

# Performances des tubes à diffusion pour la mesure de l'ozone, du dioxyde d'azote et du dioxyde de soufre dans l'air ambiant

## *Performances of diffusion tubes for the measurement of ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide in ambient air*

Segunda GARCIA-FOUQUÉ (Docteur ès Sciences), Hervé PLAISANCE (Docteur ès Sciences), Jean-Luc HOUDRET (Docteur ès Sciences), François MATHÉ (Docteur ès Sciences), Jean-Claude GALLOO (Docteur ès Sciences) et René GUILLERMO (Professeur)\*

### RÉSUMÉ

Le tube à diffusion est un outil de mesure simple, très utilisé, en particulier par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air, pour connaître la répartition spatiale d'un polluant sur une agglomération. Il constitue un bon complément à la surveillance en continu réalisée à l'aide d'analyseurs automatiques.

Ces travaux présentent des méthodes utilisant des tubes à diffusion pour mesurer  $O_3$ ,  $NO_2$  et  $SO_2$  dans l'air ambiant. Les performances de ces tubes : limite de détection, exactitude, répétabilité et estimation de l'erreur des mesures sont évaluées et discutées. En adoptant des durées d'échantillonnage longues (ici deux semaines pour  $SO_2$  et  $NO_2$  et une semaine pour  $O_3$ ), ces échantillonneurs présentent des limites de détection suffisamment basses ( $LD < 5 \mu g \cdot m^{-3}$ ) pour réaliser des mesures de ces trois polluants dans l'air ambiant. Ces méthodes garantissent une répétabilité satisfaisante ( $CV_{moyen} \approx 5 \%$ ) pour  $NO_2$  et  $O_3$ , et moyenne pour  $SO_2$  ( $CV_{moyen} = 12 \%$ ).

Les tubes sont validés sur site en comparant leurs mesures à celles des analyseurs en continu (techniques de référence). La bonne linéarité entre les réponses des tubes et les concentrations déterminées par les analyseurs a été vérifiée, les coefficients de corrélation correspondants sont proches de 0,9 pour les trois polluants. L'analyse des écarts de mesure obtenus entre ces deux techniques a permis d'estimer les erreurs de mesure des tubes à diffusion ( $\pm 5 \mu g \cdot m^{-3}$  pour  $NO_2$ ,  $\pm 6 \mu g \cdot m^{-3}$  pour  $SO_2$  et  $\pm 15 \mu g \cdot m^{-3}$  pour  $O_3$ ). Il nous semble important de prendre en considération les performances des tubes et notamment ces erreurs lors de l'interprétation des cartographies des niveaux de pollution obtenus avec des tubes à diffusion.

### ABSTRACT

*Diffusion tube is a simple device of measurement often used, in particular by networks of air quality monitoring, to analyse the spatial distribution of a pollutant on a city. It constitutes a good complement to the continuous monitoring with monitors.*

*This article presents methods using diffusion tubes for the measurements of  $O_3$ ,  $NO_2$  and  $SO_2$  in ambient air. Performances of these tubes : detection limit, accuracy, repeatability, and estimation of the error of measures are evaluated and discussed. With the long sampling times (in our study two weeks for  $SO_2$  and  $NO_2$ , and one week for  $O_3$ ), these samplers present sufficiently low detection limits ( $DL < 5 \mu g \cdot m^{-3}$ ) to perform measurements of these three pollutants in ambient air. These methods give good repeatability ( $RSD_{mean} \approx 5 \%$ ) for  $NO_2$  and  $O_3$ , and medium for  $SO_2$  ( $RSD_{mean} = 12 \%$ ).*

*Then diffusion tubes are validated on site by comparing their measures to those of the continuous monitors (techniques of reference). The good linearity has been checked between the tubes responses and the contents measured by monitors, the corresponding correlation coefficients are close to 0,9 for the three pollutants. The analysis of measure differences obtained between these two techniques has allowed to estimate errors of measures of diffusion tubes ( $\pm 5 \mu g \cdot m^{-3}$  for  $NO_2$ ,  $\pm 6 \mu g \cdot m^{-3}$  for  $SO_2$  and  $\pm 15 \mu g \cdot m^{-3}$  for  $O_3$ ). It seems us important to take into consideration these errors for interpretation of map air pollution levels obtained with diffusion tubes.*

\* École des Mines de Douai, Département Chimie et Environnement, 941, rue Charles Bourseul, BP 838, 59508 Douai, France.

