le cas de campagnes journalières par tube à diffusion, afin de tenir compte des données météorologiques sur le même pas de temps. Dans le cas de campagnes hebdomadaires ou bi-hebdomadaires, les données météorologiques moyennes sont prises en compte, et sur des périodes aussi longues, cela limiterait l'intérêt d'une telle méthode, puisque les variations des conditions climatiques seraient limitées entre les différentes périodes.

Il est également important de prêter une attention particulière aux résultats lorsque l'ensemble des tubes a été installé sur plusieurs journées consécutives (voir le paragraphe 2.3.6) : dans certains cas, la représentativité temporelle de la campagne peut en être affectée.

Saisons contrastées

Parmi toutes les stratégies possibles, la stratégie la plus intuitive est de réaliser plusieurs campagnes d'étude sur l'année.

Deux stratégies sont principalement utilisées aujourd'hui :

- un échantillonnage sur les deux saisons les plus contrastées de l'année, à savoir l'été et l'hiver ; ces deux périodes sont potentiellement représentatives des « extrêmes » susceptibles d'être rencontrés, et leur moyenne permet d'obtenir une estimation de la concentration moyenne sur l'année ;
- un échantillonnage réparti régulièrement sur l'ensemble de l'année ; les campagnes sont plus courtes mais plus nombreuses, et prennent mieux en compte l'évolution de la concentration du polluant suivant les saisons.

La deuxième stratégie semble répondre de manière plus acceptable au problème de représentativité temporelle, mais celle-ci demande en général une mobilisation plus importante du personnel, entraînant un coût plus élevé pour la campagne.

The problem with the passive diffusion tubes is the sampling time that they require. Indeed, this method seems only applicable in daily campaigns by diffusion tubes so as to take the meteorological data into account for the same period of time.

In weekly or fortnightly campaigns the fact of averaging the weather data for such long periods would limit the interest in such a method since the variations of climatic conditions would be limited between the different periods.

It is also important to pay particular attention to the results when all the tubes have been installed for several consecutive days (cf. part 2.3.6): in certain cases the temporal representativeness of the campaign might be affected.

Contrasting seasons

Of all the possible strategies, the most intuitive one is to carry out several study campaigns in the year.

Two strategies are mainly used today:

- sampling in the two most contrasting seasons of the year, i.e. summer and winter. These two periods are potentially representative of the 'extremes' likely to be encountered, and their mean makes it possible to obtain a mean concentration estimation for the year;
- sampling spread evenly throughout the year. The campaigns are shorter but more numerous and take the evolution of the pollutant's concentration better into account according to the seasons.

The second strategy seems to respond to the problem of temporal representativeness in a more acceptable way, but it generally demands greater involvement by staff, which leads to higher costs for the campaign.

Moreover European directive 1999/30/CE specifies in annex 8 that for indicative NO₂ measurements (such as passive samplers) intending to be representative of a year, the minimum consideration period should be 14 per cent of the year and this directive gives as an example: “a weekly measurement, at random, evenly spread over the year or eight weeks, also spread over the year”.

Thus using this directive as a basis, sampling spread evenly over the year should be preferred wherever possible.

Pre-test

Prior to carrying out a measurement campaign aimed at being representative of the pollutant's mean levels over a year, measurement studies done by an automatic analyser make it possible to highlight the most representative periods for the pollutant's mean 'behaviour'.

Thus with the availability of automatic analysers in a city to be studied by passive samplers, it is recommended to proceed in the following manner.

Based on the entire year's data, it suffices to do extractions on this basis and to simulate the exposure periods of the tubes so as to determine the differential existing between the mean values obtained for these short periods and those obtained for the whole year.

Nonetheless it is important to keep in mind that this pre-test makes it possible only to have an idea of the pollutant's behaviour in the vicinity of the monitors and not for the whole of the study sector. The variations between the measurement sites are a parameter that also have to be considered.

Par ailleurs, la directive européenne 1999/30/CE précise dans son annexe 8 que, pour des mesures indicatives du NO₂ (tels les échantillonneurs passifs) visant à être représentatives d'une année, la période minimale de prise en compte doit être de 14 % de l'année et cette directive ajoute comme exemple : « une mesure par semaine, au hasard, également répartie sur l'année ou huit semaines, également réparties sur l'année ».

Aussi, s'appuyant sur cette directive, un échantillonnage réparti régulièrement sur l'année doit être préféré dans la mesure du possible.

Pré-test

Avant de réaliser une campagne de mesure visant à être représentative des niveaux moyens du polluant considéré sur une année, l'étude des mesures effectuées par un analyseur automatique permet de mettre en évidence les périodes les plus représentatives du « comportement » moyen du polluant.

Aussi, lorsque l'on dispose d'analyseurs automatiques dans une ville que l'on prévoit d'étudier par échantillonneurs passifs, il est recommandé de procéder de la manière suivante.

À partir des données d'une année entière, il suffit de réaliser des extractions sur cette base et de simuler des périodes d'expositions des tubes, afin de déterminer l'écart existant entre les valeurs moyennes obtenues sur ces courtes périodes et celles obtenues sur l'année entière.

Il est toutefois important de garder à l'esprit que ce pré-test ne permet d'avoir une idée du comportement du polluant qu'aux alentours de l'analyseur, et non sur l'ensemble du domaine d'étude, les variations entre les sites de mesures étant un paramètre qu'il faut également prendre en compte.



3.2.4

3

3.3



Contrôle qualité

Quality control



Afin d'assurer un contrôle des résultats fournis par les tubes à diffusion et vérifier ainsi qu'il n'y a pas eu de problèmes de préparation et/ou d'analyse sur un lot de tubes, il semble intéressant de prévoir le dispositif suivant.

- Analyser des blancs laboratoires pour chaque lot de tubes.
- Installer sur quelques sites des échantillonneurs en parallèle d'analyseurs automatiques, de façon à comparer les résultats des deux techniques (le nombre de comparaisons est à adapter à l'ampleur de l'étude).

Lorsqu'une ville non équipée d'analyseurs automatiques est étudiée, il est souhaitable d'installer temporairement au moins un analyseur automatique pour effectuer cette comparaison (attention à installer l'analyseur dans des conditions n'affectant pas son bon fonctionnement et donc les résultats).

Pour une étude beaucoup plus vaste, destinée par exemple à cartographier le NO₂ sur une agglomération, il est intéressant de disposer d'un grand nombre de sites de comparaison (obtenus sur une période d'échantillonnage ou sur plusieurs) afin de pouvoir, si nécessaire, réajuster les résultats des tubes et calculer leur incertitude, incertitude qui pourra à terme être utilisée pour améliorer la cartographie (voir les paragraphes 4.2 *Incertitudes* et 4.3 *Représentation cartographique*).

- Installer sur quelques sites des multipliets de manière à détecter un éventuel défaut de répétabilité, signe d'un problème de préparation et/ou d'analyse (ce défaut est détecté par comparaison aux valeurs de répétabilité calculées au préalable par le laboratoire et qui sont généralement inférieures à 10 % pour le NO₂).

Il est par ailleurs intéressant d'installer ces multipliets au niveau des analyseurs automatiques afin que la comparaison des résultats des deux techniques soit réalisée avec des valeurs qui approchent au mieux la concentration réelle du polluant.

So as to ensure a check of the results provided by the diffusion tubes and thus verify that there are no problems of preparation and/or analysis with a batch of tubes, it seems worth it to plan on the following set-up:

- Analyse laboratory blanks for each batch of tubes.
- On a few sites install samplers in parallel with automatic analysers so as to compare the findings of the two techniques (the number of comparisons should be adapted to the scale of the study).

When a city is to be studied that does not have automatic analysers, it is a good idea to temporarily install at least one automatic analyser to carry out this comparison (attention should be made to installing the analyser in conditions that do not affect its proper operation, thus the results).

For a much broader study intended for example to map the NO₂ in an urban area, it is worthwhile to have a large number of comparison sites (obtained over one or several sampling periods) so as to be able, if need be, to readjust the results of the tubes and calculate their uncertainty, an uncertainty that might in the end be used for improving the mapping (cf. parts 4.2 *Uncertainties* and 4.3 *Mapping*).

- Install multipliets on a few sites so as to detect a possible repeatability defect, a sign of a problem of preparation and/or analysis (this defect is detected by comparison to the values of repeatability calculated beforehand by the laboratory and which are generally less than 10 per cent for NO₂).

It is moreover interesting to install these multipliets on the automatic analysers so that the comparison of the results of the two techniques be realised with values that approach the pollutant's real concentration as well as possible.



Exploitation
des résultats

Using
the findings





Validation des résultats

Data validation



Préambule

Il n'existe malheureusement pas de méthode statistique largement acceptée pour éliminer automatiquement des valeurs aberrantes. Quelle que soit l'explication donnée à la présence de ces valeurs aberrantes, il ne peut être procédé à l'élimination ou à la correction éventuelle de données individuelles, apparemment douteuses, que s'il existe des raisons expérimentales, techniques ou évidentes, permettant une justification circonstanciée de cette élimination ou de cette correction (NF X 06-050).

Il n'y a pas de solution : seule l'expertise humaine peut permettre de décider. S'il est vrai que de nombreuses méthodes peuvent être mises au point, elles ne doivent permettre que la mise en évidence des valeurs suspectes (ceci sera d'ailleurs fortement dépendant de la méthode) ; la décision qui juge aberrante une valeur suspecte reste à la charge de l'expert et ne doit en aucune façon être automatisée par une de ces méthodes.

La validation des données dépend principalement de la logistique. Des renseignements correctement compilés lors des poses et ramassages des tubes constituent une source non négligeable (présence d'insecte, condensation...). De même, des configurations soigneuses peuvent permettre de réduire les problèmes liés à l'échantillonnage passif : boîtes de protection, colles anti-insectes, etc...

Est présentée cependant ci-dessous une méthode statistique pour détecter des points suspects (potentiellement aberrants : leur éventuelle élimination devra alors être justifiée par des raisons expérimentales et techniques).

Lors des campagnes de mesure du dioxyde d'azote NO₂ au moyen d'échantillonneurs passifs, deux cas peuvent se présenter : l'exposition d'un seul tube ou de plusieurs tubes sur chaque site.

Dans le cas d'un seul tube par site, on pourrait analyser les sites voisins. L'examen visuel des données (ou d'un calcul sur ces données) peut s'avérer tout à fait pertinent. Attention toutefois à la contradiction dans la démarche : on place des sites pour mesurer localement les polluants ; donc si on élimine une valeur parce qu'il y a incohérence entre celle-ci et

Foreword

Unfortunately there is no widely accepted statistical method for automatically eliminating outliers. Whatever the explanation given to the presence of outliers, apparently doubtful individual data can only be eliminated or possibly corrected if there exist experimental, technical or obvious reasons, making a detailed justification of this elimination or this correction possible (NF X 06-050).

There is no solution. Human expertise alone can enable a decision. Although it is true that numerous methods might be perfected, they can only make the highlighting of suspicious values possible (this will strongly depend on the method); the decision rendering a doubtful value an outlier remains up to the expert and must not in any way be automated by one of these methods.

The validation of the data depends mainly on logistics. Correctly compiled information when positioning and picking up the tubes constitutes a non-negligible source (the presence of insects, condensation and so forth). Careful configurations can likewise make it possible to reduce the problems linked to passive sampling, i.e. protection boxes, insect glues and so on.

A statistical method is nonetheless given below for detecting doubtful points (potentially absurd, i.e. their possible elimination must then be justified by experimental and technical reasons).

During NO₂ measuring campaigns using passive samplers, two cases might arise, i.e. exposure of a single tube or several tubes at each site.

For a single tube per site, the neighbouring sites might be analysed. Visual examination of the data (or a calculation on these data) can prove entirely relevant. Attention should be given nonetheless to the contradiction in the process, i.e. sites are placed so as to measure the pollutants locally, so

if a value is eliminated because of an inconsistency between it and neighbouring sites, why were so many sites placed so close to one another where a single would have sufficed? Differences are rather due to local configurations, so to do an acceptable spatial analysis, the environment of each site must be known. Multivariate geostatistics can help.

The statistical methodology proposed for locating outliers

When there are repeated measurements available at each site, the first reflex is to say that an over-large difference between the values of the same site may be due to the presence of an outlier. One of the values (even all of them) is probably not representative of the measurement. The site's mean can thus be very poorly evaluated with these values. The following procedure [20] is proposed to highlight the pairs for which the difference between the values is statistically too large.

1. Compute the series of the differences between pairs, annotated as d . If there are more than two tubes per site, make as many pairs as necessary, e.g. three tubes, t_1 , t_2 and t_3 , give three pairs (t_1, t_2) , (t_1, t_3) and (t_2, t_3) . There should be as many negative differences as positive differences (give or take one). For that, the absolute value of the differences can first be calculated; sort the series thus obtained, then assign a negative sign (by multiplying by -1) to every other datum (excepting the zero values).
2. If the number of sites is less than or equal to 100, and if the hypothesis of the zero differences is not rejected by a Student test, use the $N\mu 6$ discordance test with $\mu=0$.
3. Otherwise (if the number of sites is greater than 100 but less than or equal to 1,000, or if the Student test rejects the hypothesis of zero differences), the $N15$ test may be used.

Student test:

if

$$|\bar{d}| > t_{\alpha, n-1} \times \frac{\sigma_d}{\sqrt{n-1}}$$

then the hypothesis of "zero difference" is rejected at the level of confidence K .

celles des sites voisins, pourquoi avoir placé de façon aussi rapprochée tant de sites si un seul suffisait ? Les différences sont plutôt dues à des configurations locales et, pour faire une analyse spatiale correcte, il faudrait connaître l'environnement de chaque site. La géostatistique multivariée peut aider.

Méthodologie statistique proposée pour le repérage de valeurs suspectes

Lorsque l'on dispose de mesures répétées en chacun des sites, le premier réflexe consiste à se dire qu'une différence trop grande entre les valeurs d'un même site peut être due à la présence d'une valeur aberrante. L'une des valeurs (voire toutes) n'est probablement pas représentative de la mesure. La moyenne du site peut ainsi être très mal évaluée avec ces valeurs. Le mode opératoire suivant [20] est proposé pour mettre en évidence des doublons pour lesquels la différence entre les valeurs est statistiquement trop importante.

