

# METROLOGIE DE L'OZONE

## DANS LE DOMAINE DE LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE

Tatiana Macé, Christophe Sutour, Gilles Hervouët  
Bureau National de Métrologie - Laboratoire National d'Essais  
1, rue Gaston Boissier , F- 75724 PARIS CEDEX 15

### Résumé

L'impact de la pollution atmosphérique sur la santé de l'homme fait désormais partie des préoccupations de la population.

Des réseaux de mesure aujourd'hui au nombre de 40 ont donc été créés et agréés par le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable pour surveiller la qualité de l'air en France.

L'ozone (O<sub>3</sub>) fait partie des polluants mesurés par les réseaux de mesure à cause de ses effets sur la santé (augmentation des affections respiratoires, dégradation de la fonction ventilatoire ...).

Au cours de cette conférence, les auteurs présentent l'organisation métrologique de la mesure de l'ozone en France :

- Description de l'étalon de référence national qui est un photomètre de référence développé par le National Institute of Standards and Technology (NIST),
- Organisation de la chaîne d'étalonnage mise en place en France pour raccorder les mesures de concentrations d'ozone effectuées par les réseaux de mesure à l'étalon de référence national,
- Actions menées pour améliorer la justesse des mesures de concentrations d'ozone et pour diminuer les incertitudes associées.

### Abstract

The impact of atmospheric pollution on human health is now forefront of population concerns.

Fourteen Air Quality Monitoring Associations (AASQA) have been created and approved by the Ministry of Environment to monitor Air Quality in France.

Ozone (O<sub>3</sub>) forms part of the pollutants which are measured by the Monitoring Associations, because it can cause a number of respiratory health effects.

During the conference, the authors present the ozone metrology in France :

- Description of the national reference standard which is a reference photometer from the National Institute of Standards and Technology (NIST),
- Organization of the traceability chain for ozone to relate the measurements done by the Monitoring Associations to the national reference standard,
- Description of the studies led to improve the accuracy of the ozone measurements and to decrease the uncertainties.

## **1. Origine de l'ozone et ses effets sur la santé**

La France, comme la plupart des pays européens, connaît souvent pendant la période estivale des épisodes de pollution par l'ozone touchant une très large partie du territoire.

L'ozone est un indicateur de la pollution photo-oxydante. Il résulte de réactions chimiques, sous l'effet de la lumière solaire, entre plusieurs polluants précurseurs. Ce sont principalement les oxydes d'azote et des produits variés appelés « composés organiques volatils non méthaniques » (hydrocarbures, solvants,...).

Les sources identifiées d'émissions d'oxydes d'azote ont pour origine les combustions d'énergie fossile : parmi ces sources, la circulation routière est responsable de 50% des émissions et l'industrie et la production d'énergie de 23%.

Les « composés organiques volatils » sont émis à 23% par les véhicules à moteur, à 29% par l'utilisation de solvants ou de peintures, et par des sources agricoles ou naturelles (arbres, végétation...).

Le monoxyde de carbone (résultant de la combustion incomplète de combustibles et carburants), le méthane et les aérosols, en particulier l'aérosol urbain (mélange d'eau et de composés organiques et minéraux divers) participent également aux phénomènes de pollution photo-oxydante.

L'ozone étant un polluant de formation indirecte, il est souvent qualifié de polluant « secondaire », par opposition aux polluants précurseurs qui sont dits « primaires ».

Les enfants, les personnes âgées, les asthmatiques et les insuffisants respiratoires sont particulièrement sensibles à la pollution par l'ozone. Les conséquences pour la santé varient selon le niveau d'exposition, le volume d'air inhalé et la durée de l'exposition. Plusieurs manifestations sont possibles : toux, inconfort thoracique, gêne douloureuse en cas d'inspiration profonde, mais aussi essoufflement, irritation nasale, oculaire et de la gorge.

## **2. Les valeurs réglementaires**

Les valeurs réglementaires pour l'ozone sont indiquées dans le décret n°98-360 du 6 mai 1998 et dans l'arrêté interministériel du 17 août 1998.