## Introduction

Les oxydes d'azote, dioxyde de soufre et ozone sont aujourd'hui des polluants atmosphériques couramment mesurés dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air à l'aide d'analyseurs automatiques. Le nombre de sites équipés de ces appareils reste toutefois limité en raison de leurs coûts élevés (de 80 à 120 kF l'analyseur) d'acquisition et de fonctionnement. Afin de réaliser des cartographies des polluants sur la zone à surveiller, les réseaux ont de plus en plus recours à l'échantillonnage passif. Cette méthode permet d'équiper un nombre important de sites sans coût excessif (de 50 à 100 F le tube à diffusion), ce qui constitue un bon complément à la surveillance en continu réalisée par les analyseurs. Plusieurs modèles d'échantillonneurs passifs comme les tubes Passam et Gradko de type « Palmes », le tube Radiello à géométrie radiale [Cocheo et al, 1996] et le badge Ogawa [Koutrakis et al, 1993] sont actuellement commercialisés. Le tube à diffusion proposé par Palmes et Gunnison [1973] est le modèle le plus couramment utilisé pour la mesure des polluants dans l'air ambiant. Son mode d'échantillonnage est basé sur le principe de la diffusion passive d'un polluant à travers une colonne d'air jusqu'à un milieu absorbant. La concentration est calculée à partir de la quantité de polluant captée par l'absorbant, intégrée sur la durée d'échantillonnage. Son faible ratio surface de collecte/longueur de diffusion permet de minimiser l'influence du vent sur l'échantillonnage et d'isoler l'absorbant des intempéries. Des travaux récents [Gair et Penkett, 1995 ; De Santis et al, 1997 ; Moriske et Schöndube, 1998] ont néanmoins montré que sous certaines conditions climatiques (forte vitesse de vent, température faible proche de 0 °C, faible humidité relative), la fiabilité des mesures de NO<sub>2</sub> et de SO<sub>2</sub> par échantillonnage passif n'était plus assurée. Des systèmes de protection pour des tubes ou des facteurs correctifs appliqués aux mesures ont été adoptés afin de prendre en compte les effets de ces facteurs exogènes sur l'échantillonnage des polluants [Hangartner et al, 1992 ; Krochmal et Kalina, 1997].

Cet article décrit les performances des tubes à diffusion de type Palmes destinés aux mesures de NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> dans l'air ambiant. Ces différentes méthodes sont étalonnées sur les réponses intégrées des analyseurs. Des paramètres, tels que la limite de détection, la répétabilité et la justesse des méthodes, ainsi que l'incertitude des mesures sont évalués et discutés dans cet article. Une réflexion est ensuite menée sur l'applicabilité de ces méthodes à la mesure de ces trois polluants dans l'environnement.

## Principe du tube à diffusion

Pendant l'échantillonnage, un gradient de concentration s'établit dans le tube entre le milieu absorbant et l'extrémité ouverte de l'échantillonneur. Le polluant diffuse à travers la colonne d'air formée par le tube jusqu'au milieu absorbant où il est capté et accumulé sous la forme d'un ou plusieurs produits d'absorption. Ce (ou ces) dernier(s) est (sont) ensuite extrait(s) et analysé(s) par des méthodes spectrophotométriques ou chromatographiques.

Rappelons que le flux unidirectionnel d'un gaz 1 à travers un gaz 2 est donné par la première loi de Fick :

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

où  $F_{12}$  : flux du gaz 1 dans le gaz 2 (mol.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>).

$D_{12}$  : coefficient de diffusion moléculaire du gaz 1 dans le gaz 2 (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>).

$C_{12}$  : concentration en gaz 1 dans le gaz 2 (mol.cm<sup>-3</sup>).

$L$  : longueur de diffusion (cm).

$\frac{dC_{12}}{dL}$  : gradient linéaire de concentration le long du trajet de diffusion.

La quantité  $Q_1$  (mol) de gaz 1 transférée en  $t$  secondes au travers d'un cylindre de surface d'absorption  $S$  (cm<sup>2</sup>) est obtenue par intégration de l'équation (1) :

$$Q_1 = F_{12}.S.t \quad (2)$$

Appliquée à l'échantillonneur cylindrique de longueur  $L$  présenté dans la figure 1, l'équation s'écrit :

$$Q_1 = -D_1.(C_0 - C_1).S.t/L \quad (3)$$

où  $Q_1$  (mol) devient la quantité de gaz 1 captée par l'absorbant,  $D_1$  le coefficient de diffusion moléculaire du gaz 1 dans l'air (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>),  $C_0$  (mol.cm<sup>-3</sup>) la concentration en gaz 1 à la surface de l'absorbant,  $C_1$  (mol.cm<sup>-3</sup>) la concentration en gaz 1 en bout de tube et  $(C_1 - C_0)/L$  le gradient de concentration le long de l'échantillonneur cylindrique de longueur  $L$ .

Si l'on suppose que l'efficacité de captage du polluant par le milieu absorbant est de 100 %,  $C_0$  est alors égal à 0. Dans ces conditions limites, la concentration  $C_1$  s'écrit alors :

$$C_1 = \frac{Q_1.L}{D_1.S.t} \quad (4)$$

Les coefficients de diffusion utilisés pour le calcul des concentrations de NO<sub>2</sub> et de SO<sub>2</sub> sont respectivement de 0,154 cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> et 0,127 cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> [Hangartner et al, 1989]. Pour O<sub>3</sub>, il n'existe pas de coefficient de diffusion connu dans la littérature. De plus, la réaction qui se produit entre le réactif présent dans la solution d'imprégnation du tube (le dipyrindyl-éthylène, noté DPE) et l'ozone n'est pas stœchiométrique [Garcia-Fouqué, 1998 ; Hauser et Bradley, 1966]. Il est donc nécessaire