1. Constituer la série des différences entre paires (doublons), notée d . S'il y a plus de deux tubes par site, en faire autant de paires que nécessaire. Par exemple, les trois tubes t_1 , t_2 et t_3 donnent trois paires (t_1, t_2) , (t_1, t_3) et (t_2, t_3) . Il doit y avoir autant de valeurs négatives que de valeurs positives (à une près). Pour cela, on peut d'abord calculer la valeur absolue des différences, trier la série ainsi obtenue, puis affecter un signe moins (en multipliant par -1) à une donnée sur deux (mises à part les valeurs nulles).
2. Si le nombre de sites est inférieur ou égal à 100 et si l'hypothèse des différences nulles n'est pas rejetée par un test de Student, alors utiliser le test de discordance $N\mu 6$ avec $\mu = 0$.
3. Sinon (si le nombre de sites est supérieur à 100, mais inférieur ou égal à 1 000, ou si le test de Student rejette l'hypothèse de nullité des différences), on peut utiliser le test $N15$.

Test de Student :

si

$$\text{Si } |\bar{d}| > t_{\alpha, n-1} \times \frac{\sigma_d}{\sqrt{n-1}}$$

alors l'hypothèse des différences nulles est rejetée au risque K .



4.1.2



Test $N_{\mu 6}$: Statistique du test

Kurtosis d'échantillon basé sur les déviations à μ

$$T_{N_{\mu 6}} = \frac{\sum_{j=1}^n (d_j - \mu)^4}{n s^4(\mu)}, \text{ où } s^2(\mu) = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (d_j - \mu)^2$$

La valeur testée pour la discordance est $d_{(n)}$ ou $d_{(1)}$, selon que $|d_{(n)} - \mu|$ est plus grand ou plus petit que $|\mu - d_{(1)}|$.

La présence d'une valeur discordante est indiquée par une valeur haute de la statistique de test.

Ainsi, pour $n = 100$ et $K = 5\%$, la valeur testée est suspecte si $T_{N_{\mu 6}} > 3,8$.

Pour plus d'une valeur discordante, appliquez le test consécutivement. Toutefois, si le nombre de valeurs suspectes dépasse $\frac{n+2}{3}$, alors le test n'est pas approprié.

Niveaux de signification tabulés :

n	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20	30	40	50	100
avec / with $K = 5\%$	2,8	3,3	3,6	3,8	3,9	4,0	4,0	4,1	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,1	4,0	3,8
avec / with $K = 1\%$	3,0	3,7	4,3	4,7	4,9	5,1	5,3	5,4	5,5	5,5	5,5	5,5	5,4	5,2	5,0	4,9	4,3

Test N_{15} : Statistique du test, kurtosis d'échantillon

$$T_{N_{15}} = \frac{n \sum_{j=1}^n (d_j - \bar{d})^4}{\left[\sum_{j=1}^n (d_j - \bar{d})^2 \right]^2}$$

La valeur testée pour la discordance est celle de $d_{(n)}$ ou de $d_{(1)}$ qui est la plus éloignée de $\bar{d}$. La discordance est indiquée par de hautes valeurs de la statistique.

Par exemple, pour $n = 100$ et $K = 5\%$, la valeur testée est suspecte si $T_{N_{15}} > 3,77$ (avec 5 % de chances de se tromper).

Pour plus d'une valeur discordante, appliquez le test consécutivement. Toutefois, si le nombre de valeurs suspectes dépasse $0,21 \times n$, alors le test n'est pas approprié.

Niveaux de signification tabulés :

n	5	7	8	9	10	12	15	20	25	30	40	50	75	100	200	500	1000
avec / with $K = 5\%$	2,9	3,55	3,70	3,86	3,95	4,05	4,13	4,17	4,16	4,11	4,06	3,99	3,87	3,77	3,57	3,37	3,26
avec / with $K = 1\%$	3,1	4,23	4,53	4,82	5,00	5,20	5,30	5,36	5,30	5,21	5,04	4,88	4,59	4,39	3,98	3,60	3,41

$N_{\mu 6}$ test: Tabulated value:

Sample Kurtosis based on a μ -deviance

$$T_{N_{\mu 6}} = \frac{\sum_{j=1}^n (d_j - \mu)^4}{n s^4(\mu)}, \text{ où } s^2(\mu) = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (d_j - \mu)^2$$

The tested value for the outlier is $d_{(n)}$ or $d_{(1)}$, according to $|d_{(n)} - \mu|$ whether is greater or lesser than $|\mu - d_{(1)}|$.

The presence of a discordant value is indicated by a $T_{N_{\mu 6}}$ value higher than the tabulated value.

Thus, for $n = 100$ and $K = 5\%$, the tested value is doubtful if $T_{N_{\mu 6}} > 3.8$.

For more than one discordant value, apply the test consecutively. Yet if the number of outliers exceeds $\frac{n+2}{3}$, the test is not appropriate.

Tabulated values:

Test N_{15} : Tabulated value: sample Kurtosis

$$T_{N_{15}} = \frac{n \sum_{j=1}^n (d_j - \bar{d})^4}{\left[\sum_{j=1}^n (d_j - \bar{d})^2 \right]^2}$$

The value tested for discordance is $d_{(n)}$ or $d_{(1)}$ which is the farthest from $\bar{d}$. A discordant datum is indicated by a value higher than the tabulated value.

For example, for $n = 100$ and $K = 5\%$, the tabulated value is doubtful if $T_{N_{15}} > 3.77$ (with 5% chance of error).

For more than one discordant value, apply the test consecutively. But if the number of suspicious values exceeds $0.21 \times n$, the test is not appropriate.

Tabulated values:

Exemples



4.1.3

La méthode est appliquée ci-dessous à un jeu de données obtenu dans le cadre de la campagne inter-régionale du Nord de la France de l'été 2000 [19] (voir le paragraphe 4.2). Cette étude a été menée avec des tubes de Palmes exposés pendant des périodes de deux semaines sur 229 sites. Sur chaque site étaient placés deux tubes, et sur 14 d'entre eux un troisième tube a été ajouté. Les données statistiques de base sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Nombre de données NO ₂	472	Nombre <i>n</i> de paires	257
Concentration NO ₂ minimum	2 µg.m ⁻³	Valeur de <i>d</i> minimum	0 µg.m ⁻³
Concentration NO ₂ maximum	78 µg.m ⁻³	Valeur de <i>d</i> maximum	52 µg.m ⁻³
Concentration moyenne de NO ₂	12 µg.m ⁻³	Moyenne des valeurs de <i>d</i>	2 µg.m ⁻³

Number of NO ₂ data	472	Number <i>n</i> of pairs	257
Minimum NO ₂ concentration	2 µg.m ⁻³	Minimum <i>d</i> value	0 µg.m ⁻³
Maximum NO ₂ concentration	78 µg.m ⁻³	Maximum <i>d</i> value	52 µg.m ⁻³
Mean NO ₂ concentration	12 µg.m ⁻³	Mean <i>d</i> values	2 µg.m ⁻³

Le test N15 appliqué à ces données (voir le tableau suivant) a mis en évidence cinq paires suspectes (il est important de vérifier que 5 est bien inférieur à $0,21 \times n = 54$ pour vérifier la validité du test N15) :

- une paire ($d = 52 \mu\text{g.m}^{-3}$) a été invalidée ;
- une autre ($d = 11,56 \mu\text{g.m}^{-3}$) a été conservée car la concentration moyenne de NO₂ ($29,03 \mu\text{g.m}^{-3}$) était similaire à celle fournie par l'analyseur automatique en parallèle ($29 \mu\text{g.m}^{-3}$) ;
- les trois autres paires ont été conservées, car aucune explication experte basée sur la connaissance du site ne pouvait justifier leur invalidation.

	<i>n</i>	Valeur expérimentale de T_{N15} <i>Experimental value of T_{N15}</i>	Valeur tabulée de T_{N15} à 1 % <i>Tabulated value of T_{N15} at 1%</i>	Valeur expérimentale supérieure à la valeur tabulée ? / Is the experimental value > the tabulated one?	Valeur de <i>d</i> suspecte <i>Doubtful <i>d</i> value</i>
Première itération <i>First iteration</i>	257	140	entre/Between 3,98 et/and 3,60	oui / yes	52,26
Seconde itération <i>Second iteration</i>	256	6,46	entre/Between 3,98 et/and 3,60	oui / yes	11,56
Troisième itération <i>Third iteration</i>	255	4,55	entre/Between 3,98 et/and 3,60	oui / yes	9,00
Quatrième itération <i>Fourth iteration</i>	254	4,02	entre/Between 3,98 et/and 3,60	oui / yes	8,90
Cinquième itération <i>Fifth iteration</i>	253	3,32	entre/Between 3,98 et/and 3,60	non / no	-



Estimation
de l'incertitude

Estimation
of uncertainty

Avant-propos

Il existe deux grandes approches pour calculer l'incertitude associée aux tubes : soit un calcul fondé sur les résultats expérimentaux en comparant les valeurs des tubes avec celles des analyseurs automatiques, soit un calcul global théorique de l'incertitude, fondé sur la propagation de toutes les sources d'erreur, de la fabrication jusqu'à l'analyse.

Cette deuxième approche, qui devrait faire l'objet d'une future étude d'intercomparaison européenne dans le cadre du groupe de travail 11, est traitée au paragraphe 4.2.6. Malheureusement, les résultats de cette étude européenne, menée avec une logistique lourde et qui vise à estimer les incertitudes de différents échantillonneurs passifs, ne seront pas connus avant quelques années au mieux.

Quelles normes appliquer ?

Pour estimer la fiabilité d'une mesure, pour pouvoir la comparer à d'autres mesures ou à des valeurs de référence, un attribut quantifiable doit lui être affecté : l'incertitude. Ce concept doit répondre aux notions suivantes (définies dans le GUM : NF ENV 13005 [21]) : logique, transférabilité et si possible utilisation d'une méthode d'évaluation universelle.

Afin d'estimer au mieux l'incertitude globale du tube et pouvoir répondre aux différentes normes d'expression de l'incertitude de mesures (NF ENV 13005 [21] - NF ISO 13752 [22] - NF ISO 5725 [23]), une campagne « Incertitude des mesures de NO₂ » a été initiée durant l'été 2001 au sein d'Airparif. L'ouvrage récent de l'AFNOR [23] *Estimer l'incertitude*, confronte les approches des normes NF ENV 13005 et NF ISO 5725.

Si la norme NF ENV 13005 impose de connaître toutes les sources d'erreur, la norme NF ISO 5725 requiert l'organisation d'un essai de fidélité. Ces deux approches sont irréalisables lors d'une simple campagne de mesures. C'est plutôt le rôle du laboratoire qui analyse les tubes à diffusion (cf. 4.2.6). Une comparaison des différentes normes sera réalisée dans la prochaine version de ce guide (cf. 4.2.5).

Foreword

There are two major approaches for calculating the uncertainty associated with the tubes: either a calculation founded on the experimental results by comparing the values of the tubes with those of the automatic monitors, or a "theoretical" overall calculation of uncertainty based on the propagation of all error sources from the fabrication to the analysis.

This second approach, which should normally be the subject of a future European inter-comparison study, is dealt with in paragraph 4.2.6. Unfortunately the results of this European study carried out within the framework of WG 11 with considerable logistical support and which will aim at estimating the uncertainties of the different passive samplers, will not be known for a few years at best.

The standards to be applied?

To estimate the reliability of a measurement, to be able to compare it to other measurements or reference values, a quantifiable attribute must be assigned to it, i.e. uncertainty. The concept should respond to the following notions (defined in the GUM: NF ENV 13005 [21]): logical, transferability and, if possible, the use of an international evaluation method.

To better estimate the overall uncertainty of the tube and be able to respond to the different standards of expressing measurement uncertainty (NF ENV 13005 [21] - NF ISO 13752 [22] - NF ISO 5725 [23]), an "Uncertainty of NO₂ measurements" campaign was started in the summer of 2001 within Airparif. The recent work from AFNOR [23], *Estimer l'incertitude (Estimating Uncertainty)*, compares the approaches of standards NF ENV 13005 and NF ISO 5725.

Standard NF ENV 13005 requires knowing all error sources, and standard NF ISO 5725 requires the organisation of a reliability test. These two approaches cannot be done during a simple measurement campaign. Rather it is the role of the laboratory that analyses the diffusion tubes (e.g. 4.2.6). A comparison of the different standards will be done in the next version of this guide (e.g. 4.2.5).

While waiting for the results of this work and others under-way (on the European level), and according to the present state of knowledge of the AASQAs, the simplest and most convenient method is the one relying on standard ISO 13752.

Standard ISO 13752 makes it possible to evaluate the overall uncertainty related to experimental measurements by comparing them to a supposedly errorless reference method. In the present case the tubes constitute the trial method, the uncertainty of which is to be evaluated, and the automatic monitors constitute the reference method.

Thus the standard calculates the uncertainty after the fact by relying on the experimental values alone of the tubes and the analysers (e.g. [24]). In so doing, it implicitly integrates all (known and unknown) error sources in the evaluation of the tubes' overall uncertainty.

The standard relies on the hypothesis that the automatic monitors deliver a mean concentration for the tubes' period of exposure that is representative of the "true and accurate" value. This hypothesis is founded on the fact that the error related to the quarter hourly data, which can reach up to 50 per cent according to the calculation based on a national procedure [25], tends to negate itself when the mean concentration for a week or two weeks is considered. It has been experimentally demonstrated [19] that the uncertainty associated with the monitors is negligible compared to that of the NO₂ tubes. The standard considering the reference method as errorless, the low uncertainty of the monitors is carried over to that of the tubes, thus slightly over-estimating this uncertainty.

The requirements to be met for estimating uncertainty with standard ISO 13752

To apply standard ISO 13752, it is enough to expose a single tube alongside an automatic monitor on several sites. Indeed, the main requirement concerning the application of the standard concerns the data population that should be composed of at least thirty tube-analyser couples. This requirement renders the use of the stan-

Dans l'attente de résultats de ces travaux et d'autres en cours (au niveau européen), et selon l'état actuel des connaissances des AASQA, la méthode la plus simple et réalisable est celle s'appuyant sur la norme ISO 13752.