Le seuil d'information et de recommandation, au-delà duquel la concentration en ozone a des effets limités et transitoires sur la santé de certaines catégories de personnes particulièrement sensibles en cas d'exposition de courte durée, est de  $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en moyenne horaire. Il est à noter que ce seuil d'information et de recommandation est fréquemment dépassé en France.

Le seuil d'alerte est de  $360 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en moyenne horaire. Lorsque ce seuil est atteint ou risqué de l'être, les Pouvoirs Publics en informent immédiatement le public et prennent les mesures propres à diminuer l'ampleur et les effets de la pointe de pollution sur la population.

Cependant, une directive européenne du 12 février 2002 sur l'ozone a fixé de nouvelles concentrations de référence. Le dispositif décrit ci-dessus évoluera donc avec la transposition de cette nouvelle directive : les Etats-membres disposent de dix-huit mois pour cette transposition.

Un projet de décret en Conseil d'Etat est actuellement en préparation. Il prévoit, conformément à la directive, un seuil de recommandation et d'information de  $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en moyenne horaire, inchangé par rapport à la réglementation en vigueur.

Par contre, le seuil d'alerte proposé est de  $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en moyenne horaire, conformément à la directive. Il conduira à la mise en œuvre de mesures à court terme lorsqu'il sera dépassé ou risquera d'être dépassé pendant au moins trois heures consécutives. Ces mesures devront être d'intensité graduée en fonction de l'ampleur de l'épisode de pollution.

## **3. Organisation de la surveillance de la Qualité de l'Air en France**

### **3.1. Au niveau national**

Au niveau national, le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable (MEDD) et l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) ont décidé en 1991 de créer le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) qui rassemble trois entités (l'Ecole des Mines de Douai, l'Institut National de l'Environnement et des Risques et le Laboratoire National d'Essais).

Cette initiative a été accompagnée de la contribution de plusieurs acteurs importants (AIRPARIF, ASPA...).

Le LCSQA a pour mission d'améliorer la qualité des mesures effectuées par les réseaux :

- en mettant en place une chaîne nationale d'étalonnage,
- en définissant des règles de prélèvement et d'analyse,
- en évaluant des préleveurs, des analyseurs de gaz et de poussières et différents systèmes d'étalonnage des analyseurs.

### **3.2. Au niveau local**

Au niveau local, les concentrations en ozone dans l'air ambiant sont mesurées tous les quart d'heure par 40 Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA).

Ces associations regroupant l'Etat, les collectivités locales, les industriels et les associations de protection de l'environnement ou personnalités qualifiées, informent en permanence le public des concentrations d'ozone mesurées, notamment via leurs sites Internet.

Plus de 300 capteurs d'ozone sont aujourd'hui présents sur le territoire national.

## 4. Mise en place d'une chaîne nationale d'étalonnage

Pour s'assurer de la traçabilité des mesures, il a été décidé de raccorder les mesures d'ozone effectuées par les AASQA à l'étalon de référence national en mettant en place une chaîne nationale d'étalonnage.

De plus, cette chaîne d'étalonnage permet aux AASQA de maîtriser les moyens de mesure utilisés et de connaître les incertitudes de mesure intervenant à chaque étape.

### 4.1. Etalon national de référence

La première étape de la mise en place d'une chaîne nationale d'étalonnage pour l'ozone a consisté à définir un étalon de référence national.

Cet étalon de référence national pour l'ozone est un photomètre de référence développé par le National Institute of Standards and Technology (NIST). Il est identifié sous la référence SRP-24 (Standard Reference Photometer Number 24).

Une trentaine d'instruments similaires sont utilisés comme référence dans les autres pays.

Le principe de la mesure est basé sur l'absorption de la lumière par l'ozone dans le domaine de l'ultraviolet.

La mesure d'atténuation de la lumière provoquée par l'ozone est effectuée à la longueur d'onde où le spectre d'absorption de l'ozone est maximum, à savoir la raie d'émission du mercure (253,7 nm).

La détermination de la concentration en ozone est régie par la loi de Beer-Lambert.