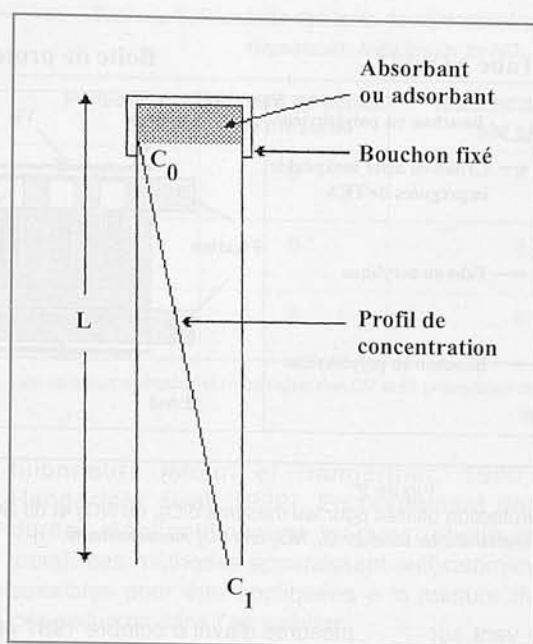


Figure 1.  
Profil modélisé de la concentration du polluant  
dans un tube à diffusion.  
*Profile of the pollutant concentration in the diffusion tube.*

de procéder à un étalonnage systématique par comparaison des mesures effectuées à l'aide des tubes avec les valeurs données par les analyseurs.

## Matériel et méthodes

$\text{NO}_2$  et  $\text{SO}_2$  sont échantillonnés simultanément dans un même tube de Palmes. Après plusieurs essais d'optimisation, nous avons opté pour le milieu absorbant qui se compose d'une solution aqueuse de triéthanolamine (TEA) à 10 % (v/v) contenant 0,3 % (v/v) de Brij 35 (agent mouillant) ; 30  $\mu\text{l}$  de cette solution sont déposés sur un support d'imprégnation formé de trois grilles en acier inoxydable placées au fond du tube.

Nous avons vérifié expérimentalement que les quantités de  $\text{NO}_2$  et de  $\text{SO}_2$  captées par la TEA se retrouvent respectivement sous forme de  $\text{NO}_2^-$  et de  $\text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-}$  dans la solution d'extraction du tube. Un nettoyage à l'eau déminéralisée du corps du tube est pratiqué préalablement à l'extraction pour écarter toute interférence amenée par le dépôt de particules atmosphériques sur les parois internes du tube [Sickles et al, 1990 ; Scheeren et al, 1994]. L'extraction consiste ensuite à introduire 2,5 ml d'eau déminéralisée dans le tube. La TEA et les produits d'absorption  $\text{NO}_2^-$  et  $\text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-}$  vont rapidement se solubiliser dans l'eau ; 10  $\mu\text{l}$  d'eau oxygénée (30 %) sont ajoutés à la solution d'extraction de

manière à assurer une oxydation totale des sulfites  $\text{SO}_3^{2-}$  en sulfates  $\text{SO}_4^{2-}$ . Après agitation, les teneurs en ions  $\text{NO}_2^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  de l'extrait sont déterminées par chromatographie ionique.

Les masses de  $\text{NO}_2$  et  $\text{SO}_2$  captées par un tube sont obtenues de la manière suivante :

$$m \text{ NO}_2 = m \text{ NO}_2^-$$

$$m \text{ SO}_2 = \frac{64}{96} \times m \text{ SO}_4^{2-}$$

$m \text{ NO}_2$  : masse de dioxyde d'azote captée par le tube ;

$m \text{ SO}_2$  : masse de dioxyde de soufre captée par le tube ;

$m \text{ NO}_2^-$  : masse de nitrites mesurée dans le tube ;

$m \text{ SO}_4^{2-}$  : masse de sulfates mesurée dans le tube.

Les concentrations de  $\text{NO}_2$  et de  $\text{SO}_2$  en  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  sont déterminées en appliquant la formule (4) présentée précédemment.

L'ozone est échantillonné dans un tube de la société Passam. Le milieu absorbant est constitué d'une solution aqueuse de 1,2-di-(4-pyridyl)-éthylène (DPE) à 6 % (m/v) dans de l'acide acétique ( $\text{AcOH}$ ) à 75 % (v/v), de l'éthylène glycol (composé hygroscopique) à 15 % (v/v) et de l'eau à 10 % (v/v). Après des essais de laboratoire, nous avons opté pour des filtres en cellulose de 47 mm de diamètre, mieux adaptés que les filtres en fibres de verre pour la mesure spectrophotométrique. La durée d'imprégnation des filtres dans la solution réactive optimisée est de 2 h [Garcia-Fouqué, 1998] et le séchage d'environ 20 min, toute leur préparation étant réalisée à l'abri de la lumière, le DPE étant sensible à son effet. Chaque filtre sec est découpé en carrés de 1 cm de côté, puis placé au fond du tube à diffusion.

Le produit d'ozonolyse, le pyridine-aldéhyde réagit avec la 3-méthyl-2-benzothiazolinone hydrazone (MBTH) pour former un composé jaune appelé azine. Le développement colorimétrique de ce complexe est réalisé sur le filtre extrait de l'échantillonneur passif et placé dans un tube à essai. On ajoute dans l'ordre 0,2 ml de solution de MBTH à 0,2 % (m/v) dans l'eau puis 2 ml d' $\text{AcOH}$  glacial. Le tube à essai est fermé et agité énergiquement pendant quelques minutes. Puis, il est maintenu à 55 °C dans un bain thermostaté pendant 40 min. Après refroidissement de la solution à l'abri de la lumière, l'absorbance de l'azine formée est mesurée par spectrophotométrie dans le visible à 442 nm. La droite d'étalonnage tracée lie l'absorbance de l'azine formée dans le tube à la concentration moyenne hebdomadaire mesurée par l'analyseur.