Cette norme ISO 13752 permet d'évaluer l'incertitude globale associée à des mesures expérimentales, en les confrontant à une méthode de référence supposée sans erreur. Dans le cas présent, les tubes constituent la méthode d'essai, dont l'incertitude est à évaluer, et les analyseurs automatiques constituent la méthode de référence.

Ainsi la norme calcule *a posteriori* l'incertitude en s'appuyant sur les seules valeurs expérimentales des tubes et des analyseurs (voir par exemple [24]). Ce faisant, elle intègre implicitement toutes les sources d'erreurs (connues et inconnues) dans l'évaluation de l'incertitude globale des tubes.

La norme s'appuie sur l'hypothèse que les analyseurs automatiques délivrent une concentration moyenne pour la période d'exposition des tubes qui est représentative de la valeur « vraie et juste ». Cette hypothèse est fondée sur le fait que l'erreur associée aux données quart horaires, qui peut atteindre jusqu'à 50 % selon le calcul fondé sur une procédure nationale [25], tend à s'annuler lorsqu'on considère la concentration moyenne sur une semaine ou sur quinze jours. Il a été démontré expérimentalement [19] que l'incertitude associée aux analyseurs est négligeable devant celle des tubes NO₂. La norme considérant la méthode de référence comme sans erreur, la faible incertitude des analyseurs est reportée sur celles des tubes, surestimant ainsi très légèrement cette incertitude.

Exigences à remplir pour pouvoir estimer l'incertitude avec la norme ISO 13752

Pour appliquer la norme ISO 13752, il suffit d'exposer sur plusieurs sites un seul tube en parallèle avec un analyseur automatique. En effet, la principale exigence quant à l'application de la norme concerne la population de données qui devrait être composée d'au moins trente couples tube / analyseur.



4.2.2



Cette exigence rend caduque l'emploi de la norme pour les campagnes de faible ampleur. Cependant la norme peut être utilisée pour :

1. calculer l'incertitude, série par série, lors des campagnes d'envergure importante (par exemple [19]) pour lesquelles une trentaine d'analyseurs automatiques sont instrumentés à l'aide de tubes à diffusion ;
2. calculer l'incertitude « globale » pour l'ensemble des séries d'une campagne, à condition que le nombre de couples tube / analyseur sur l'ensemble des séries soit de l'ordre de la trentaine ;
3. estimer l'incertitude sur la base d'un historique de valeurs fournies par un unique laboratoire, dans la mesure où l'on dispose d'un nombre suffisant de couples tube / analyseur.

Le premier cas permettra d'évaluer l'évolution potentielle de l'incertitude des tubes en fonction des paramètres qui varient d'une série de mesure à l'autre (par exemple, les conditions météorologiques).



Conseils pour l'application de la norme ISO 13752

4.2.3.1 Préambule et avertissements

- Il semble qu'il y ait une erreur dans la formule (39) donnée dans la norme [22] (au moins dans la version française). Cette formule s'écrit plutôt :

$$s_{\Delta y}^2 = s_{b_0}^2 + s_{b_1}^2 (x^2 - 2x\bar{x}_0)$$

- Il manque une formule dans la norme car l'expression explicite de la valeur corrigée n'apparaît pas ; la voici :

$$y_{\text{cor}} = y - \Delta y$$

- Il faut bien garder présent à l'esprit que le calcul de l'incertitude sur une valeur ne peut se faire que si cette valeur se trouve à l'intérieur de l'étendue des valeurs qui ont

dard for small-range campaigns obsolete. Yet the standard may be used:

1. to calculate the uncertainty series by series for large-scale campaigns (e.g. [19]) for which about thirty automatic monitors are co-located with diffusion tubes;
2. to calculate the overall uncertainty for all of the series of a campaign on the condition that the number of tube-analyser couples for the entire series be about thirty;
3. to estimate the uncertainty on the basis of a background of values supplied by a single laboratory insofar as the measurement where a sufficient number of tube-analyser couples is available.

The first case makes it possible to evaluate the potential evolution of the tubes' uncertainty depending on the parameters which vary from one measurement series to another, e.g. meteorological conditions.

Advice for applying standard ISO 13752

Foreword: warnings

- It seems that there is an error in the equation (39) given in the standard [22] (at least in the French version). This equation is written rather thus:

$$s_{\Delta y}^2 = s_{b_0}^2 + s_{b_1}^2 (x^2 - 2x\bar{x}_0)$$

- An equation is missing from the standard, i.e. the explicit expression of the corrected value does not appear. This is it:

$$y_{\text{cor}} = y - \Delta y$$

- It must be kept in mind that calculating the uncertainty on a value can only be done if this value is found inside

the extent of the values that have served to estimate the parameters of the variance model (i.e. all the values of the tubes constituting the tube-analyser couples on which the calculations are based).

- When a bias has been detected, it is the corrected value and its extended uncertainty that must be communicated and possibly used for the follow-up of the calculations.
- Calculating the standard deviations of b_0 and b_1 recommended by the standard is only useable if the relationship linking y to x is truly linear. If such is not the case, consult the report [26].

Multiple results per site

When several results are available per site, each individual value must first be corrected and its uncertainty calculated by applying ISO standard 13752, then the mean value per site and its uncertainty are calculated according to the law of propagation of the uncertainty (as defined in the GUM [21]):

If there are N values C_i with which a mean is calculated:

$$C = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N C_i$$

then the extended uncertainty on this mean is given by:

$$U = 2 \times \sqrt{\frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N u^2(C_i)}$$

where $u(C_i)$ is the uncertainty for C_i .

Calculations of the corrected value and its uncertainty

To calculate the corrected value (when a bias is present) and its uncertainty according to the standard, the reference value must be available (annotated as x in the standard). Now, most of the time this value is unknown! There are then two possibilities to get around the problem.

servi à estimer les paramètres du modèle de variance (c'est-à-dire l'ensemble des valeurs des tubes constituant les couples tube / analyseur sur lesquels sont basés les calculs).

- Lorsqu'un biais a pu être mis en évidence, c'est la valeur corrigée et son incertitude élargie qui doivent être communiquées et éventuellement utilisées pour la suite des calculs.
- Le calcul des écarts types de b_0 et b_1 préconisé par la norme n'est utilisable que si la relation liant y à x est vraiment linéaire. Si ce n'est pas le cas, consulter le rapport [26].

4.2.3.2 Réplicats

Lorsque plusieurs résultats sont disponibles par site, chaque valeur individuelle doit d'abord être corrigée et son incertitude calculée, en appliquant la norme ISO 13752. Puis la valeur moyenne par site et son incertitude sont calculées selon la loi de propagation de l'incertitude (telle que définie dans le GUM [21]).

Si on dispose de N valeurs C_i avec lesquelles on calcule une moyenne :

$$C = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N C_i$$

alors l'incertitude élargie à cette moyenne est donnée par :

$$U = 2 \times \sqrt{\frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N u^2(C_i)}$$

où $u(C_i)$ est l'incertitude pour C_i .

4.2.3.3 Calculs de la valeur corrigée et de son incertitude

Pour calculer la valeur corrigée (lorsqu'un biais est présent) et son incertitude selon la norme, il faut disposer de la valeur de référence (notée x dans la norme). Or, la plupart du temps, cette valeur est inconnue !

Il y a alors deux possibilités pour s'en sortir.

La première, qui est utilisée dans l'exemple du paragraphe 4.2.4, nécessite l'évaluation de deux relations supplémentaires sur la base des couples tube / analyseur :

- une régression linéaire liant les valeurs corrigées (ou les corrections) aux valeurs brutes ;
- une régression linéaire liant l'incertitude finale aux valeurs corrigées.

La seconde, beaucoup plus simple, consiste à remplacer, dans les formules donnant s^2 et $s_{\Delta y}^2$, la variable x par la valeur corrigée $y_{\text{cor}} = \frac{y - b_0}{b_1}$.

Ces deux approches sont approximativement équivalentes, au vu des tests effectués par Air Normand sur des séries de données et présentés dans le rapport [26].

Exemple

L'application de la norme ISO 13752 à la troisième série de mesure lors de la campagne inter-régionale du Nord de la France qui a eu lieu du 24 juillet 2000 au 7 août 2000, s'appuie sur 27 couples de points (tube / analyseur). Pour illustrer l'ensemble de la démarche, les différentes étapes ainsi que le résultat obtenu sont présentés ci-dessous pour cette série (cf. figure page suivante).

4.2.4.1 Comparaison des concentrations tubes avec les concentrations analyseurs

En général, les tubes ne fournissent pas la même concentration que l'analyseur automatique. Plus la concentration au niveau de l'analyseur est forte, plus la réponse moyenne des tubes la sous-estime. Partant des valeurs moyennes des tubes contre celles des analyseurs, la norme permet de déterminer un modèle linéaire (trait bleu clair) de la réponse moyenne des tubes en fonction de la concentration des analyseurs. Le mode de calcul du modèle maximise la probabilité que l'incertitude restante soit bien aléatoire. L'écart systématique entre la réponse moyenne des tubes (trait bleu clair) et la concentration des analyseurs (la première bissectrice en trait bleu foncé) caractérise un biais systématique dans la réponse des tubes. La température, la vitesse du vent

The first, which is used in the example of paragraph 4.2.4, requires the evaluation of two additional relationships based on tube-analyser couples:

- a linear regression linking the corrected values (or the corrections) to the raw values;
- a linear regression linking the final uncertainty to the corrected values.

The second, simpler by far, consists in replacing the x variable by the corrected value $y_{\text{cor}} = \frac{y - b_0}{b_1}$ in the equations giving s^2 and $s_{\Delta y}^2$.

These two approaches are approximately equivalent given the tests carried out by Air Normand on the series of data and presented in the Air Normand report [26].

Exemple

The application of standard 13752 to the third series of measurements during the inter-regional campaign in northern France that took place from 24 July to 7 August, 2000, relied on 27 point couples (tube-analysers). To illustrate the entire process, the different stages as well as the findings are given below for this series (cf. see the figure next page).

A comparison of the tube concentrations with analyser concentrations

In general the tubes do not supply the same concentrations as the automatic monitor. The stronger the analyser concentration the more the mean response of the tubes is under-estimated. Starting from the mean values of the tubes against those of the analysers the standard makes it possible to determine a linear model (light blue) of the mean response of the tubes depending on the concentration of the analysers. The calculation mode of the model maximises the probability that the residual uncertainty is indeed random. The systematic deviation between the mean response of the tubes (light blue) and the concentration of the analysers (the first bisecting line in dark blue) is typical of a systematic bias in the tubes' response. The temperature,

wind speed and humidity are external parameters having such an influence. See figure (a).

NB: it is theoretically possible to generalise the standard to enable the adjustment of a non-linear model of the mean response of the tubes if this looks to be more appropriate.

Evaluation of the systematic bias and the random error

The standard makes it possible to quantify two different factors of the uncertainty, i.e. the systematic bias (in dark blue) and the random error (in light blue). The random error includes the repeatability of the tubes as well as all point and local factors having a random influence. The negative bias translates a generally lower tube response to the concentration of the analysers. This bias is compensated for so as to obtain better consistency between the tube values and the analyser concentrations. See figure (b).

Elimination of the systematic bias

When a statistically significant systematic bias is shown, the fact of removing it from the experimental values of the tubes leads to obtaining 'adjusted measurements' of the tubes which adhere more to the concentrations of the analysers. The 'adjusted' tube as opposed to analyser scatter plots is indeed located around the first bisecting (dark blue) line. Adjusting tube concentrations makes it possible to end with spatial variations of the tube concentrations that are coherent with those of the analysers. See figure (c).

Evaluating the characteristic function of overall uncertainty after the fact

Applying the standard to the 'adjusted' values of the tubes makes it possible to quantify the random error associated with these values. Thus is obtained a model of uncertainty (the light blue line) as a function of the adjusted concentration of the tubes, i.e. uncertainty = the constant +18 per cent of the 'adjusted' concentration for the set of data given here. See figure (d).

ou l'humidité sont des paramètres externes ayant une telle influence. Voir la figure (a).

Remarque : il est théoriquement possible de généraliser la norme pour permettre l'ajustement d'un modèle non-linéaire de la réponse moyenne des tubes si celui-ci se montre plus approprié.

4.2.4.2 Évaluation du biais systématique et de l'erreur aléatoire

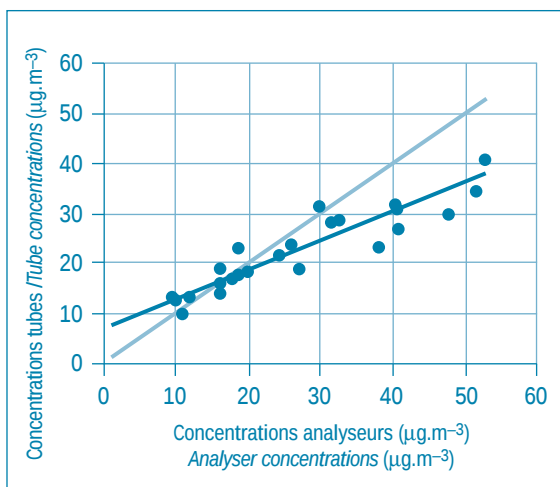
La norme permet de quantifier deux facteurs différents de l'incertitude : le biais systématique (en bleu foncé) et l'erreur aléatoire (en bleu clair). L'erreur aléatoire inclut la répétabilité des tubes, ainsi que tous les facteurs ponctuels et locaux ayant une influence aléatoire. Le biais négatif traduit une réponse du tube globalement inférieure à la concentration des analyseurs. Ce biais est compensé afin d'obtenir une meilleure cohérence entre les valeurs des tubes et les concentrations des analyseurs. Voir la figure (b).

4.2.4.3 Élimination du biais systématique

Lorsqu'un biais systématique statistiquement significatif est mis en évidence, le fait de l'ôter des valeurs expérimentales des tubes conduit à obtenir des « mesures ajustées » des tubes qui respectent davantage les concentrations des analyseurs. Le nuage des points ajustés des tubes contre analyseur se situe bien autour de la première bissectrice (trait bleu foncé). L'ajustement des concentrations des tubes permet *in fine* d'aboutir à des variations spatiales des concentrations des tubes qui soient cohérentes avec celles des analyseurs. Voir la figure (c).