#### 4.1.1. Principe

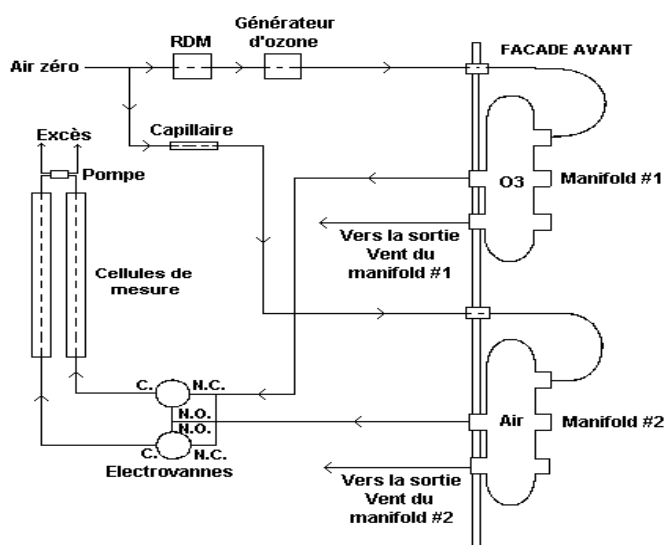


Figure 1 : Schéma de fonctionnement

Le principe de fonctionnement du photomètre de référence est le suivant (cf. figure 1) :

#### Partie « génération » :

L'air zéro est divisé en deux parties :

- une partie passe à travers un tube capillaire et ensuite dans un manifold en verre borosilicaté permettant de fournir l'air zéro ;
- l'autre partie passe à travers un régulateur de débit massique, puis dans l'unité de génération d'ozone et dans le manifold en verre borosilicaté permettant de fournir l'air contenant l'ozone.

#### Partie « analyse » :

Puis, une pompe à double diaphragmes envoie l'air contenant l'ozone ou l'air zéro dans les cellules d'absorption. Deux électrovannes permettent d'envoyer l'air zéro ou l'air contenant l'ozone dans l'une ou l'autre cellule d'absorption : quand l'une des 2 cellules est traversée par l'air contenant l'ozone, l'autre contient l'air zéro (et vice-versa). Les deux électrovannes fonctionnent en faible tension pour minimiser l'échauffement du gaz.

#### Partie « acquisition des données » :

Un ordinateur effectue la saisie des données et les calculs en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$C_i = \frac{10^9}{\alpha L} \times \ln \left( \frac{f_{A0} / f_B}{f_{B0} / f_A} \right) \times \frac{P_o}{P} \times \frac{T}{T_o}$$

avec :

- $C_i$  la concentration en ozone du gaz ( $10^{-9}$  mol/mol)
- $f_{A0}$  la fréquence du gaz exempt d'ozone dans la cellule A exprimée en nombre d'impulsions
- $f_B$  la fréquence du gaz contenant de l'ozone dans la cellule B exprimée en nombre d'impulsions
- $f_{B0}$  la fréquence du gaz exempt d'ozone dans la cellule B exprimée en nombre d'impulsions
- $f_A$  la fréquence du gaz contenant de l'ozone dans la cellule A exprimée en nombre d'impulsions,
- $\alpha$  le coefficient d'absorption de l'ozone à 253,7 nm ( $308,32 \text{ cm}^{-1}$ )
- $L$  le trajet optique exprimé en cm
- $P$  la pression des gaz à l'intérieur de la cellule exprimée en hPa
- $P_o$  la pression atmosphérique de référence (1013,25 hPa)
- $T$  la température des gaz à l'intérieur de la cellule exprimée en K
- $T_o$  la température de référence (273,15 K)

L'ordinateur indique à la fin des acquisitions la concentration en ozone obtenue.

## En conclusion :

Le photomètre de référence SRP-24 peut être utilisé :

- soit pour générer des mélanges gazeux de concentrations connues et stables en ozone dans l'air,
- soit pour mesurer la concentration en ozone d'un mélange gazeux délivré par un générateur d'ozone externe.

### 4.1.2. Validation

Le National Physical Laboratory (NPL) et le Laboratoire National d'Essais (LNE) ont comparé leurs étalons de référence « ozone » en juin 2000 lors de la comparaison européenne 414 (EUROMET) et lors d'une comparaison bilatérale en novembre 2002.