Les tubes à diffusion sont placés dans une boîte de protection en PVC d'une part afin de maintenir les échantillonneurs à l'abri de la lumière (ce qui est important pour les tubes  $\text{O}_3$ ),

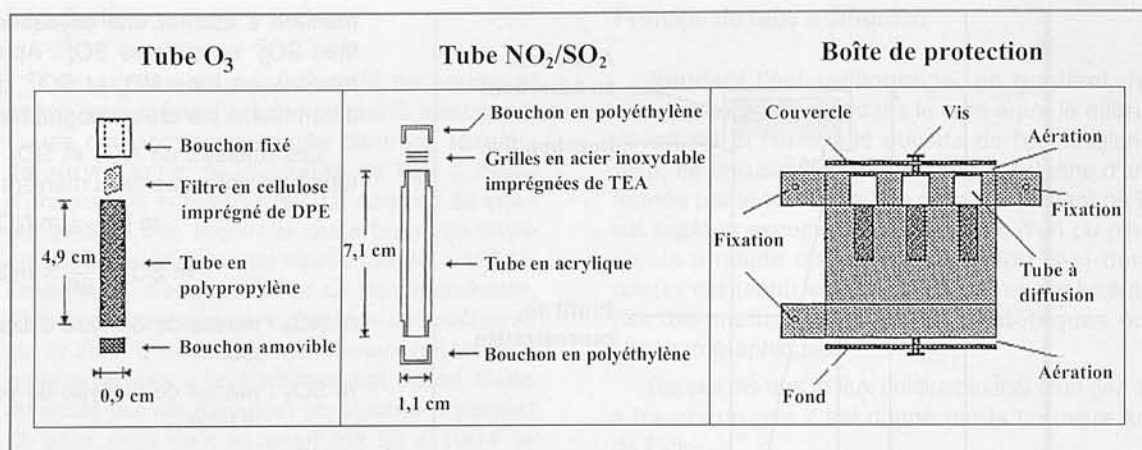


Figure 2.

Tubes à diffusion et boîte de protection utilisés pour les mesures d'O<sub>3</sub>, de NO<sub>2</sub> et de SO<sub>2</sub>.  
Diffusion tubes and protective shelter used for O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> measurements.

d'autre part afin de limiter les effets du vent sur l'échantillonnage. Des tests préliminaires ont montré que ce dispositif de protection permet d'améliorer la répétabilité et la justesse des mesures [Plaisance, 1998].

Les tubes à diffusion et le système de protection utilisés sont présentés en détail dans la figure 2. Le tube utilisé pour l'échantillonnage de NO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub> est en acrylique transparent ; pour l'ozone, il est en polypropylène opaque.

Les analyseurs de NO<sub>x</sub> utilisés sont des AC31M d'Environnement SA ; ils effectuent des mesures en continu selon la méthode normalisée de la chimiluminescence dans l'infrarouge (AFNOR NF X 43-018). Les analyseurs de SO<sub>2</sub> sont des AF21M d'Environnement SA ; la mesure est basée sur la technique de fluorescence UV (AFNOR NF X 43-019). L'ozone est mesuré par un analyseur à absorption UV (AFNOR NF X 43-024) de modèle 1003 d'Environnement SA. Des étalonnages réguliers ont été réalisés pour NO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub> à l'aide de mélanges gazeux raccordés à la référence nationale détenue par le Laboratoire National d'Essais. Pour O<sub>3</sub>, un photomètre calibrateur UV de modèle 49 PS, Thermo Environmental Instruments, contrôle l'étalonnage des analyseurs.

La campagne d'intercomparaison tube/analyseur s'est déroulée pour O<sub>3</sub> sur cinq sites de

mesures d'avril à octobre 1997 et sur quatre sites de mars à septembre 1998 pour NO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>. Compte tenu des teneurs en polluants rencontrées dans l'air ambiant et de la sensibilité des méthodes utilisées, la durée d'échantillonnage du tube NO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> a été fixée à 14 jours et celle du tube O<sub>3</sub> à 7 jours.

## Résultats et discussion

### Limite de détection

La limite de détection est déduite des valeurs de concentrations obtenues pour les témoins (tubes à diffusion fermés). Elle se calcule de la façon suivante :

$$LD = t \times \sigma$$

avec  $t$  : paramètre de Student au niveau de confiance théorique de 98 % pour un degré de liberté égal au nombre de mesures de témoins - 1 ;

$\sigma$  : écart-type des concentrations (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) mesurées sur la série de témoins.

Les limites de détection pour les trois polluants étudiés sont présentées dans le tableau 1.