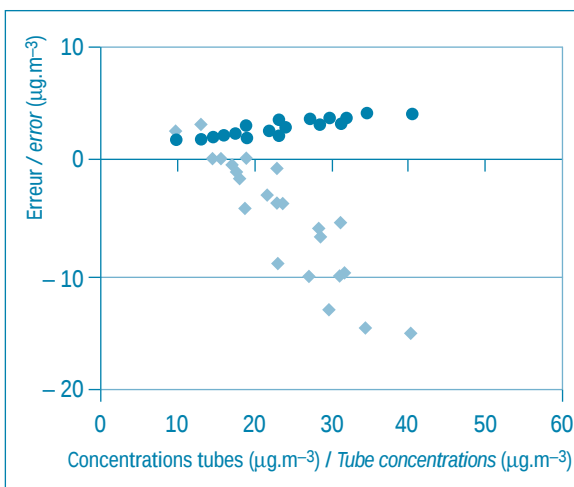
4.2.4.4 Évaluation de la fonction caractéristique de l'incertitude globale *a posteriori*

Enfin, l'application de la norme sur les valeurs ajustées des tubes permet de quantifier l'erreur aléatoire associée à ces valeurs. Ainsi un modèle d'incertitude (le trait bleu clair) est obtenu en fonction de la concentration ajustée des tubes : Incertitude = cte + 18 % de la concentration « ajustée » pour le jeu de données présenté ici. Voir la figure (d).



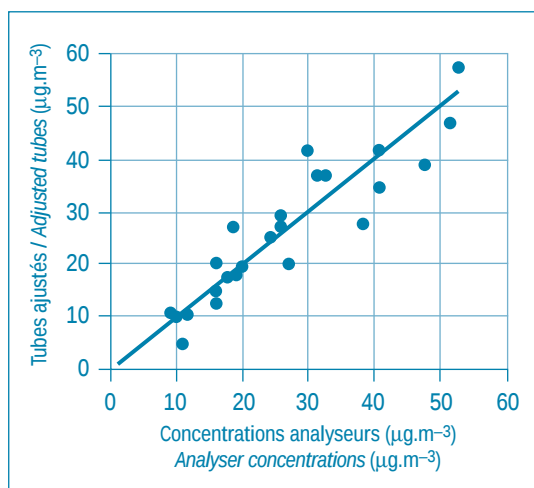
(a) Concentration des tubes contre concentration des analyseurs avec la première bissectrice (bleu foncé) et la réponse moyenne des tubes (bleu clair)

(a) Tube concentrations against analyser concentrations with the first bisecting line (in dark blue) and the mean response of the tubes (in light blue)



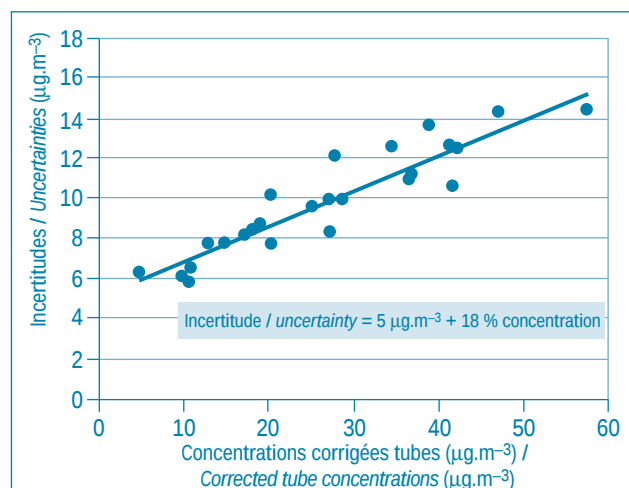
(b) Erreur aléatoire (bleu clair) et biais systématique (bleu foncé) en fonction de la concentration des tubes

(b) Random error (in light blue) and systematic bias (in dark blue) depending on the tube concentrations



(c) Relation entre les concentrations ajustées des tubes contre concentration des analyseurs et celle des analyseurs

(c) Relationship between the 'adjusted' tube concentrations against the analyser concentrations and that of the analysers



(d) Incertitude globale en fonction de la concentration des tubes

(d) Overall uncertainty depending on the tube concentrations

C'est la concentration ajustée des tubes qui sera par la suite cartographiée en utilisant la variance de l'erreur de mesure (qui est le carré de la demi-incertitude globale) lors de l'interpolation par les techniques géostatistiques.

It is the 'adjusted' concentration of the tubes that will then be mapped by using the variance of the measurement error (which is the square of the overall half-uncertainty) during interpolation by geostatistical techniques.

A complementary approach for evaluating uncertainty

A “Measurement uncertainty of NO₂ passive samplers” campaign was begun in the summer of 2000 by Airparif. The first results will be available in the autumn of 2002.

This campaign is done over two periods so as to encounter different climatic conditions (temperature, humidity, wind speed and so on), parameters that influence the measured result, i.e. 3 times a fortnight in summer and 3 times a fortnight in winter. The number of tubes not being defined in the standard so as to evaluate the tube's uncertainty, 20 tubes from two different suppliers are being exposed on the sites chosen. This number of tubes makes it possible to define the notions of repeatability and reproducibility.

With the automatic measurements of NO₂ serving as reference values, a dozen stations with NO₂ analysers were retained according to the following criteria: type of site (urban, suburban, traffic, regional rural), concentration (both little and much polluted sites), facility of installing protective shelters and a limited risk of vandalism.

Moreover, with standard ISO 13752 strongly recommending at least thirty pairs of analyser/tube measurements so as to apply the general variance model described in the standard, 20 additional stations were added onto the first fortnight period (a single tube supplier was retained for logistical reasons). All the tubes were analysed at Airparif.

The estimation of the overall uncertainty will take into account the relative and absolute uncertainties directly linked to the analysis as well as those linked to the tubes.

Approche complémentaire de l'évaluation de l'incertitude



4.2.5

Une campagne « Incertitude de mesures des échantillonneurs passifs NO₂ » a été initiée durant l'été 2000 au sein d'Airparif. Les premiers résultats seront disponibles à l'automne 2002.

Cette campagne se déroule sur deux périodes afin de rencontrer différentes conditions climatiques (température, humidité, vitesse du vent...), paramètres influant sur le résultat mesuré : 3 fois deux semaines en été et 3 fois deux semaines en hiver. Le nombre de tubes n'étant pas défini dans la norme afin d'évaluer l'incertitude du tube, 20 tubes de deux fournisseurs différents seront exposés sur les sites retenus. Cette quantité de tubes permettra de définir les notions de répétabilité et de reproductibilité.

Les mesures automatiques de NO₂ servant de valeurs de référence, une dizaine de stations comportant un analyseur NO₂ a été retenue selon les critères suivants : typologie de site (urbain, périurbain, trafic, rural régional), concentration (sites testés peu et fortement pollués), facilité de mise en place des abris de protection et risque de vandalisme limité.

Par ailleurs, la norme ISO 13752 recommandant vivement d'obtenir au moins trente paires de mesures analyseur/tube afin d'appliquer le modèle général de variance décrit dans la norme, 20 stations supplémentaires ont été rajoutées sur la première période de deux semaines (un seul fournisseur de tubes a été retenu pour des raisons de logistique). L'ensemble des tubes est analysé à Airparif.

L'estimation de l'incertitude globale tiendra compte des incertitudes relatives et absolues liées directement à l'analyse, ainsi que de celles liées aux tubes.



Incertitude transmise par les fournisseurs

Les principaux fournisseurs avec lesquels les AASQA sont en relation travaillent sur le calcul des incertitudes de leurs tubes à la date de rédaction de ce guide. Elle est parfois exprimée en pourcentage, par gamme de concentrations.

Il s'agit d'une incertitude majorée, que les AASQA doivent demander aux fournisseurs à chaque fois, et que l'on peut ensuite comparer à l'ordre de grandeur des incertitudes calculées selon les différentes normes évoquées précédemment.

The uncertainty reported by the suppliers

The main suppliers with whom the AASQAs have dealings are working on the calculation of the uncertainties of their tubes as of the writing of this manual. It is sometimes expressed in percentage by concentration ranges.

This means an increased uncertainty that the AASQAs must request from the suppliers each time, and which can then be compared to the amount of uncertainty calculated according to the different standards mentioned before.

4

4.3



Interprétation, représentation
cartographique

Interpretation
and mapping

Introduction à la cartographie [28]

Pour cartographier la concentration du polluant, il faut d'abord interpoler entre les concentrations des tubes, aux nœuds d'une grille régulière qui couvre le champ d'étude. Une fois la concentration estimée affectée à chaque nœud de la grille, les valeurs interpolées sont présentées graphiquement sous forme d'une carte en couleurs.

Selon l'état actuel des connaissances des AASQA, il serait incohérent de mélanger plusieurs types de données lors d'une interpolation. La pollution de fond n'a pas le même comportement spatial que la pollution directement influencée par une source d'émissions. L'interpolation de la première, dont la représentativité spatiale est très grande, est un problème tout à fait abordable par les AASQA. L'interpolation de la pollution « influencée » reste un problème très épineux à cause de la représentativité spatiale très réduite de ces données. Essayer de mélanger les deux lors d'une interpolation routine, suppose que la représentativité spatiale de la pollution influencée est égale à celle de la pollution de fond, ce qui conduirait à des cartes irréalistes.

L'objectif de la cartographie est d'établir une carte qui ne contient pas d'ambiguïté, étant donnée sa précision. Le choix des couleurs joue un rôle important dans l'interprétation d'une carte par le public et les décideurs. Par exemple, le rouge attire automatiquement l'attention et, d'une façon générale, fait peur. L'échelle des couleurs doit être cohérente avec le texte qui l'accompagne car la carte sera plus vue et interprétée que le texte correspondant ne sera lu.

Note : L'utilisation de quelques plages de couleur, qui présente un niveau de précision irréaliste quant à la frontière entre deux plages de couleur, est à éviter. Une échelle de couleur continue ou diffuse est plus adaptée.

Note : De façon générale, l'extrapolation largement en dehors de la zone couverte par les sites des tubes mène à un résultat irréaliste en bordures de la carte quelle que soit la méthodologie utilisée.

Introduction to mapping [28]

To map the pollutant concentration, interpolation between the tube concentrations must first be done to the nodes of a regular grid covering the survey field. Once the estimated concentration assigned to each of the grid's nodes, the interpolated values are given graphically in the form of a coloured map.

According to the present state of the AASQAs' understanding, it would be inconsistent to mix several types of data during an interpolation. Background pollution doesn't behave spatially in the same way as pollution directly influenced by an emission source. The interpolation of the first, the spatial representativeness of which is very large, is a problem that can certainly be taken on by the AASQAs. The interpolation of the 'influenced' pollution remains a very tricky problem because of these data's very reduced spatial representativeness. To try to mix the two during a routine interpolation implies that the spatial representativeness of the influenced pollution is equal to that of the background pollution, which would lead to unrealistic maps.

The goal of mapping is to produce a map that, given its precision, cannot be wrongly interpreted. The choice of colours plays an important part in the interpretation of a map by the public and decision-makers. E.g. red automatically draws attention and, generally, inspires fear. The colour scale should be consistent with the caption that goes with it because the map will be seen and interpreted more than the corresponding caption will be read.

Note: The use of a few colour areas giving an unrealistic precision level as to the edge between two colour areas should be avoided. A continuous or diffused colour scale is better adapted.

Note: In a general way, extrapolation largely outside the area covered by the tube sites leads to an unrealistic result on the edge of the map no matter what methodology used.

Concerning the interpolation's algorithm, the estimated concentration for a given node of the grid depends heavily on the tube concentrations at the sites neighbouring the node. Several possible weighting algorithms exist (cf. for a presentation of the problem of interpolation [27]). Each algorithm leads to a different estimated concentration and thus to a different map of the pollutant. The choice of the algorithm used must therefore be dictated by its capacity to combine experimental data in as consistent a way as possible. This choice can only be based on understanding the different algorithms.

Traditional interpolation: determinist methods

A few traditional interpolation techniques are given so as to judge their practical limitations.

The interpolators based on the adjustment of an analytical function through tube concentrations (such as triangulation, splines and polynomials) are not really applicable in practice when the pollutant presents overly wide spatial variations to be modelled analytically in a realistic way [29, 30].

These methods are not dealt with here. We are limiting ourselves to the techniques based on the weighting of the tube values.

To understand the limits of these methods, three of them are given:

- The polygon method (otherwise known as “the nearest neighbour” method) implies that the datum closest to the node receives all the weight and the other data receive none. This is too simple a method to give a satisfactory map. It doesn't really provide any additional information other than that given by the measurements themselves.

En ce qui concerne l'algorithme d'interpolation, la concentration estimée pour un nœud donné de la grille, dépend fortement des concentrations des tubes aux sites voisins du nœud. Il existe plusieurs algorithmes de pondération possibles (cf. une présentation du problème d'interpolation [27]). Chaque algorithme mène à une concentration estimée différente et donc à une carte du polluant différente. Le choix de l'algorithme utilisé doit donc être dicté par sa capacité à combiner les données expérimentales d'une façon aussi cohérente que possible. Ce choix ne peut être fondé que sur la compréhension des différents algorithmes.

Interpolation classique : méthodes déterministes



4.3.2

Quelques techniques classiques d'interpolation sont présentées afin d'apprécier leurs limitations pratiques.

Les interpolateurs fondés sur l'ajustement d'une fonction analytique à travers des concentrations des tubes (comme la triangulation, les splines ou les polynômes) ne sont pas réellement applicables en pratique lorsque le polluant présente des variations spatiales trop importantes pour être modélisées analytiquement d'une façon réaliste [29, 30].

Ces méthodes ne sont pas considérées ici et on se limite donc aux techniques fondées sur la pondération des valeurs des tubes.

Afin de comprendre les limites de ces méthodes, trois d'entre elles sont présentées ici.

- La méthode polygonale (autrement appelée méthode « du plus proche voisin ») implique que la donnée la plus près du nœud reçoit tout le poids et les autres données ne reçoivent aucun poids. Cette méthode est trop simpliste pour fournir une carte satisfaisante. Elle n'apporte pas vraiment d'information supplémentaire que celles fournies par les mesures elles-mêmes.