Les instruments intercomparés étaient le photomètre du LNE (NIST SRP-24) et le photomètre du NPL (NIST SRP-20).

L'intercomparaison a été réalisée en utilisant un analyseur de transfert, API modèle 401, qui a été étalonné avec le photomètre de référence de chaque laboratoire.

Les résultats obtenus sont les suivants :

- En juin 2000,  
 $\text{Conc}(\text{SRP-20}) = 1,0021 \times \text{Conc}(\text{SRP-24}) + 0,1$   
[équation 1],
- En novembre 2002,  
 $\text{Conc}(\text{SRP-20}) = 1,0061 \times \text{Conc}(\text{SRP-24}) - 0,4$   
[équation 2].

Les équations 1 et 2 tendraient à montrer une dérive de 0,4 % des 2 photomètres de référence sur une période de l'ordre de 30 mois.

Cependant, une analyse des incertitudes présentée dans le rapport de la comparaison européenne 414 indique que l'incertitude sur la pente peut être estimée à  $\pm 1$  %.

Dans ces conditions, les 2 comparaisons menées entre les photomètres de référence « ozone » du NPL et du LNE en 2000 et 2002 conduisent à des résultats qui ne sont pas significativement différents.

Comme on compare deux équipements identiques, on montrera au paragraphe 5 les travaux entrepris pour mettre en évidence d'autres erreurs systématiques.

## 4.2. Structure de la chaîne nationale d'étalonnage

Après concertation, un groupe de travail ad-hoc mandaté par la commission AFNOR X43D a conclu que la chaîne nationale d'étalonnage à trois niveaux était la plus viable et a déterminé, dans le détail, les étalons et matériels composant la chaîne nationale d'étalonnage depuis le LNE jusqu'aux stations de mesures.

Pour l'ozone, la chaîne nationale d'étalonnage se décline de la façon suivante.

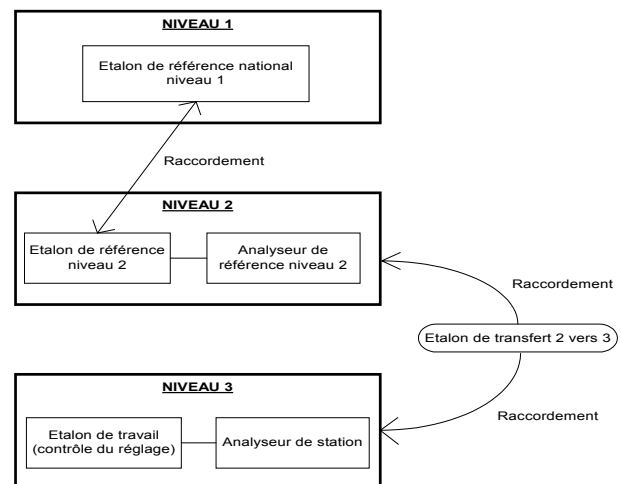


Figure 2 : Structure de la chaîne nationale d'étalonnage pour l'ozone

Dans le cadre de la chaîne d'étalonnage,

- **Le niveau 1** est le LNE, Laboratoire National de Métrologie du Bureau National de Métrologie (BNM). Le rôle du LNE est de raccorder l'étalon de référence du niveau 2.
- **Les niveaux 2** sont des laboratoires d'étalonnage dont le rôle est de raccorder les étalons de transfert 2-3 avec les étalons de référence du niveau 2.
- **Les niveaux 3** gèrent les stations de mesure. Leur rôle est de raccorder les mesures réalisées par les analyseurs de station et les étalons de contrôle des stations avec des étalons de transfert 2-3.