Ces valeurs sont conformes à celles trouvées dans la littérature pour le même type d'échan-

Tableau 1. Limites de détection pour les mesures de NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> par tubes à diffusion.  
Detection limits for NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> measurements by diffusion tubes.

| Polluant        | Nombre de mesures de témoins | Durée d'échantillonnage (jours) | Écart-type des valeurs de témoins ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) | Limite de détection ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) |
|-----------------|------------------------------|---------------------------------|----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| NO <sub>2</sub> | 31                           | 14                              | 0,9                                                            | 2,3                                              |
| SO <sub>2</sub> | 31                           | 14                              | 1,7                                                            | 4,2                                              |
| O <sub>3</sub>  | 20                           | 7                               | 1,7                                                            | 3,2                                              |

Tableau 2. Résultats des tests de répétabilité pour les mesures de NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> par tubes à diffusion.  
*Repeatability tests results for NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> measurements by diffusion tubes.*

| Polluant        | Nombre de séries de mesures | Nombre de tubes par série | Gamme de concentration mesurée (µg.m <sup>-3</sup> ) | CV (%)             |
|-----------------|-----------------------------|---------------------------|------------------------------------------------------|--------------------|
| NO <sub>2</sub> | 8                           | 6                         | 29-71                                                | 4,9<br>(2,4-8,4)   |
| SO <sub>2</sub> | 8                           | 6                         | 3-23                                                 | 12,0<br>(5,2-19,8) |
| O <sub>3</sub>  | 8                           | 6                         | 12-79                                                | 6,6<br>(4,5-8,6)   |

Les valeurs minimales et maximales des CV sont présentées entre parenthèses.

tillonneurs [Monn et Hangartner, 1990 ; Hangartner et al, 1992]. En respectant des durées d'échantillonnage longues (plusieurs jours), ces méthodes apparaissent suffisamment sensibles pour être appliquées à la mesure de ces polluants dans l'air ambiant.

#### Fidélité de la méthode

La fidélité de la méthode est évaluée au travers d'un test de répétabilité. Il consiste à exposer et à analyser une série de tubes exposés dans l'air ambiant sur un même site pendant une même période. Le coefficient de variation, CV (= Écart-type/Moyenne × 100), est ensuite calculé à partir des valeurs de mesure obtenues pour chacune des séries. Ce paramètre traduit la variation des mesures autour de leur moyenne et représente une estimation de l'erreur aléatoire de la méthode.

On obtient globalement une répétabilité satisfaisante pour NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> (CV < 10 %) et moyenne pour SO<sub>2</sub> (CV compris entre 5 et 20 %). L'instabilité du complexe TEA/SO<sub>2</sub>, déjà évoquée par Hangartner et al. (1989), et les possibles interférences dues aux particules atmosphériques riches en soufre peuvent être à l'origine de cette variabilité plus importante observée pour les mesures de SO<sub>2</sub>.

#### Étalonnage et erreur des mesures

Les teneurs mesurées à l'aide des tubes sont comparées aux concentrations moyennes calculées à partir des mesures quart-horaires délivrées par les analyseurs automatiques (techniques de référence). Une mesure de tube est prise en compte dans cet étalonnage seulement si plus de 90 % des données quart-horaires correspondantes de l'analyseur sont validées.

Les équations des droites de régression obtenues dans ces comparaisons entre les valeurs des tubes corrigées des témoins et celles des analyseurs sont regroupées dans le tableau 3. La figure 3, p. 94, présente les droites de régression associées à ces équations.

Les mesures de NO<sub>2</sub> par tubes à diffusion sont conformes à celles des analyseurs. Une bonne linéarité des réponses est obtenue entre les deux méthodes de mesure, avec un coefficient de corrélation élevé (0,96). La comparaison ne fait apparaître aucun biais, la pente de la droite de régression (0,98 ± 0,08) n'étant pas significativement différente de 1 et l'ordonnée à l'origine (-1,59 ± 2,63) pas significativement différente de 0, à un degré de confiance de 95 %.

Les résultats pour le SO<sub>2</sub> sont marqués par une plus forte dispersion des mesures des tubes à diffusion. Le coefficient de corrélation reste

Tableau 3. Équations des droites de régression entre les mesures des tubes et les réponses intégrées des analyseurs.  
*Regression equations between the tubes measures and the integrated responses of monitors.*

| Polluant        | Nombre de sites | Nombre de comparaisons | Équation de la droite de régression et intervalle de confiance à 95 %                          | Coefficient de corrélation |
|-----------------|-----------------|------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| NO <sub>2</sub> | 3               | 52                     | Tube (µg.m <sup>-3</sup> ) = 0,98[± 0,08]<br>× Analyseur (µg.m <sup>-3</sup> ) - 1,59[± 2,63]  | 0,96                       |
| SO <sub>2</sub> | 4               | 86                     | Tube (µg.m <sup>-3</sup> ) = 0,86[± 0,10]<br>× Analyseur (µg.m <sup>-3</sup> ) - 2,20 [± 1,14] | 0,88                       |
| O <sub>3</sub>  | 5               | 86                     | Tube (Absorbance) = 0,0034[± 0,0004]<br>× Analyseur (µg.m <sup>-3</sup> ) + 0,0099[± 0,0165]   | 0,90                       |

Les valeurs entre parenthèses correspondent aux intervalles de confiance à 95 % des paramètres de la régression (pente et ordonnée à l'origine) [Saporta, 1990].