- La méthode de la moyenne mobile affecte le même poids à toutes les données voisines du nœud à estimer. Il faut cependant définir le nombre de données voisines à utiliser pour interpoler, un choix qui change automatiquement la carte résultante.
- Selon la méthode de l'inverse des distances, le poids affecté aux données voisines est proportionnel à l'inverse de la distance entre le nœud et la donnée considérée. Logiquement, plus la donnée est proche du nœud, plus elle reçoit un poids important. Cependant on pourrait également affecter un poids qui est proportionnel à l'inverse des carrés des distances, afin de privilégier encore davantage les données les plus proches du nœud. Ceci devient un choix à définir par l'utilisateur, avec sa part d'arbitraire. Couramment utilisée par ailleurs, cette méthode a pour effet de considérer les points de mesure comme des « puits » ou des « sources » de pollution.

La forme des cartes résultantes reflète la méthode utilisée dont la pondération ne dépend que de la localisation des sites de mesures par rapport au nœud considéré. Tandis que l'utilisateur retient finalement la carte qui lui paraît la plus représentative de la réalité, ce choix est nécessairement fondé sur des critères subjectifs, en l'occurrence l'expérience de l'utilisateur. Afin d'obtenir la carte la plus représentative, il faut s'affranchir du choix de la carte qui est basé sur des critères subjectifs. La méthode utilisée doit alors prendre en compte les caractéristiques spatiales spécifiques du polluant.

4.3.3

Interpolation géostatistique : le krigeage

Selon l'interpolateur géostatistique [31], le krigeage, la règle de pondération et donc la carte qui en résulte, sont directement déterminés par le comportement spatial spécifique du polluant. Le variogramme, calculé à partir des données des tubes, quantifie la variabilité spatiale du polluant, en calculant et en traçant la variance des paires de tubes en fonction de la distance qui les sépare. Le variogramme peut être inter-

- The moving average method attributes the same weight to all the data neighbouring the node to be estimated. The number of neighbouring data must be defined however to be used for interpolating, a choice that automatically changes the resulting map.
- According to the method of the inverse distances squared, the weight assigned to the neighbouring data is proportional to the inverse of the distance between the node and the datum under consideration. Logically enough, the closer the datum is to the node, the greater weight it receives. Yet a weight proportional to the inverse of the squares of the distances could also be assigned so as to favour the closest data to the node even more. This becomes a choice to be defined by the user with its share of arbitrariness. Currently used elsewhere, this method's effect is to consider the measuring points as pollution 'sinks' or 'sources'.

The form of the resulting maps reflects the method used, the weighting of which depends only on the localisation of the monitoring stations in relation to the node under consideration. As long as the user retains in the end the map that seems to him/her the most realistic, this choice is necessarily based on subjective criteria, in this case the user's experience. To obtain the most representative map it is necessary to be free from choosing the map that is based on subjective criteria. The method used must then take the pollutant's specific spatial characteristics into consideration.

Geostatistic interpolation: kriging

According to the geostatistical interpolator [31], kriging, the weighting rule and thus the map that results from it are determined directly by the specific spatial behaviour of the pollutant. The variogram, calculated from tube data, quantifies the pollutant's spatial variability by calculating and tracing the variance of the tube pairs according to the distance that separates them. The variogram can be interpre-

ted in terms of continuity or spatial correlation if it is graphically reversed to obtain a decreasing function, i.e. the greater the distance between the two measurements, the less the measurements are correlated. The pollutant is non-correlated in the space beyond the distance where the variogram stabilises at a plateau. Moreover the variogram's shape can vary with the direction under consideration, e.g. when the meteorological conditions govern the pollutant's dispersion. In such a case, we speak about anisotropy in spatial behaviour.

Note: When calculating the experimental variogram, attention should be given to the mix of data deriving from very different phenomena, e.g. mixing data from rural areas and data from highly urbanised areas where the spatial continuity of the pollutant is initially very different.

A mathematical function is adjusted to the variograms so as to obtain a variogram model that characterises the spatial variability for every distance and all directions in the two dimensional plan.

Note: When adjusting the model, the experimental variogram points calculated from a low number of tube pairs are to be ignored.

Note: The model's shape at the start (i.e. for short distances) plays a predominant role in the map that results from it. E.g. the influence of the magnitude of the nugget effect as well as the choice between a linear or parabolic shape at the beginning.

The variogram model, specific to the data, has entered a linear system of equations, the kriging system, so as to determine the optimal weight to assign to the data during interpolation. In this way a greater weight is assigned to the data that are better correlated with concentration at the node under consideration. Conversely a smaller weight is assigned to the data that are less correlated with the concentration at the node. Thus kriging considers not the distance between the monitoring stations and the node but the spatial correlation of the pollutant between these stations and the concentration

prété en terme de continuité ou de corrélation spatiale si on l'inverse graphiquement pour obtenir une fonction décroissante : plus la distance entre deux mesures est importante, moins les mesures sont corrélées. Le polluant est non corrélé dans l'espace au-delà de la distance où le variogramme se stabilise au niveau d'un palier.

De plus, la forme du variogramme peut varier avec la direction considérée : par exemple lorsque les conditions météorologiques régissent la diffusion du polluant. Dans ce cas, on parle de l'anisotropie dans le comportement spatial.

Note : Lors du calcul du variogramme expérimental, faire attention au mélange des données qui proviennent des phénomènes très différents, par exemple, en mélangeant les données des zones rurales et celles des zones fortement urbanisées où la continuité spatiale du polluant est a priori très différente.

Une fonction mathématique est ajustée aux variogrammes afin d'obtenir un modèle de variogramme qui caractérise la variabilité spatiale pour toute distance et toute direction dans le plan à deux dimensions.

Note : Lors de l'ajustement du modèle, ignorer les points du variogramme expérimental calculés à partir d'un nombre faible de paires de tubes.

Note : La forme du modèle à l'origine (c'est-à-dire pour les faibles distances) joue un rôle prédominant dans la carte qui en résulte. Citons par exemple l'influence de l'amplitude de l'effet de pépite ainsi que le choix entre une forme linéaire ou parabolique à l'origine.

Le modèle de variogramme, spécifique aux données, est entré dans un système linéaire d'équations, le système de krigeage, afin de déterminer le poids optimal à affecter aux données lors de l'interpolation. De cette façon, un poids plus grand est affecté aux données mieux corrélées avec la concentration au nœud considéré. Inversement, un poids moins important est affecté aux données moins corrélées avec la concentration au nœud. Donc le krigeage prend en compte non pas la distance entre les sites des mesures et le nœud, mais la corrélation spatiale du polluant entre ces sites et la concentration au nœud considéré. De cette façon,

le krigeage s'adapte aux caractéristiques spatiales du polluant via le modèle de variogramme. La valeur estimée en un nœud n'est plus le résultat d'une fonction mathématique choisie arbitrairement (polygone, moyenne, fonction inversement proportionnelle à une distance...), mais la valeur la plus probable comme résultant d'un modèle statistique adapté et optimisé pour les données.

Note : L'application correcte du krigeage, c'est-à-dire l'utilisation optimale des données des tubes pour produire la carte la plus adaptée, a un prix, à savoir que le krigeage n'est ni « pousse bouton » ni « boîte noire ». Il faut calculer le variogramme expérimental et ajuster le modèle de variogramme manuellement, afin d'obtenir le modèle de corrélation spatiale le plus adapté aux données. Une application « pousse bouton » ou « boîte noire » du krigeage est aussi inadaptée que n'importe quelle méthode classique d'interpolation.

Afin d'obtenir la carte la plus réaliste, toutes les informations disponibles et pertinentes devraient être prises en compte. Le cadre probabiliste de la géostatistique permet d'aller au-delà du krigeage standard pour prendre en compte des informations indirectes mais liées à la concentration.

at the node under consideration. In this way kriging adapts to the pollutant's spatial characteristics through the variogram model. The estimated value in a node is no longer the result of a mathematical function chosen arbitrarily (polygon, averages, inverse distances squared...), but the most likely value as resulting from a statistical model adapted and optimised for the data.

Note: The correct use of kriging, i.e. the optimal use of the tube data for producing the most adapted map, has a price. Meaning that kriging is neither 'push button' nor 'black box'. The experimental variogram has to be calculated and the variogram model adjusted manually to obtain the spatial correlation model best adapted to the data. A 'push button' or 'black box' application of kriging is as badly adapted as any traditional method of interpolation.

To obtain the most realistic map, all available and relevant information should be taken into account. The probability frame of geostatistics makes it possible to surpass standard kriging to take into account information that is indirect but linked to the concentration.

4.3.4 Prise en compte des informations indirectes

Certaines variables, comme la densité de la population, les émissions du trafic ou les conditions météorologiques, peuvent être liées à la concentration du polluant relevée pendant une campagne de mesures. L'intérêt de prendre en compte les informations indirectes apportées par la (ou les) variable(s) externe(s) est d'améliorer la carte, surtout dans les zones où la densité des tubes est la plus faible. Ainsi l'information provenant de la variable externe permettrait de compenser un manque d'information sur le polluant lui-même aux endroits non informés par des mesures. Il existe deux méthodes couramment utilisées pour intégrer une variable externe à l'interpolation selon sa relation avec le polluant étudié : le krigeage avec dérive externe et le co-krigeage (voir [32] et [33] pour plus de détails sur ces méthodes).

Taking indirect information into account

Certain variables such as population density, traffic emissions and meteorological conditions can be linked to the pollutant concentrations registered during a measuring campaign. The interest in taking into account indirect information provided by external variable(s) is to improve the map, especially in areas where the tube density is the lowest. Thus information coming from the external variable would make it possible to compensate for a lack of information on the pollutant itself in places not informed by measurements. There are two currently used methods for integrating an external variable into the interpolation according to its relationship with the pollutant under study, i.e. kriging with external drift and co-kriging. See [32] and [33] for further details about these methods.

Note: The use of an external variable in the interpolation is valid and justified if it enables an improvement in the resulting map. It must first be verified that a connection exists between the tube data and the external variable. A scatter plot makes it possible to confirm the existence (or not) of such a connection.

When the shape of the auxiliary variable is supposed to represent the overall aspect of the pollutant, i.e. its drift, kriging with external drift is the most adapted method. This technique makes it possible to model the drift's shape, based on the external variable, and to incorporate it into the kriging system. The weights assigned to the pollutant's data during the interpolation are thus calculated so as to adhere to the aspect of the drift, which then implies that the resultant map better reproduces the pollutant's spatial structure.

Note: To implement kriging with external drift, the variable external to the nodes of the interpolation grid must be known, i.e. everywhere over the area under study.

When there is a direct link between the external variable and the pollutant, this connection can also be taken into account by the cross-variogram which quantifies the spatial correlation between the pollutant and the external variable. The co-kriging technique takes into account the spatial behaviour of the pollutant and that of the variable as well as the cross-correlation between them so as to estimate the pollutant from concentration measurements and data of the auxiliary variable. To implement the co-kriging, the single and cross-variograms have to be modelled between the external variable and the pollutant. These three spatial correlation functions are then integrated into the co-kriging system so as to determine the optimal weight to assign to the data during the interpolation. Thus a weight is assigned to the pollutant data and to the external variable data when the pollutant in each of the grid's nodes is estimated.

The decision to retain an external variable can be justified as long as it is part of a certain rationale. Obviously, the pollutant concentration is not directly linked to a single variable, the physics of the phenomenon being too complex to be described by a single variable. But the external variable can, in an indirect way, integrate a whole batch of

Note : L'utilisation d'une variable externe dans l'interpolation est valable et justifiée si elle permet d'améliorer la carte résultante. Il faut d'abord vérifier qu'un lien existe entre les données des tubes et la variable externe. Un nuage de points permet de confirmer l'existence ou non d'un tel lien.

Lorsque la forme de la variable auxiliaire est censée représenter l'allure globale du polluant, c'est-à-dire sa dérive, le krigeage avec dérive externe est la méthode la plus adaptée. Cette technique permet de modéliser la forme de la dérive, fondée sur la variable externe, et de l'incorporer dans le système de krigeage. Les poids affectés aux données de polluant lors de l'interpolation sont donc calculés afin de respecter l'allure de la dérive, ce qui implique par la suite que la carte qui en résulte reproduit mieux la structure spatiale du polluant.

Note : Pour mettre en œuvre le krigeage avec dérive externe, il faut connaître la variable externe aux nœuds de la grille d'interpolation, c'est-à-dire partout sur la zone d'étude.

Lorsqu'il existe un lien direct entre la variable externe et le polluant, ce lien peut également être pris en compte par le variogramme croisé qui quantifie la corrélation spatiale entre le polluant et la variable externe. La technique du co-krigeage prend en compte le comportement spatial du polluant et celui de la variable ainsi que la corrélation croisée entre eux afin d'estimer le polluant à partir des mesures de concentration et des données de la variable auxiliaire. Pour mettre en œuvre le co-krigeage il faut donc modéliser les variogrammes simples et croisés entre la variable externe et le polluant. Ces trois fonctions de corrélation spatiale sont ensuite entrées dans le système de co-krigeage, afin de déterminer le poids optimal à affecter aux données lors de l'interpolation. Ainsi, on affecte un poids aux données du polluant et aux données de la variable externe lorsqu'on estime le polluant en chaque nœud de la grille.

La décision de retenir une variable externe peut être justifiée tant elle s'inscrit dans une certaine logique. Certes, la concentration du polluant n'est pas directement liée à une seule variable, la physique du phénomène étant trop complexe pour être décrit par une seule variable. Mais la variable externe peut, de manière indirecte, intégrer tout un



ensemble de variables explicatives liées aux émissions et à leur diffusion.

Note : Lorsque la variable externe est connue en tout nœud de la grille d'interpolation, on applique une variante du co-krigeage, appelé « co-krigeage co-localisé ».

Il existe donc plusieurs façons de mener l'interpolation géostatistique, selon la disponibilité et la pertinence des informations directes par exemple. L'application d'une validation croisée permet de justifier le choix de la méthode retenue.