Cette chaîne couvre l'ensemble du territoire français par le biais de 7 zones géographiques :

- **Ouest :**
  - Niveau 2 : le laboratoire d'étalonnage d'Air Pays de la Loire,
  - Niveaux 3 : les stations de mesure des réseaux Air Pays de la Loire, AIR BREIZH et Air C.O.M.
- **Est :**
  - Niveau 2 : le laboratoire d'étalonnage LIM à l'ASPA,
  - Niveaux 3 : les stations de mesure des réseaux ASPA, AIRLOR, ESPOL, ARPAM, ASQAB, AERFOM et ATMO Champagne Ardenne.
- **Bassin Parisien :**
  - Niveau 2 : le laboratoire d'étalonnage d'AIRPARIF,
  - Niveaux 3 : les stations de mesure des réseaux AIRPARIF, AIR NORMAND, ATMOSF'AIR, LIG'AIR et ATMO PICARDIE.
- **Grand Sud-Ouest :**
  - Niveau 2 : le laboratoire d'étalonnage d'ORAMIP,

Niveaux 3 : les stations de mesure des réseaux ORAMIP, ATMO AUVERGNE, AIRAQ, ATMO Poitou Charentes et LIMAIR.

- **Nord :**

Niveau 2 : le laboratoire d'étalonnage de l'Ecole des Mines de Douai,

Niveaux 3 : les stations de mesure des réseaux AREMALM, REMARTOIS, REMASSE et OPAL'AIR.

- **Rhône-Alpes :**

Niveau 2 : le laboratoire d'étalonnage de GIERSA/COPARLY,

Niveaux 3 : les stations de mesure des réseaux COPARLY, ASCOPARG, AMPASEL, ASQUADRA, AAPS et SUPAIRE.

- **Sud-Est :**

Niveau 2 : le laboratoire d'étalonnage d'AIRFOBEP,

Niveaux 3 : les stations de mesure des réseaux AIRFOBEP, AIRMARAIX, QUALITAIR et AIR LANGUEDOC-ROUSSILLON.

## **5. Perspectives d'amélioration de la chaîne nationale d'étalonnage**

Lorsqu'on étudie de façon détaillée la chaîne, il apparaît que :

- D'une part, tout au long de la chaîne, les mesures de concentrations d'ozone sont effectuées en utilisant une seule technique à savoir l'absorption du rayonnement ultraviolet. Ces mesures avaient été comparées il y a quelques années à des mesures par voie chimique (méthode à l'iodure de potassium) : toutefois, aucune conclusion n'avait pu être émise, à cause de l'incertitude élevée de la méthode chimique (de l'ordre de 7 %).
- D'autre part, le coefficient d'absorption de l'ozone a été fixé à  $308 \text{ cm}^{-1}$  ; l'incertitude élargie est de 1,5 % (Norme NF ISO 13964 « Qualité de l'air – Dosage de l'ozone dans l'air ambiant - Méthode photométrique dans l'ultraviolet » de 1998). Ces valeurs résultent d'une analyse de très nombreuses déterminations effectuées depuis un certain nombre d'années par différentes équipes de chercheurs. Il est à noter que certaines déterminations donnent des valeurs en dehors de la marge d'erreur indiquée ci-dessus.

Par conséquent, le BNM-LNE s'est rapproché de l'équipe du Laboratoire de Physique Moléculaire et Applications (LPMA) dirigée par Mr Camy-Peyret pour trouver des voies d'amélioration.

Ceci a permis de construire un projet d'étude qui a été ensuite financé par le Bureau National de Métrologie (BNM) sous la forme d'une action d'incitation.

### **5.1. Déroulement de l'étude**

L'objectif général de l'étude est de développer un étalon primaire, pour la mesure de la concentration d'ozone dans l'air, en faisant appel à la technique de spectroscopie d'absorption infrarouge.

Dans cette optique, la première étape a consisté à vérifier la justesse du coefficient d'absorption de l'ozone.

Pour ce faire, un générateur d'ozone 49PS (fabriqué par la société américaine Thermo Environmental Instruments) a été utilisé comme étalon de transfert entre le LPMA et le BNM-LNE : cet appareil permet de générer des concentrations d'ozone connues et stables dans le temps.

Les essais ont consisté à générer des mélanges gazeux d'ozone à différentes concentrations et à comparer les concentrations d'ozone mesurées par absorption infrarouge (LPMA) et celles mesurées par absorption de rayonnement ultraviolet (BNM-LNE).

