

## 5. Détermination de la teneur en oxydes d'azote

Par oxydes d'azote, il faut entendre aussi bien le monoxyde d'azote (NO) que le dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>). La somme des deux est désignée par NO<sub>x</sub> : [NO<sub>x</sub>] = [NO] + [NO<sub>2</sub>]. La détection des oxydes d'azote se base sur la réaction de chimiluminescence entre le monoxyde d'azote (NO) et l'ozone (O<sub>3</sub>).

L'air aspiré à l'intérieur de l'appareil est divisé en deux courants égaux. Le premier courant est conduit directement dans la chambre de réaction, où une quantité d'ozone en excès est ajoutée ; le NO présent dans l'air est détecté à cette occasion. Le deuxième courant passe d'abord par un convertisseur où le NO<sub>2</sub> présent est intégralement réduit en NO, alors que le NO déjà présent reste inchangé. Après avoir ajouté de l'ozone, le NO<sub>x</sub> est détecté dans ce courant, soit la somme de NO présent dans l'air extérieur en tant que NO et le NO présent en tant que NO<sub>2</sub> dans l'air extérieur. La différence des deux signaux NO<sub>x</sub> - NO donne la teneur en NO<sub>2</sub>. Les analyseurs de NO<sub>x</sub> disposent d'un générateur d'O<sub>3</sub> interne pour la production de l'ozone nécessaire à la réaction.

La méthode d'étalonnage de référence des analyseurs NO<sub>x</sub>, est basée sur des standards d'étalonnage primaires du NO et du NO<sub>2</sub>. Le standard d'étalonnage primaire du NO consiste en une bouteille de gaz étalon certifiée ayant une concentration de 100 ppm en NO sous atmosphère d'azote. Des dilutions sont réalisées dans le laboratoire d'étalonnage à l'aide "d'air zéro", c'est à dire de l'air séché et épuré (élimination du SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, de l'ozone, du CO et des hydrocarbures), jusqu'à une concentration d'environ 400 à 1000 ppb de NO dans l'air pur. Les débits du gaz étalon NO primaire et de l'air pur sont réglés à l'aide de régulateurs de débit massique avec une précision de 1% et une reproductibilité de 0.1%.

Les deux canaux (NO et NO<sub>x</sub>) de l'analyseur NO<sub>x</sub> de référence sont réglés dans le laboratoire d'étalonnage à l'aide de ces concentrations de gaz étalon NO. La linéarité de l'appareil de référence est également contrôlée.

Le standard NO<sub>2</sub> primaire consiste en un tube à perméation rempli de NO<sub>2</sub> liquide. Un tube à perméation est un tube fermé en matière synthétique (ex. Téflon) ou en acier inoxydable pourvu d'une paroi perméable. Ce tube est placé dans un petit four dont la température est réglée avec une précision de 0.1 °C. Le NO<sub>2</sub> diffuse à travers la paroi perméable. Une fois la forme et le matériau du tube fixés, le débit de perméation est entièrement dépendant de la température. Si la température est constante, l'émission du tube sera constante en fonction du temps. Un débit constant d'air pur est amené dans le four de manière à pouvoir disposer d'un gaz d'étalonnage à concentration constante. L'émission du tube à perméation est déterminée par gravimétrie. Avec un intervalle régulier d'environ 1 mois, la perte massique du tube est déterminée à l'aide d'une balance analytique (résolution 0,01 mg). La concentration est calculée à partir du débit d'air et du taux de perméation.

Le gaz étalon NO<sub>2</sub> est ensuite mesuré à l'aide de l'analyseur NO<sub>x</sub> de référence, lequel a été préalablement réglé au moyen du gaz étalon NO. L'écart entre la concentration de NO<sub>2</sub> mesurée et celle calculée ne peut dépasser 2%.

Après un bon déroulement de ces tests d'étalonnage, les valeurs des standards de transferts de NO et NO<sub>2</sub> doivent être fixées à l'aide de l'analyseur NO<sub>x</sub> de référence.