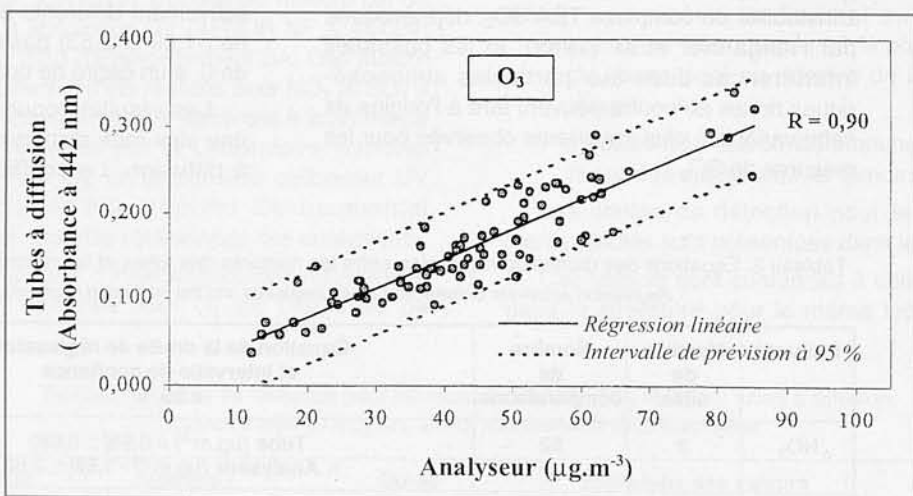
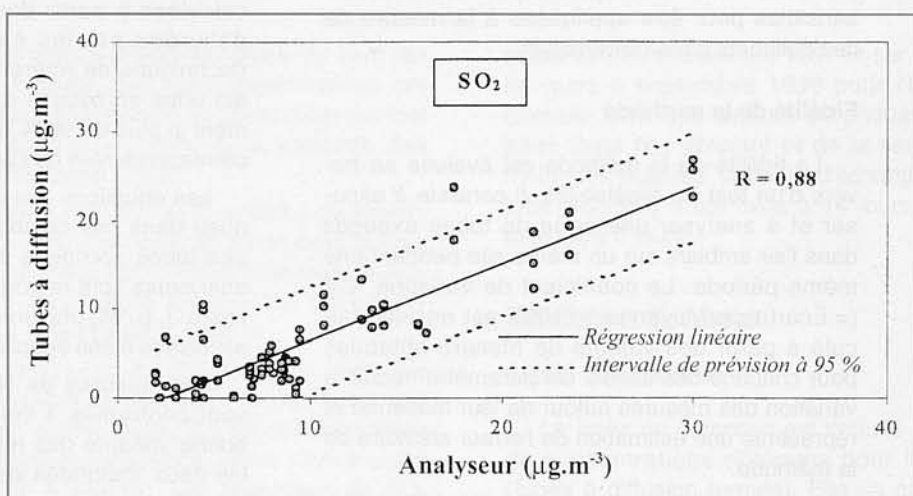
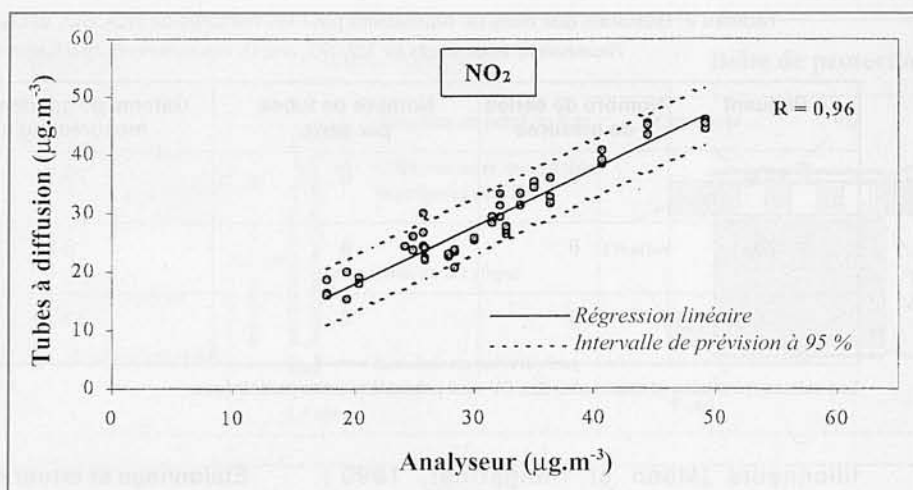


Figure 3.  
Régressions linéaires entre les réponses des tubes à diffusion  
et les concentrations de polluant mesurées par les analyseurs.  
Trait plein : régression linéaire. Pointillé : intervalle de prévision à 95 %.  
*Regression lines between responses of diffusion tubes and pollutant concentrations measured  
by the monitors.  
Solid line : regression line. Dotted line : prediction interval at 95 %.*