Choix de la méthode d'interpolation

La validation croisée permet de juger de la fiabilité d'une carte par rapport à une autre. Elle consiste à estimer un point dont on connaît la valeur en l'éliminant des données d'entrée. Le fait de faire cela successivement sur tous les sites de mesure, permet de comparer les données réellement mesurées par des tubes à diffusion avec les valeurs estimées par interpolation. Plus les deux valeurs sont proches, plus l'interpolation – et donc la carte – est réaliste.

Note : Un nuage de points (données des tubes contre valeurs estimées) est souvent utilisé pour juger le résultat. Ce nuage est d'autant plus proche de la bissectrice que la carte est bien estimée.

Ainsi la validation croisée permet de distinguer plusieurs cartes obtenues, par exemple, par des modèles de variogramme différents ou par krigeage ou par l'intégration des informations indirectes (cf. paragraphe suivant). De la même manière la validation croisée peut être utilisée pour comparer le résultat obtenu par la géostatistique avec celui d'une ou des méthodes d'interpolation classiques.

Non seulement le krigeage prend en compte le comportement spatial spécifique des données et les informations indirectes, mais il permet également l'intégration d'une

explanatory variables linked to the emissions and their dispersion.

Note: When the external variable is known in all nodes of the interpolation grid, a variation of co-kriging, known as 'co-localised co-kriging', is applied.

So there are several ways to do geostatistical interpolation, e.g. according to the availability and the pertinence of direct information. Application of a cross-validation makes it possible to justify the choice of the method adopted.

Choosing the interpolation method

Cross-validation makes it possible to judge the reliability of one map in relation to another. It consists in estimating a point of which the value is known by eliminating it from the input data. The fact of doing that successively on all the monitoring stations makes it possible to compare the data really measured by diffusion tubes with the values estimated by interpolation. The closer the two values, the more the interpolation – hence the map – is realistic.

Note: A scatter plot (data from the tubes as opposed to estimated values) is often used to judge the result. This scatter plot is that much closer to the bisecting line when the map is well estimated.

Cross-validation thus makes it possible to distinguish several maps obtained, from, for example, different variogram models or by kriging or by the integration of indirect information (cf. the paragraph below). In like manner cross-validation can be used to compare the results obtained by geostatistics with those of one or several traditional interpolation methods.

Not only does kriging take the specific spatial behaviour of the data and indirect information into account, but it also makes possible the integration of a measurement

error variance that takes the uncertainty linked to the measurements by passive diffusion tubes into account.

Measurement errors by diffusion tube

Tube data are not free of measurement errors. To study the uncertainty associated with the tube data, several tubes can be installed at the same site (cf. the paragraph on the sampling plan and on uncertainties). If the uncertainty associated with a datum of the tubes can be defined as being equal to an interval of two standard deviations around the datum, then the probability frame of the geostatistics makes it possible to take it into account in terms of a variance of the measurement error. This variance is equal to the standard deviation in question squared. E.g. the ± 20 per cent uncertainty associated with a tube datum of $40 \mu\text{g.m}^{-3}$ is translated by a standard deviation of $4 \mu\text{g.m}^{-3}$ and thus a measurement error variance of $16 (\mu\text{g.m}^{-3})^2$.

The measurement uncertainty, confirmed by a discontinuity at the start of the experimental variogram, can be modelled by a nugget effect the size of which is determined as the mean of the measurement error variances on all data. If the uncertainty is a constant concentration for all tube data, it will afterwards be incorporated at the interpolation stage by kriging under the influence of the nugget effect.

Note: If the uncertainty is not constant (e.g. a percentage of the tube data), then its consideration in the kriging is done by defining a specific variable which defines the measurement error variance from one datum to the next.

The resulting map reflects the size of the uncertainty. Without measurement uncertainty, the map obtained adheres perfectly to the tube data that are supposed to be precise. The greater the uncertainty, the less are the tube data adhered to and the smoother becomes the map than the raw data would lead us to believe.

variance de l'erreur de mesure qui prend en compte l'incertitude liée aux mesures par les tubes à diffusion passive.

Erreur de mesure par tube à diffusion



4.3.6

Les données des tubes sont entachées d'erreurs de mesure. Pour étudier l'incertitude associée aux données des tubes, plusieurs tubes peuvent être disposés sur le même site (cf. paragraphe sur le plan d'échantillonnage et sur les incertitudes). Si l'incertitude associée à une donnée des tubes peut être définie comme étant égale à un intervalle de deux écarts types autour de la donnée, alors le cadre probabiliste de la géostatistique permet de la prendre en compte en terme d'une variance de l'erreur de mesure. Cette variance est égale à l'écart type en question au carré. Par exemple, l'incertitude de ± 20 % associée à une donnée de tubes de $40 \mu\text{g.m}^{-3}$ se traduit par un écart type de $4 \mu\text{g.m}^{-3}$ et donc une variance de l'erreur de mesure de $16 (\mu\text{g.m}^{-3})^2$.

L'incertitude de mesure, confirmée par une discontinuité à l'origine du variogramme expérimental, peut être modélisée par un effet de pépite dont l'ampleur est déterminée comme la moyenne des variances de l'erreur de mesure sur toutes les données. Si l'incertitude est une concentration constante pour toutes les données des tubes, elle sera ainsi incorporée par la suite au stade de l'interpolation par krigeage par l'influence de l'effet de pépite.

Note : Si l'incertitude n'est pas constante (par exemple un pourcentage de la donnée des tubes), alors sa prise en compte dans le krigeage passe par la définition d'une variable spécifique qui définit la variance de l'erreur de mesure d'une donnée à l'autre.

La carte qui en résulte reflète l'importance de l'incertitude. Sans incertitude de mesure, la carte obtenue respecte parfaitement les données des tubes qui sont supposées précises. Plus l'incertitude est importante, moins les données des tubes sont respectées et donc plus la carte trahit les données brutes (la carte est plus lisse qu'elle ne devrait l'être).

Note : Une carte très lisse ne met pas en cause la méthodologie géostatistique si celle-ci est correctement appliquée. L'aspect lisse d'une carte obtenue par krigeage résulte d'une forte discontinuité à l'origine du variogramme qui traduit une faible corrélation spatiale des données des tubes, qui provient elle-même soit de l'incertitude associée à la mesure, soit du comportement du polluant, soit de la combinaison des deux facteurs. Seule la géostatistique permet de respecter le comportement spécifique des données.

Une carte très lisse, en traduisant une faible corrélation spatiale des données, met en cause l'idée même de la cartographie du polluant. Moins les données sont corrélées dans l'espace, moins la carte sera représentative de la réalité et donc plus l'incertitude associée à la carte sera importante. Est-ce qu'une telle carte peut être correctement interprétée par le public ou par les décideurs ?

4.3.7 Incertitude associée à la carte

Le cadre probabiliste de la géostatistique permet de quantifier l'incertitude associée à la valeur interpolée à l'aide de la variance de krigeage qui représente la variabilité possible de l'erreur de l'interpolation en chaque point. Pour un endroit donné, plus la variance de krigeage est faible, plus la concentration estimée serait près de la concentration réelle et donc plus la carte est précise, logiquement près des sites de mesures. De la même manière, plus la variance de krigeage est forte, plus l'interpolation risque d'être dispersée autour de la valeur interpolée et donc plus la carte est incertaine, par exemple dans les zones où la densité des tubes est faible, voire non existante. Ainsi, les fortes valeurs de la variance de krigeage permettent de localiser les zones sous-échantillonnées sur la carte interpolée.

Cependant au lieu de travailler avec la variance de krigeage on exprime l'incertitude associée à l'interpolation en terme de racine carrée de la variance, c'est-à-dire l'écart type de krigeage. Cette variable représente la dispersion possible de

Note: A very smooth map does not cast doubt upon the geostatistical methodology if the latter is correctly applied. The smooth look to a map obtained by kriging is the outcome of a strong discontinuity at the start of the variogram that translates a low spatial correlation of the tube data, which itself comes either from the uncertainty associated with the measurement or from the pollutant's behaviour, or from a combination of the two factors. Geostatistics alone make it possible to adhere to the specific behaviour of the data.

A very smooth map puts in doubt the very idea of mapping the pollutant by translating a low spatial correlation of the data. The less data are correlated in space, the less the map will be representative of reality and the greater the uncertainty associated with the map. Can such a map be correctly interpreted by the public or decision-makers?

The uncertainty associated with the map

The probability frame of geostatistics makes it possible to quantify the uncertainty associated with the interpolated value by means of the kriging variance that represents the possible variability of the interpolation error at each point. For a given location, the lower the kriging variance, the more the estimated concentration would be near the real concentration and the more precise is the map which occurs reasonably near the measurement sites. In like manner the higher the kriging variance, the greater the risk of the interpolation's being dispersed around the interpolated value and the more uncertain is the map, e.g. in those areas where the tube density is low, or even non-existent. Thus do the strong variance values of kriging make it possible to localise the under-sampled areas on the interpolated map.

Yet instead of working with the kriging variance, the uncertainty associated with the interpolation is expressed in terms of the square root of the variance, i.e. the kriging standard deviation. This variable represents the possible

dispersion of the real and unknown concentration around the value obtained by one of the kriging techniques.

Because the kriging standard deviation depends only on the shape of the variogram and the localisation of the data, far from the measurement sites, the kriging standard deviation thus only reflects the continuity of the variogram model. On the other hand, the shape of the kriging standard deviation during the integration of the indirect information reflects both the variogram model and the spatial shape of the external variable. *A priori* the information provided by the external variable would improve the map obtained in relation to that obtained by the data of the tubes alone, which would translate by a drop in the standard deviation, more especially in the areas where the tube density is low or non-existent.

Note: Interpreting the kriging standard deviation should be done carefully when the study area is very heterogeneous in terms of the pollutant's behaviour, e.g. a blend of rural and urban areas. This follows on the remark about calculating the variogram in a similar case. With the concentration being presumably higher and more variable in urban areas than rural areas, the standard deviation from a single variogram model will not reflect the heterogeneity of the pollutant's behaviour.

la concentration réelle et inconnue autour de la valeur obtenue par une des techniques de krigeage.

Parce que l'écart type de krigeage ne dépend que de la forme du variogramme et de la localisation des données, loin des sites de mesure, l'écart type de krigeage ne reflète donc que la continuité du modèle de variogramme. En revanche, la forme de l'écart type de krigeage lors de l'intégration des informations indirectes reflète à la fois le modèle de variogramme et la forme spatiale de la variable externe. *A priori* l'information apportée par la variable externe améliorerait la carte obtenue par rapport à celle obtenue par les données des tubes seules, ce qui se traduirait par une baisse de l'écart type plus particulièrement dans les zones où la densité des tubes est faible ou non existante.

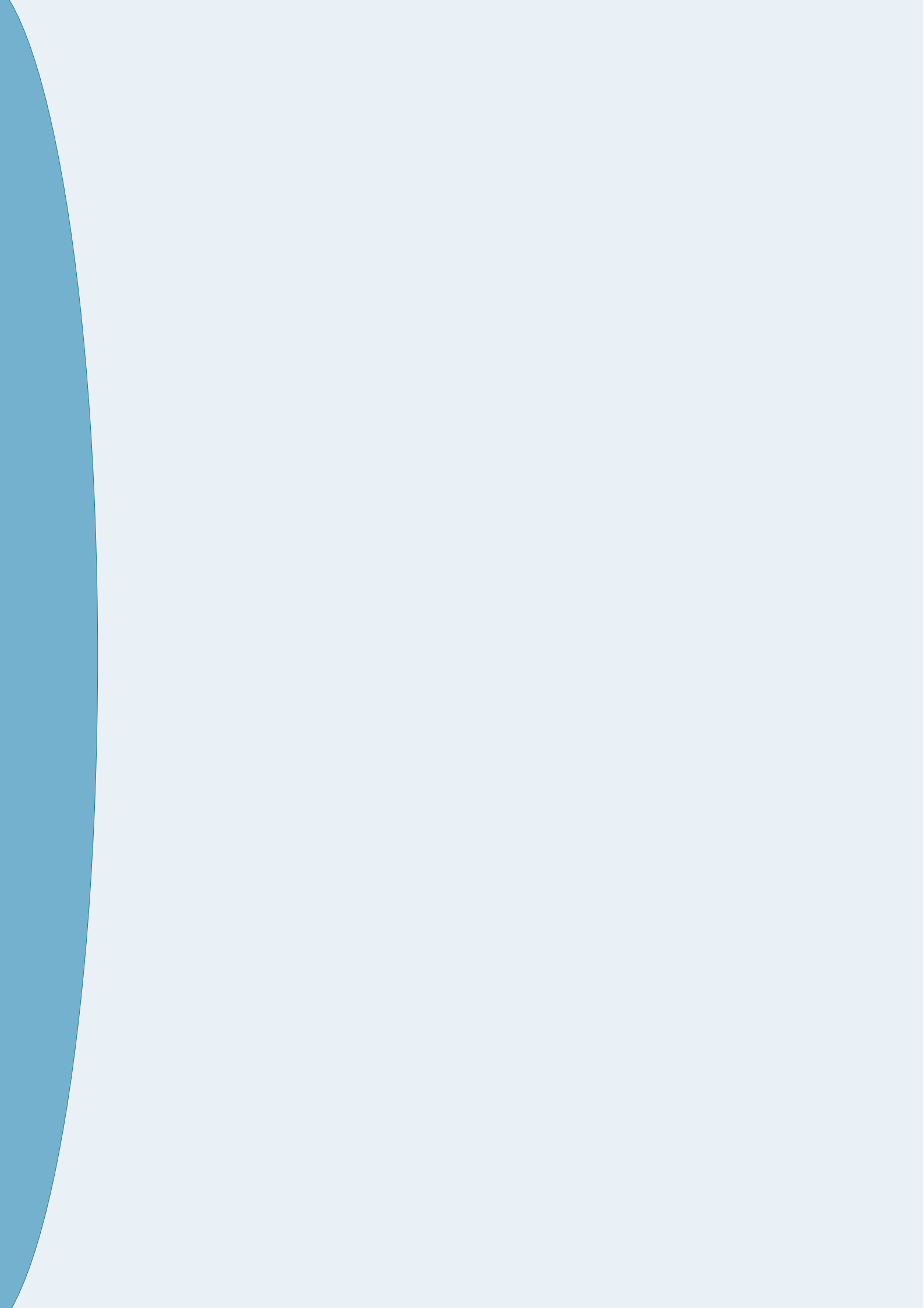
Note : L'interprétation de l'écart type de krigeage doit être prudente lorsque la zone d'étude est très hétérogène en terme du comportement du polluant (par exemple, un mélange des zones rurales et des zones urbaines). Ceci fait suite à la remarque concernant le calcul du variogramme dans un cas semblable. La concentration étant a priori plus forte et plus variable en zone urbaine que zone rurale, l'écart type provenant d'un seul modèle de variogramme ne reflétera pas l'hétérogénéité du comportement du polluant.