Le standard de transfert du NO est une bombonne de gaz étalon non certifiée, avec une concentration d'environ 400 ppb NO dans l'azote. La concentration exacte (± 3%) est déterminée au banc d'étalonnage sur le moniteur NO<sub>x</sub> de référence correctement étalonné.

Le standard de transfert du NO<sub>2</sub> consiste en un tube à perméation de NO<sub>2</sub> placé dans un système de perméation portable. La concentration de NO<sub>2</sub> générée par ce système, est également déterminée dans le laboratoire d'étalonnage à l'aide de l'analyseur de référence. Les tests de NO<sub>2</sub> permettent en outre de contrôler le rendement de la conversion de NO<sub>2</sub> (réduction de NO<sub>2</sub> à NO).

Tous les quatre mois, les moniteurs NO<sub>x</sub> du réseau de mesure sont réglés à l'aide des standards de transfert. Le rendement du convertisseur NO<sub>2</sub> est également vérifié dans l'appareil de mesure. Comme le même standard de transfert est employé dans tous les postes de mesure, chaque appareil de mesure de NO<sub>x</sub> du réseau est référencé à un standard primaire commun.

Dans les postes de mesure se trouve également un système de test avec lequel est effectué un contrôle de routine. La concentration délivrée par le calibrateur local est déterminée immédiatement après le réglage

de l'appareil de mesure. La valeur d'étalonnage locale, ainsi que les tolérances correspondantes sont alors introduites dans le système de gestion du poste de mesure. Les tolérances sont actuellement fixées à 7%. Dans certains appareils  $\text{NO}_x$ , la chambre de réaction a été modifiée de façon à procurer une meilleure stabilité à long terme. La stabilité des systèmes d'étalonnage locaux (1,5 à 2%) a également été progressivement améliorée.

Si, lors du contrôle de routine, la déviation reste inférieure à la tolérance fixée, les valeurs de mesure sont validées "techniquement". Si la déviation est supérieure, les valeurs sont rejetées. La cause devra être signalée, et après diagnostic, le problème devra être résolu. Les valeurs de mesure continueront à être rejetées jusqu'à ce que le contrôle de routine produise à nouveau un résultat acceptable ou que la procédure d'étalonnage soit répétée et validée entièrement. Dans la pratique, on tente de disposer de valeurs de mesure valables couvrant 90% du temps (rendement de 90% imposé par les directives CE).

Les valeurs non validées ne sont jamais validées à posteriori, même s'il s'avère ultérieurement que la cause de l'erreur technique ne relève pas de l'appareil de détection, mais p. ex. du système interne d'étalonnage. L'application stricte des tolérances prévues lors des contrôles de routine et un contrôle régulier du réglage précis de l'appareillage de mesure garantissent la qualité des résultats de mesure. Il n'y a donc aucun facteur de correction pour les résultats de mesure validés "techniquement".

Les valeurs validées "techniquement" peuvent encore être rejetées, mais uniquement pour des raisons évidentes : p. ex. en cas de pannes techniques non signalées ou fuite dans le système d'échantillonnage. Les valeurs validées "techniquement" sont soumises par ailleurs à une série de tests statistiques en vue d'y relever d'éventuelles anomalies. Après ces tests, les valeurs de mesure sont définitivement validées.

Les résultats pour  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  et  $\text{O}_3$ , obtenus à l'aide du réseau télémétrique, sont transformés en valeurs moyennes semi-horaires et sont alors conservés dans la banque de données de mesures de la pollution atmosphérique de la Région de Bruxelles-Capitale. Ces données sont également mises à la disposition de la Cellule Interrégionale de l'Environnement CELINE, qui est entre autres chargée de l'harmonisation des mesures de la pollution de l'air dans les trois Régions.

Les onze postes de mesure du réseau télémétrique de la pollution atmosphérique de Région de Bruxelles-Capitale (voir page 2) sont équipés d'un appareil  $\text{NO}_x$ .