Tableau 4. Estimation de l'erreur des mesures par tube à diffusion par le calcul des intervalles de prévision à 95 %.  
*Estimation of the error of the diffusion tube measures by calculation of prediction intervals at 95 %.*

| Polluant        | Intervalle de prévision à 95 % déduit des droites de régression tubes/analyseurs |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| NO <sub>2</sub> | [NO <sub>2</sub> ] ± 5 µg.m <sup>-3</sup>                                        |
| SO <sub>2</sub> | [SO <sub>2</sub> ] ± 6 µg.m <sup>-3</sup>                                        |
| O <sub>3</sub>  | [O <sub>3</sub> ] ± 15 µg.m <sup>-3</sup>                                        |

néanmoins supérieur à 0,8, ce qui traduit une linéarité satisfaisante entre les mesures des deux méthodes. La pente ( $0,86 \pm 0,10$ ) suggère que les mesures obtenues par les tubes sont significativement plus faibles que celles fournies par les analyseurs. Cette sous-estimation des mesures de SO<sub>2</sub> obtenues par les tubes peut provenir d'une rétrodiffusion du gaz à l'intérieur du tube évoquée par Hangartner et al. [1989] ou de l'influence de certains facteurs météorologiques comme l'humidité [De Santis et al, 1997]. Pour tenir compte de cette sous-estimation, une correction doit être systématiquement appliquée aux valeurs des tubes en utilisant cette droite de régression.

Contrairement à NO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>, le coefficient de diffusion de l'ozone n'est pas connu. Il est donc impossible de vérifier la justesse des réponses des tubes O<sub>3</sub> par rapport à celles des analyseurs. La droite d'étalonnage pour O<sub>3</sub> est donc :

Absorbance de l'azine dans le tube =  
 $f([O_3] \text{ mesurée par l'analyseur})$ .

Nous avons montré par des études en chambre d'exposition que la réponse d'absorbance du tube à diffusion diminuait linéairement avec sa température d'exposition [Garcia-Fouqué, 1998]. Ces résultats ont permis de définir un facteur correctif\* à appliquer aux mesures d'O<sub>3</sub> dans l'air ambiant. La prise en compte de cette correction améliore nettement le coefficient de corrélation de la droite d'étalonnage puisqu'il passe de 0,77 à 0,90.

L'intervalle de prévision à 95 % [Saporta, 1990] est considéré comme étant égal à l'erreur d'une mesure par tube à diffusion. Elle traduit la dispersion des points de mesure autour de la droite d'étalonnage. On part de l'hypothèse que la valeur délivrée par l'analyseur est la référence et que son incertitude est faible devant celle de la mesure d'un tube. Le tableau 4 présente les intervalles de prévision obtenus pour les mesures de NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>.

$$* A_{\text{tubes à } 22^\circ\text{C}} = \frac{A_{\text{tubes à } T}}{-0,0405T + 1,9028}$$

avec  $A_{\text{tubes à } 22^\circ\text{C}}$  : absorbance des tubes ramenée à 22 °C.

$A_{\text{tubes à } T}$  : absorbance des tubes mesurée à T.  
T : température moyenne hebdomadaire entre 8 et 20 h (heure solaire).

Les tubes à diffusion semblent présenter des erreurs de mesure relativement élevées pour les trois polluants, qu'il est important de prendre en considération lorsqu'on est amené à interpréter des courbes d'isoconcentration de pollution obtenues avec des échantillonneurs passifs. La valeur de cette erreur peut être diminuée si on augmente le nombre de tubes par site de mesure [CETAMA, 1986]. Des travaux complémentaires [Plaisance, 1998] ont montré que les erreurs estimées atteignaient  $\pm 8 \mu\text{g.m}^{-3}$  pour NO<sub>2</sub> et pour SO<sub>2</sub> quand les mesures étaient réalisées sans boîte de protection. Ces résultats soulignent également l'intérêt d'utiliser un tel système de protection pour atténuer les effets de facteurs météorologiques (notamment le vent) sur l'échantillonnage par tubes à diffusion.

## Conclusion

Cette étude présente les performances de tubes à diffusion destinées à la mesure de l'ozone, du dioxyde d'azote et du dioxyde de soufre dans l'air ambiant. L'objectif est d'informer les utilisateurs, notamment les réseaux de surveillance de la qualité de l'air, sur la fiabilité des mesures obtenues à l'aide de ces tubes à diffusion. Lorsqu'on choisit des durées d'échantillonnage longues (fixées ici à 14 jours pour SO<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub> et à 7 jours pour O<sub>3</sub>), ces échantillonneurs présentent des limites de détection suffisamment basses ( $LD < 5 \mu\text{g.m}^{-3}$ ) pour la réalisation des mesures dans l'air ambiant. La répétabilité des mesures apparaît satisfaisante pour NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> ( $CV_{\text{moyen}} \approx 5\%$ ) et moyenne pour SO<sub>2</sub> ( $CV_{\text{moyen}} = 12\%$ ). L'exactitude de ces méthodes est estimée en comparant les mesures des tubes aux réponses intégrées des analyseurs en continu. La linéarité entre les mesures des tubes et les données des analyseurs est vérifiée et ceci pour les trois polluants, avec des coefficients de corrélation proches de 0,9. Les mesures de NO<sub>2</sub> par tubes à diffusion sont conformes à celles des analyseurs. En revanche, pour le SO<sub>2</sub>, une sous-estimation des mesures par tubes est mise en évidence, qui nécessite l'établissement d'une correction systématique des valeurs.