5



Bibliographie

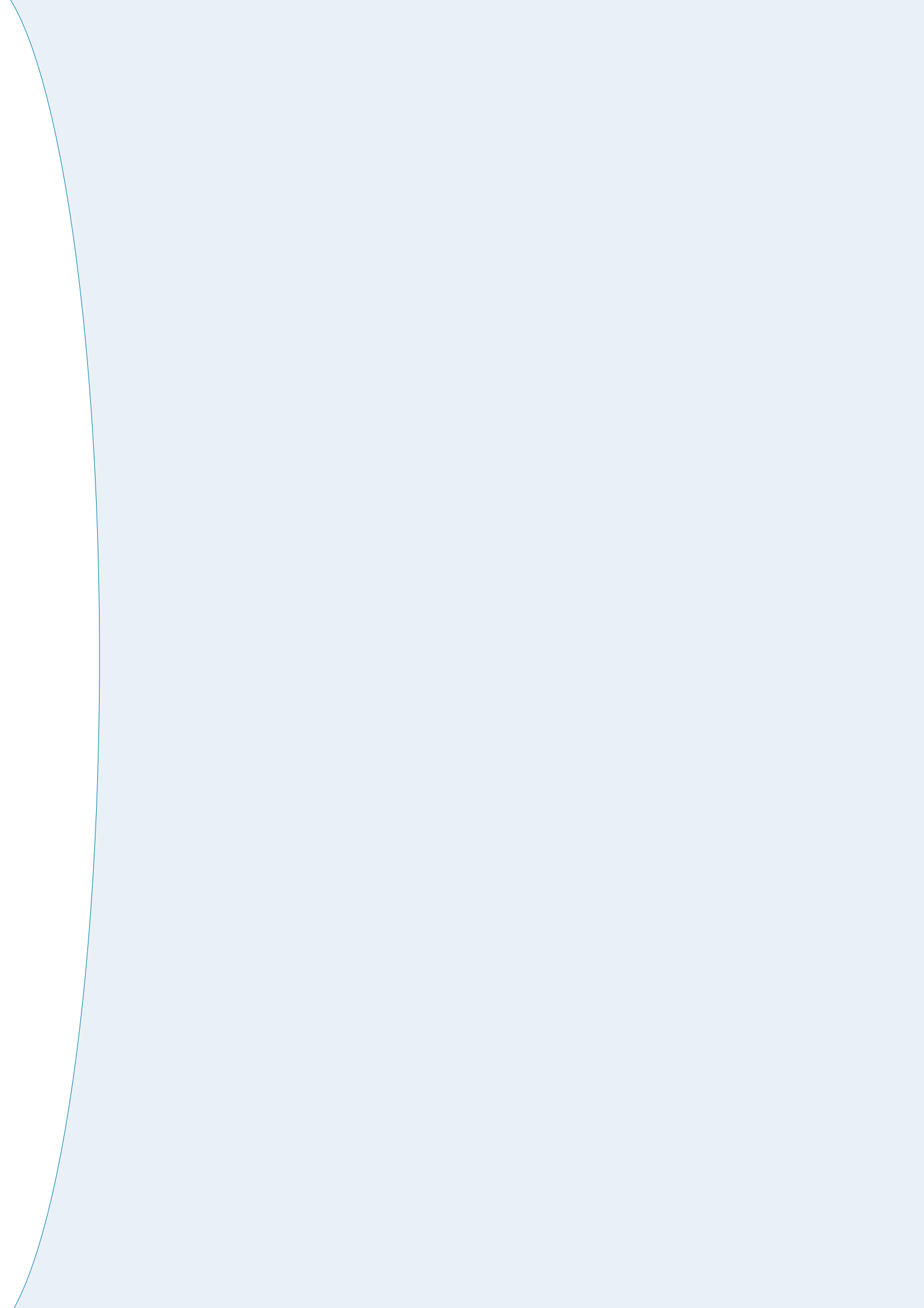
Bibliography



- [1] Atkins D.H.F., Healy C. and Tarrant J.B., *The use of simple diffusion tube samplers for the measurement of nitrogen dioxide in the house using gas for electricity for cooking*, United Kingdom Atomic Energy authority report AERE R 9184, 1978.
- [2] Atkins D.H.F., Law D.Y., Sandalls R., Hough A.M. and Stevenson K., *The measurement of nitrogen dioxide in the indoor environment using passive diffusion tube samplers*, United Kingdom Atomic Energy authority report AERE R 12133, 1986.
- [3] Hangartner M., Burry P. and Monn C., *Passive sampling of nitrogen dioxide, sulphur dioxide and ozone in ambient air*, 8th World Clean Air Congress, Den Haag, Holland, 1989.
- [4] Wilson A.L., *Comparison of passive and chemiluminescence monitors for determining one week average nitrogen dioxide concentration*, Proc. of indoor air 87, Vol.4, p.456, Berlin, 1987.
- [5] Atkins D.H.F. and Quirino I., *A survey of nitrogen dioxide in Paris*, Commission of the European Communities, EUR 13369 EN, 1990.
- [6] De Saeger E., Gerbolès M. et Payrissat M., *La surveillance du dioxyde d'azote à Madrid au moyen d'échantillonneurs passifs*, Commission of the European Communities, EUR 14175 EN, 1991.
- [7] Garcia-Fouque S., Houdret J-L. et Plaisance H., *Synthèse de l'expérience acquise par les réseaux sur l'échantillonnage passif du NO₂*, Partie n°7 du rapport LCSQA- École des Mines de Douai 2000.
- [8] Garcia-Fouqué S., *Campagne d'intercomparaison relative à l'échantillonnage passif de NO₂ dans les réseaux*, Rapport de l'École des Mines de Douai, 2000.
- [9] Palmes E.D., Gunnisson A.F., Dimattio J. and Tomczyk C., *Personal samplers for nitrogen dioxide*, Am.Ind.Assoc.J., 37, 570-577, 1976.
- [10] Groupe de travail « Caractérisation des sites », du réseau ATMO, ADEME, LCSQA, *Classification et critères d'implantation de stations de surveillance de la qualité de l'air*, Février 2002.
- [11] Atkins D.H.F., Sandalls J., Law D.V., Hough A.M. and Stevenson K., *The measurement of nitrogen dioxide in the outdoor environment using passive tube samplers*, Report AERE R. 12133 Environmental and medical Sciences Division, Harwell Laboratory, Oxfordshire, February 1986.

- [12] Garcia-Fouque S., *Étude de la mesure de l'ozone par tube à diffusion - application sur le terrain*, Thèse soutenue à l'École des Mines de Douai, Décembre 1998.
- [13] Yanagisawa Y., Hemphill C., Spengler J. and Ryan P., *Wind effect on absorption rate of NO₂ passive samplers Palmes tubes and filter badges*, Presentation at the 79th Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, Minneapolis June 22-27 1986.
- [14] Plaisance H., *Techniques d'échantillonnage passif pour mesurer NO₂ et SO₂ dans l'air ambiant*, Rapport LCSQA n°1 de l'École des Mines de Douai, 1998.
- [15] Plaisance H. et Minguy A. (avec la collaboration technique de Sauvage S. et Tison E.), *Tests en chambre d'exposition de tubes à diffusion pour la mesure de NO₂*, Rapport d'activités LCSQA n°6, 2000.
- [16] Perrez-Ballesta P., Gonzalez-Ferradas E. and Minana-Aznae A., *Effects of the diffusion membrane on passive sampling*, Environmental Science and Technology 27, 2031-2034, 1993.
- [17] Baldan A., Perrez-Ballesta P., Cancelina J. and De Saeger E., *Laboratory test for the validation of the Radiello diffusive sampler*, Proceedings of the International Conference on Air Quality in Europe - Challenges for the 2000s, Venice, Italy, 19-21 May, 1999.
- [18] Marquardt D.W., *An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters*, Journal for the Society of Industrial and Applied Mathematics 11, pp. 431-441, 1963.
- [19] *Rapport de la Campagne Inter-régionale du Nord de la France*, en préparation, 2001.
- [20] Barnett L., *Outliers in statistical data*, 3rd ed., Ed. Wiley 1998.
- [21] NF ENV13005
- [22] ISO 13752, *Évaluation de l'incertitude d'une méthode de mesurage sur site en utilisant une seconde méthode comme référence*, pp. 22, 1998.
- [23] Peruchet C. et Priel M., *Estimer l'incertitude*, AFNOR, 2000.
- [24] Detimmerman F., Gerboles M., Amantini L. and De Saeger E., *Validation of Radiello diffusive sampler for monitoring ozone in ambient air*, Report. EUR 19594 EN, Environment Institute, Joint Research Centre, European Commission, pp. 54, 2000.

- [25] *Document de référence pour la mise en place des chaînes nationales d'étalonnage dans le domaine de la qualité de l'air en France*, Document LNE en cours : C370J14, LCSQA, pp. 198, 2001.
- [26] Air Normand, *Quelques remarques sur la norme ISO 13752*, Rapport interne, en cours de diffusion.
- [27] Arnaud M. et Emery X., *Estimation et interpolation spatiale. Méthodes déterministes et méthodes géostatistiques*, Hermès Science, 2000.
- [28] Bobbia M, Pernelet V. et Roth C., *L'intégration des informations indirectes à la cartographie géostatistique des polluants*, Pollution Atmosphérique n°170, pp 251, Avril-juin 2001.
- [29] Bobbia M, Mietlicki F. et Roth C., *Surveillance de la qualité de l'air par cartographie : l'approche géostatistique*, poster présenté à la conférence *Transports et pollution de l'air*, Avignon, 5-8 juin 2000.
- [30] Plaisance H., *Intercomparaison de tubes à diffusion NO₂ et tests de méthodes géostatistiques d'interpolation*, Rapport LCSQA- École des Mines de Douai 1999.
- [31] Matheron G., *La théorie des variables régionalisées et ses applications*, Les Cahiers du Centre de Morphologie Mathématique (fasc. 5), École des Mines de Paris, Paris, 1971.
- [32] Chauvet P., *Aide-mémoire de la géostatistique linéaire*, Les Presses de l'École des Mines de Paris, Paris, 1994.
- [33] Chilès J-P. and Delfiner P., *Geostatistics: modeling spatial uncertainty*, John Wiley & Sons, New York, 1999.
- [34] Bobbia M, Pernelet V. et Roth C., *L'intégration des informations indirectes à la cartographie géostatistique des polluants*, Pollution Atmosphérique n°170, pp. 251, avril-juin 2001.
- [35] Environment Institute, JRC, Ispra., *Validation of Measurements by NO₂ Passive Sampler: a Comparison with Chemiluminescent Monitor*, Technical Note TN I/93/107, 1993.
- [36] Projets de normes européennes CEN : *préleveurs passifs pour la détermination des concentrations de gaz et vapeurs*, 13258-1 Prescriptions générales, 13258-2 Méthodes d'essais, 13258-3 Guide pour la sélection et l'utilisation.





Adresses et sites Internet utiles

AASQA :

Associations agréées de surveillance de la qualité de l'air

ALSACE / **ASPA**

Espace européen de l'Entreprise de Strasbourg
5, rue de Madrid, BP 220 - 67309 Schiltigheim Cedex
Tél. : 03 88 19 26 66
Fax : 03 88 19 26 67
www.atmo-alsace.net
aspa@atmo-alsace.net

AQUITAINE / **AIRAQ**

42, avenue du Général-de-Larminat
BP 55 - 33035 Bordeaux Cedex
Tél. : 05 56 24 35 30
Fax : 05 56 96 68 06
www.airaq.asso.fr
airaq@airaq.asso.fr

AUVERGNE / **Atmo Auvergne**

43, rue de Wailly - 63000 Clermont-Ferrand
Tél. : 04 73 34 76 34
Fax : 04 73 34 33 56
www.atmoauvergne.asso.fr
atmoauvergne@wanadoo.fr

BASSE-NORMANDIE / **AIR COM**

Citis Immeuble « Le Pentacle » avenue de Tsukuba
14209 Hérouville-Saint-Clair Cedex
Tél. : 02 31 53 10 10
Fax : 02 31 53 10 11
www.air-com.asso.fr
aircom@wanadoo.fr

BOURGOGNE / **ATMOSF'air Bourgogne Sud**

5, rue du Docteur-Mauchamp - 71100 Châlon-sur-Saône
Tél. : 03 85 90 01 40
Fax : 03 85 90 01 41
www.atmosfair-bourgogne.asso.fr
atmosfair@wanadoo.fr

BOURGOGNE / **ATMOSF'air Bourgogne Centre Nord**

5, rue Pasteur - 21000 Dijon
Tél. : 03 80 38 92 31
Fax : 03 80 36 22 17
www.atmosfair-bourgogne.asso.fr
atmosfair@wanadoo.fr

Addresses and useful Internet sites

AASQA:

The Air Quality Monitoring Associations

BRETAGNE / **AIR BREIZH**

Le Thulium - 7, square du chêne Germain
35510 Cesson-Sévigné
Tél. : 02 23 20 90 90
Fax : 02 23 20 90 95
www.airbreizh.asso.fr
air.breizh@wanadoo.fr

CENTRE / **LIG'AIR**

135, rue du faubourg Bannier - 45000 Orléans
Tél. : 02 38 78 09 49
Fax : 02 38 78 09 45
www.ligair.fr
ligair@ligair.fr

CHAMPAGNE-ARDENNE / **ATMO Champagne Ardenne**

2, esplanade Rolland-Garros, BP 236
51686 Reims Cedex 2
Tél. : 03 26 77 36 25
Fax : 03 26 77 36 26
www.atmo-ca.asso.fr
contact@atmo-ca.asso.fr