L'étalonnage du générateur 49PS a été réalisé par le BNM-LNE en utilisant l'étalon de référence national à savoir le photomètre SRP-24 (NIST).

Quant au LPMA, le générateur 49PS a été étalonné par absorption infrarouge.

La première partie a permis d'obtenir une valeur absolue de la concentration à l'aide du spectromètre à diode laser accordable du LPMA (TDLS : Tunable Diode Laser Spectrometer) et d'une cuve de faible longueur remplie d'ozone pur sous une pression et une température connues et ensuite de déterminer le coefficient d'absorption de la raie utilisée.

La seconde partie a consisté à déterminer la concentration de mélanges gazeux d'ozone en utilisant d'une part le TDLS muni d'une cellule ayant un trajet optique suffisamment grand pour que l'absorption puisse être mesurée avec une faible incertitude par le spectromètre, à savoir une cuve d'Herriott avec un trajet de 145,6 m développée par le LPMA et d'autre part, le coefficient d'absorption déterminé dans la première partie.

### **5.2. Résultats obtenus**

Les résultats obtenus ont permis de confirmer la valeur absolue et l'incertitude du coefficient d'absorption actuellement utilisées pour les mesures de concentrations d'ozone par absorption de rayonnement ultraviolet.

L'incertitude sur les mesures infrarouges effectuées dans le cadre de ce travail ne permet pas d'améliorer significativement l'incertitude sur le coefficient. En effet, le facteur limitant semble être la pureté spectrale et la forme de l'émission des diodes laser classiques utilisables dans l'infrarouge moyen.

Avec des diodes DFB dans le proche infrarouge et le même spectromètre, il a été possible d'obtenir une incertitude deux fois meilleure; les limitations étant alors principalement les mesures de pression et de température. Le développement de nouvelles diodes dans l'infrarouge moyen aux performances comparables aux diodes DFB est

en cours et pourraient être utilisées avec le spectromètre du LPMA,

### **5.3. Perspectives**

Différentes perspectives peuvent être envisagées :

- Le développement d'un banc de préparation spécifique d'ozone aux concentrations atmosphériques qui serait basé sur la fabrication d'ozone pur liquide, savoir-faire développé par le LPMA, pourrait être envisagé afin d'être ensuite transféré au BNM-LNE : un tel banc pourrait constituer un étalon primaire.

- La cuve d'Herriott ayant un trajet de 145,6 m ne permet pas de mesurer des concentrations inférieures à  $300 \cdot 10^{-9}$  mol/mol.

Une nouvelle cuve d'Herriott permettant d'accéder à des trajets de 300 mètres et de 600 mètres est actuellement en développement au LPMA : celle-ci permettra d'étendre la comparaison des mesures de concentrations d'ozone par absorption infrarouge et ultraviolette à des concentrations comprises entre 50 et  $300 \cdot 10^{-9}$  mol/mol.

- L'amélioration de la luminance et de la pureté spectrale des nouvelles diodes DFB dans cette région spectrale pourrait être un atout décisif pour diminuer l'incertitude des mesures IR à condition d'améliorer les mesures de pression et de température du gaz contenu dans les cuves de référence et d'Herriott.

## **6. Conclusion**

Ces dernières années, la surveillance de la qualité de l'air a connu un fort développement en France.

Dans le cadre du LCSQA et du BNM, le LNE a pu contribuer au renforcement de la qualité des mesures d'ozone effectuées par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air :

- en s'équipant d'un étalon de référence national, à savoir un photomètre de référence (NIST),
- en mettant en place une chaîne nationale d'étalonnage pour assurer la traçabilité des mesures réalisées par les réseaux,
- en déterminant des voies d'amélioration pour les mesures de concentrations d'ozone.

## **Références**

[1] Claude Camy-Peyret, Gaëlle Dufour, Annie Henry, Alain Valentin, Métrologie des concentrations d'ozone par absorption infrarouge, Action d'incitation BNM.

[2] Norme NF ISO 13964 « Qualité de l'air – Dosage de l'ozone dans l'air ambiant - Méthode photométrique dans l'ultraviolet » (1998).