Les erreurs des mesures, estimées par l'intervalle de prévision à 95 %, obtenues avec ces tubes sont également déduites de cette étude de

comparaison et estimées à  $\pm 5 \mu\text{g.m}^{-3}$  pour  $\text{NO}_2$ ,  $\pm 6 \mu\text{g.m}^{-3}$  pour  $\text{SO}_2$  et  $\pm 15 \mu\text{g.m}^{-3}$  pour  $\text{O}_3$ . Au vu de ces résultats, il nous semble important de prendre en considération ces valeurs lors de l'interprétation des cartographies des niveaux de pollution obtenues avec des tubes à diffusion.

## Remerciements

Nous remercions Mme Laurence Cotinaut et M. Jean-Yves Saison, responsables des réseaux AREMARTOIS et AREMA-LRT, qui ont mis à notre disposition les données des stations de mesure des agglomérations de Béthune et de Lille.

## Mots clés

Échantillonnage passif. Ozone. Tube à diffusion. Dioxyde d'azote. Dioxyde de soufre. Pollution de l'air. Milieu urbain.

## Keywords

Passive sampling. Ozone. Diffusion tubes. Nitrogen dioxide. Sulfur dioxide. Air pollution. Urban environment.

## Références

- AFNOR NF X 43-018. Dosage des oxydes d'azote par chimiluminescence. Norme française homologuée, AFNOR Paris 1983.
- AFNOR NF X 43-019. Dosage du dioxyde de soufre dans l'air ambiant. Méthode par fluorescence UV. Norme française homologuée, AFNOR, Paris 1983.
- AFNOR NF X 43-024. Qualité de l'air. Atmosphères ambiantes. Dosage de l'ozone dans l'air - Méthode par absorption UV. Normalisation française, AFNOR, Paris 1986.
- CETAMA Commission d'ETAbblissement des Méthodes d'Analyses du Commissariat à l'énergie atomique. Statistique appliquée à l'exploitation des mesures, 2<sup>e</sup> édition, Paris 1986 : 443 p.
- Cocheo V, Boaretto C, Sacco P. High uptake rate radial diffusive sampler suitable for both solvent and thermal desorption. American Industrial Hygiene Association 1996 ; 57 : 897-904.
- De Santis F, Allegrini I, Fazio MC, Pasella D, Piredda R. Development of a passive sampling technique for the determination of nitrogen dioxide and sulphur dioxide in ambient air. *Analytica Chimica Acta* 1997 ; 346 : 127-34.
- Gair AJ, Penkett SA. The effects of wind speed and turbulence on the performance of diffusion tube samplers. *Atmospheric Environment* 1995 ; 29 : 2529-33.
- Garcia-Fouqué S. Étude de la mesure de l'ozone par tube à diffusion - Application sur le terrain. Thèse de Doctorat de l'Université de Technologie de Compiègne 1998 : 331 p.
- Hangartner M, Burri P, Monn C. Passive sampling of nitrogen dioxide, sulfur dioxide and ozone in ambient air. *Proceedings of the 8<sup>th</sup> World Clean Air Congress*, La Haye, Pays-Bas 1989.
- Hangartner M, Lustenberger J, Monn C, Truessel B. Diffusive sampling of different pollutants in the environment. *Spec Publ Royal Society of Chemistry (Clean Air Work)* 1992 ; 108 : 176-8.
- Hauser TR, Bradley DW. Specific spectrometric determination of ozone in the atmosphere using 1,2-di-(4-pyridyl) ethylene. *Analytical Chemistry* 1966 ; 38 : 1529-32.
- Koutrakis P, Wolfson JM, Bunyaviroch A, Froehlich S, Hirano K, MULIK JD. Measurement of ambient ozone using a nitrite filter. *Analytical Chemistry* 1993 ; 65 (3) : 209-14.
- Krochmal D, Kalina A. Measurements of nitrogen dioxide and sulphur dioxide concentrations in urban and rural areas of Poland using a passive sampling method. *Environment Pollution* 1997 ; 96 : 401-7.
- Monn C, Hangartner M. Passive sampling for ozone. *Air & Waste Management Association, Note-book* 1990 ; 40 : 357-8.
- Moriske H-J, Schöndube M. Use of passive samplers for measuring nitrogen dioxide in developing and developed countries. *Proceedings of the 11<sup>th</sup> World Clean Air Congress*, Durban, Afrique du Sud 1998.
- Palmes ED, Gunnison AF. Personal monitoring device for gaseous contaminants. *American Industrial Hygiene Association Journal* 1973 ; 32 : 78-81.
- Plaisance H. Techniques d'échantillonnage passif pour mesurer  $\text{NO}_2$  et  $\text{SO}_2$  dans l'air ambiant. Rapport de l'École des Mines, Douai 1998.
- Saporta G. Probabilités, analyse des données et statistique. Éditions Technip, Paris 1990 : 493 p.
- Scheeren BA, De Santis F, Allegrini I, Heeres P. Monitoring  $\text{SO}_2$  with passive samplers : a laboratory evaluation of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and triethanolamine as absorbing media. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry* 1994 ; 56 : 73-85.
- Sickles JE, Grohse PM, Hodson LL, Salmons CA, Cox KW, Turner AR, Estes ED. Development of a method for the sampling and analysis of sulfur dioxide and nitrogen dioxide from ambient air. *Analytical Chemistry* 1990 ; 62 : 338-46.