FRANCHE-COMTÉ / **ARPAM**

60, rue F. Japy - Site de la Roche
25420 Bart
Tél. : 03 81 31 28 60
Fax : 03 81 31 28 75
www.arpam.asso.fr
arpam@arpam.asso.fr

FRANCHE-COMTÉ / **ASQAB**

15, rue Mégévand - 25000 Besançon
Tél. : 03 81 25 06 60
Fax : 03 81 25 06 61
www.asqab.asso.fr
asqab@asqab.asso.fr

HAUTE-NORMANDIE / **ALPA (AIR NORMAND)**

142, boulevard de Strasbourg - 76600 Le Havre
Tél. : 02 35 07 94 30
Fax : 02 35 07 94 40
www.airnormand.asso.fr
contact@airnormand.asso.fr

HAUTE-NORMANDIE / **REMAPPa (AIR NORMAND)**

21, avenue de la porte des Champs

76000 Rouen

Tél. : 02 35 07 94 30

Fax : 02 35 07 94 40

www.airnormand.asso.fr

remappa@wanadoo.fr

ILE-DE-FRANCE / **AIRPARIF**

10, rue Crillon - 75004 Paris

Tél. : 01 44 59 47 64

Fax : 01 44 59 47 67

www.airparif.asso.fr

airparif@airparif.asso.fr

LANGUEDOC-ROUSSILLON / **AIR Languedoc-Roussillon**

Les Échelles de la ville - 3, place Paul-Bec

34000 Montpellier

Tél. : 04 67 15 96 60

Fax : 04 67 15 96 69

www.air-lr.asso.fr

info@air-lr.asso.fr

LIMOUSIN / **LIMAIR**

15, place Joudan - 87038 Limoges Cedex

Tél. : 05 55 33 19 69

Fax : 05 55 33 37 11

www.arqal.asso.fr

rfeuillade@arqal.asso.fr

LORRAINE / **AERFOM**

9, rue Édouard-Belin, Technopôle 2000 - 57070 Metz

Tél. : 03 87 74 56 04

Fax : 03 87 74 41 99

www.atmolor.org

aerfom@aerfom.org

LORRAINE / **AIRLOR**

1, rue de Longchamp, Parc Club de Nancy-Brabois

54500 Vandœuvre-Les-Nancy

Tél. : 03 83 44 38 89

Fax : 03 83 44 38 90

www.atmolor.org

airlor@airlor.org

LORRAINE / **ESPOL**

59 A, rue de la Gare - 57490 L'Hôpital

Tél. : 03 87 00 21 21

Fax : 03 87 00 21 20

www.atmolor.org

espol@espol.org

MIDI-PYRÉNÉES / **ORAMIP**

Zone Industrielle Est - 19, avenue Clément Ader

31770 Colomiers

Tél. : 05 61 15 42 46

Fax : 05 61 15 49 03

www.oramip.org

contact@oramip.org

NORD-PAS-DE-CALAIS / **AREMA LM**

5, boulevard de la liberté, BP 479 - 59021 Lille Cedex

Tél. : 03 20 15 84 15

Fax : 03 20 54 26 90

www.airdesbeffrois.org

arealm@airdesbeffrois.org

NORD-PAS-DE-CALAIS / **AREMARTOIS**

Centre Jean Monnet, avenue de Paris - Entrée des Asturies

62400 Béthune

Tél. : 03 21 63 69 01

Fax : 03 21 01 57 26

www.airdesbeffrois.org

aremartois@airdesbeffrois.org

NORD-PAS-DE-CALAIS / **AREMASSE**

Zone d'activités de Prouvy-Rouvignies, BP 800

59309 Valenciennes Cedex

Tél. : 03 27 21 31 81

Fax : 03 27 45 15 46

www.airdesbeffrois.org

aremasse@airdesbeffrois.org

NORD-PAS-DE-CALAIS / **OPAL'AIR**

Rue du pont de pierre, BP 479 - 59800 Gravelines Cedex

Tél. : 03 28 51 34 00

Fax : 03 28 51 34 01

www.airdesbeffrois.org

opalair@airdesbeffrois.org

PACA / **AIRFOBEP**

Route de la Vierge - 13500 Martigues

Tél. : 04 42 13 01 20

Fax : 04 42 13 01 29

www.airfobep.org

airfobep@airfobep.org

PACA / **AIRMARAIX**

Les jardins du Prado - 67 / 69, avenue du Prado - 13286 Marseille

Tél. : 04 91 32 38 00

Fax : 04 91 32 38 29

www.airmaraix.com

airmaraix@airmaraix.com

PACA / QUALITAIR

Nice Leader - bât. Hermès - 64, route de Grenoble - 06200 Nice
Tél. : 04 93 72 70 16
Fax : 04 93 72 70 20
www.atmo-qualitair.net
qualitair.site@wanadoo.fr

PAYS-DE-LA-LOIRE / AIR Pays de la Loire

2, rue Alfred-Kastler - Atlanpôle, La Chantrerie
BP 30723 - 44070 Nantes Cedex 03
Tél. : 02 51 85 80 80
Fax : 02 40 18 02 18
www.airpl.org
contact@airpl.org

PICARDIE / ATMO Picardie

44, rue Alexandre-Dumas - 80094 Amiens Cedex 3
Tél. : 03 22 33 66 13
Fax : 03 22 33 66 96
www.atmo-picardie.com
mail@atmo-picardie.com

POITOU-CHARENTE / ATMO Poitou Charentes

ZI Périgny/La Rochelle, rue Augustin-Fresnel
17184 Périgny Cedex
Tél. : 05 46 44 83 88
Fax : 05 46 41 22 71
www.atmo-poitou-charentes.org
arequa@arequa.asso.fr

RHÔNE-ALPES / COPARLY

Rue des frères Lumière - parc d'affaires Roosevelt
69120 Vaulx-en-Velin
Tél. : 04 72 14 54 33
Fax : 04 72 14 54 21
www.atmo-rhonealpes.org
coparly@atmo-rhonealpes.org

RHÔNE-ALPES / AMPASEL

2, rue du chanoine Ploton - 42000 Saint-Etienne
Tél. : 04 77 91 18 80
Fax : 04 77 91 18 84
www.atmo-rhonealpes.org
ampasel@atmo-rhonealpes.org

RHÔNE-ALPES / ASCOPARG

44, avenue Marcellin-Berthelot, BP 2737
38037 Grenoble Cedex 2
Tél. : 04 38 49 92 20
Fax : 04 38 49 08 80
www.atmo-rhonealpes.org
ascoparg@atmo-rhonealpes.org

RHÔNE-ALPES / ASQUADRA

1, place Louis-Le-Cardonnel - 26000 Valence
Tél. : 04 75 79 22 95
Fax : 04 75 79 22 19
www.atmo-rhonealpes.org
asquadra@wanadoo.fr

**RHÔNE-ALPES / L'AIR de l'Ain
et des Pays de Savoie**

430, rue de la belle eau - ZI Landiers Nord
73000 Chambéry
Tél. : 04 79 69 05 43
Fax : 04 79 62 64 59
www.atmo-rhonealpes.org
air2savoie@atmo-rhonealpes.org

RHÔNE-ALPES / SUPAIRE

22, rue Nicolas-Avit, BP 345
38150 Salaise-Sur-Sanne
Tél. : 04 74 86 67 80
Fax : 04 76 33 19 43
www.atmo-rhonealpes.org
supaire@atmo-rhonealpes.org

DOM / MADININAIR

31, route de Didier
97200 Fort-de-France
Tél. : 05 96 60 08 48
Fax : 05 96 71 32 02

DOM / ORA

130, rue Léopold-Rimbaud
97490 Sainte-Clotilde
Tél. : 02 62 28 39 40
Fax : 02 62 28 97 08
www.atmo-reunion.net
ora.atmo@wanadoo.fr

DOM / ORA de Guyane

Pointe Buzaré, BP 7001
97307 Cayenne Cedex
Tél. : 05 94 28 22 70
Fax : 05 94 30 32 58
ora.guyane@wanadoo.fr

GUADELOUPE / GWAD'AIR

DRIRE Antilles - Guyane
20, rue de la Chapelle Jarry
97122 Baie-Mahault
Tél. : 05 10 38 03 47
Fax : 05 10 38 03 50
drire-guadeloupe@wanadoo.fr

Les implantations de l'ADEME / ADEME'S central services

Centre d'Angers :

2, square Lafayette, BP 406
49004 Angers Cedex
Tél. : 02 41 20 41 20 - Fax : 02 41 87 23 50

Centre de Valbonne :

500, route des Lucioles
06560 Valbonne
Tél. : 04 93 95 79 00 - Fax : 04 93 65 31 96

Centre de Paris-Vanves :

(siège social) 27, rue Louis-Vicat
75737 Paris Cedex 15
Tél. : 01 47 65 20 00 - Fax : 01 46 45 52 36

Bureau de Bruxelles :

53, avenue des arts
1000 Bruxelles
Tél. : 322 545 11 41 - Fax : 322 545 11 44

Délégations régionales / Régional branch offices

ALSACE :

8, rue Adolphe-Seyboth
67000 Strasbourg
Tél. : 03 88 15 46 46 - Fax : 03 88 15 46 47

AQUITAINE :

6, quai de Paludate
33080 Bordeaux Cedex
Tél. : 05 56 33 80 00 - Fax : 05 56 33 80 01

AUVERGNE :

63, boulevard Berthelot
63000 Clermont-Ferrand
Tél. : 04 73 31 52 80 - Fax : 04 73 31 52 85

BASSE-NORMANDIE :

Le Pentacle, avenue de Tsukuba
14209 Hérouville-Saint-Clair Cedex
Tél. : 02 31 46 81 00 - Fax : 02 31 46 81 01

BOURGOGNE :

Le Mazarin - 10, avenue Foch, BP 1042
21025 Dijon Cedex
Tél. : 03 80 76 89 76 - Fax : 03 80 76 89 70

BRETAGNE :

33, boulevard Solférino, BP 196
35004 Rennes Cedex
Tél. : 02 99 85 87 00 - Fax : 02 99 31 44 06

CENTRE :

22, rue d'Alsace-Lorraine
45058 Orléans Cedex 1
Tél. : 02 38 24 00 00 - Fax : 02 38 53 74 76

CHAMPAGNE-ARDENNE :

116, avenue de Paris
51038 Châlons-en-Champagne Cedex
Tél. : 03 26 69 20 96 - Fax : 03 26 65 07 63

CORSE :

Parc Sainte-Lucie
immeuble Le Laetitia - BP 159
20178 Ajaccio Cedex 1
Tél. : 04 95 10 58 58 - Fax : 04 95 22 03 91

FRANCHE-COMTÉ :

25, rue Gambetta, BP 26367
25018 Besançon Cedex 6
Tél. : 03 81 25 50 00 - Fax : 03 81 81 87 90

HAUTE-NORMANDIE :

Les Galées du roi
30, rue Gadeau-de-Kerville
76000 Rouen
Tél. : 02 35 62 24 42 - Fax : 02 35 63 38 69

ÎLE-DE-FRANCE :

6-8, rue Jean-Jaurès
92807 Puteaux Cedex
Tél. : 01 49 01 45 47 - Fax : 01 49 00 06 84

LANGUEDOC-ROUSSILLON :

Rédidence Antalya - 119, rue Jacques Cartier
34965 Montpellier Cedex 2
Tél. : 04 67 99 89 79 - Fax : 04 67 64 30 89

**LIMOUSIN :**

38 ter, avenue de la Libération
87000 Limoges
Tél. : 05 55 79 39 34 - Fax : 05 55 77 13 62

LORRAINE :

34, avenue André-Malraux
57000 Metz
Tél. : 03 87 20 02 90 - Fax : 03 87 50 26 48

MIDI-PYRÉNÉES :

Technoparc Bât.9
rue Jean Bart
BP 672
31319 Labège Cedex
Tél. : 05 62 24 35 36 - Fax : 05 62 24 34 61

NORD-PAS-DE-CALAIS :

Centre tertiaire de l'Arsenal
20, rue du prieuré
59500 Douai
Tél. : 03 27 95 89 70 - Fax : 03 27 95 89 71

PAYS DE LA LOIRE :

5, boulevard Vincent-Gâche
BP 16202
44262 Nantes Cedex 02
Tél. : 02 40 35 68 00 - Fax : 02 40 35 27 21

PICARDIE :

2, rue Delpech
80000 Amiens
Tél. : 03 22 45 18 90 - Fax : 03 22 45 19 47

POITOU-CHARENTES :

6, rue de l'Ancienne-Comédie, BP 452
86011 Poitiers Cedex
Tél. : 05 49 50 12 12 - Fax : 05 49 41 61 11

P A C A :

2, boulevard de Gabès - 13008 Marseille
Tél. : 04 91 32 84 44 - Fax : 04 91 32 84 66

RHÔNE-ALPES :

10, rue des émeraudes
69006 Lyon
Tél. : 04 72 83 46 00 - Fax : 04 72 83 46 26

GUADELOUPE :

Café Center, rue Ferdinand-Forest
97122 Baie-Mahault
Tél. : 05 90 26 78 05 - Fax : 05 90 26 87 15

GUYANE :

28, avenue Léopold-Heder
97300 Cayenne
Tél. : 05 94 29 73 60 - Fax : 05 94 30 76 69

MARTINIQUE :

42, rue Garnier-Pagès
97200 Fort-de-France
Tél. : 05 96 63 51 42 - Fax : 05 96 70 60 76

RÉUNION :

Parc 2000 - 3, avenue Théodore-Drouhet - BP 380
97829 Le Port Cedex
Tél. : 02 62 71 11 30 - Fax : 02 62 71 11 31

Représentations territoriales / *Overseas branches*

NOUVELLE-CALÉDONIE :

SME, BP 465
98845 Nouméa Cedex
Tél. : 00 (687) 27 39 44 - Fax : 00 (687) 27 23 45

POLYNÉSIE FRANÇAISE :

DAT, BP 115
Papeete
Tél. : 00 (689) 46 84 51 - Fax : 00 (689) 46 84 49

SAINT-PIERRE-ET-MIQUELON :

DAF, 3, rue Aristide-Briand
BP 4244
97500 Saint-Pierre-et-Miquelon
Tél. : 00 (508) 41 19 80 - Fax : 00 (508) 41 19 85

Site internet : www.ademe.fr

