

A. SYSTEMES DE MESURE DE LA POLLUTION DE L'AIR

A.1 Systèmes de mesures

A.1.1 Systèmes en temps réel

Les mesures en temps réel sont possibles grâce aux appareils d'analyse en continu qui peuvent déterminer, de façon spécifique, la présence d'un ou plusieurs polluants déterminés. De tels appareils existent, entre autres, pour SO₂, NO_x [NO et NO₂], O₃, CO, CO₂, particules en suspension [PM10 et PM2,5], etc... .

La détection, dans les appareils, est basée sur une propriété physico-chimique du polluant. Les appareils d'analyse aspirent, en continu, l'air à travers une chambre de réaction et délivrent en permanence un signal de mesure représentatif de la concentration instantanée. Cependant certains appareils (analyse Hg) ne donnent qu'une valeur moyenne pour une durée minimale de quelques minutes. Dans la plage de mesure de l'appareil, le signal de mesure varie de façon linéaire avec la concentration présentée. Ce type d'appareillage est utilisé dans les "*réseaux téléométriques*" pour suivre, à distance, la qualité de l'air.

Pour les Btex (benzène, toluène, ethylbenzène et xylènes) il existe des chromatographes spécifiques. Ces appareils ont un cycle d'opération de 15 à 30 minutes. Les résultats sont alors « quasi » continus.

Dans la pratique, le "Réseau Air" de la Région de Bruxelles-Capitale se compose de onze postes des mesures. Chaque poste de mesure est géré par un ordinateur local qui est chargé de l'acquisition des valeurs de mesure, de la validation technique des données et de la commande des tests de contrôle quotidiens des appareils de mesure (ZERO et SPAN).

Les valeurs de mesure instantanées (toutes les 10 secondes) sont converties sur place en valeurs semi-horaires. A certains moments donnés, ces valeurs semi-horaires, ainsi que les états de validation et les résultats de tests de contrôle quotidien sont envoyés à l'ordinateur de gestion du réseau. Après traitement statistique, les valeurs semi-horaires reçoivent leur validation définitive et sont introduites dans la banque de données de la qualité de l'air de la Région de Bruxelles-Capitale.

Les réseaux basés sur des mesures en temps réel permettent la mise en image de l'aspect dynamique du phénomène de la pollution de l'air. La population peut être informée rapidement de l'évolution de la qualité de l'air (par exemple, les concentrations d'ozone en été) et on peut immédiatement suivre l'effet des mesures prises.

A.1.2 Systèmes de mesure avec analyse différée

Les systèmes de mesure en temps réel n'existent pas pour tous les polluants, et les technologies les plus récentes ne sont pas toujours au point ou accessibles financièrement. Dans ces cas, on fait appel à des techniques éprouvées pour lesquelles la prise d'échantillons sur site est automatisée et l'analyse est effectuée ensuite en laboratoire, après récolte des échantillons.

Lors de la prise d'échantillon, l'air est aspiré avec un débit constant à travers un "piège" où le polluant est retenu. Le *volume total échantillonné* est calculé à partir de la durée d'échantillonnage et du débit ; l'analyse donne *la masse totale de polluant prélevée* et à partir de ces deux grandeurs, on peut calculer la concentration moyenne pendant la période d'échantillonnage.

L'analyse de l'aspect dynamique de la pollution n'est pas possible. De plus, les résultats des mesures sont connus avec un délai de une à deux semaines, ce qui rend la fonction d'avertissement impossible. Les résultats sont cependant du plus grand intérêt pour *l'interprétation statistique et pour l'étude de la pollution de l'air*.

Ces méthodes demandent généralement moins d'investissement. Les développements techniques et le surcroît d'intérêt pour certaines formes de pollution de l'air peuvent conduire, à moyen terme, au passage à des systèmes de mesure en temps réel. L'assainissement de la situation, dans un domaine de pollution déterminé, pourrait éventuellement constituer un point de départ pour un changement en sens inverse.

En Région de Bruxelles-Capitale sont ainsi effectuées les mesures de « *métaux lourds (Pb)* », « *composés organiques volatils (C.O.V.)* », « *agents acidifiants (SO₂, NH₃)* », « *fumées noires* » et « *hydrocarbures poly-aromatiques (H.P.A.)* ».

Pour les métaux lourds, la prise d'échantillon a lieu sur une membrane filtrante, et l'analyse se fait au moyen d'un spectromètre d'absorption atomique (SAA). Les composés organiques volatils sont absorbés sur un support solide (tubes Carbotrap), et subissent ensuite une analyse par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (GC-MS) après désorption thermique.

Les agents acidifiants sont absorbés par barbotage dans une solution légèrement acidifiée et diluée d'H₂O₂ et sont analysés par chromatographie ionique. Les hydrocarbures poly-aromatiques sont adsorbés sur filtres en fibres de verre ou des membranes téflon et la méthode d'analyse est la chromatographie gazeuse après mise en solution.

A.2 PROCEDURE D'ETALONNAGE

A.2.1 Procédure d'étalonnage du réseau télémétrique

Le réseau est régulièrement soumis à un contrôle strict. Tous les appareils de mesure d'un même polluant se réfèrent à un standard commun : le banc d'étalonnage interrégional (CELINE) est installé au Laboratoire de Recherche en Environnement de l'IBGE où l'on peut préparer, de façon reproductible, des mélanges exactement connus ($\pm 2\%$) qui sont appelés standards primaires. Leur précision est déterminée, là où il est possible, à partir de mesures physiques. Dans d'autres cas, on se base sur le certificat d'étalonnage du fournisseur.

Pour les dilutions on prépare un air exempt de polluants à l'aide d'un système d'“Air-Zéro” où, après séchage, les polluants SO₂, NO, NO₂, O₃, CO et hydrocarbures volatils sont éliminés de l'air. La dilution des concentrations de base vers un étalon à concentration utilisable (située dans la plage de mesure de l'appareil) se fait par des contrôleurs de débit massiques avec une précision de 1% et une reproductibilité de 0,1%.

A partir de ces étalons primaires, les appareils de mesure du banc d'étalonnage sont réglés avec précision et leur linéarité contrôlée. Ces appareils restent en permanence au banc d'étalonnage et sont contrôlés toutes les deux semaines à partir des étalons primaires. Ces appareils, régulièrement contrôlés, sont les analyseurs de référence du banc d'étalonnage.

En plus de cela, le laboratoire dispose des systèmes transportables, appelés standards de transfert avec lesquels on peut préparer, de façon reproductible, des concentrations de polluants. Les concentrations délivrées par ces systèmes ne sont pas déterminées par des mesures physiques ou des certificats d'étalonnage, comme pour les étalons primaires. Les concentrations exactes sont déterminées très régulièrement à l'aide des analyseurs de référence du banc d'étalonnage.

A l'aide de ces standards de transfert, les analyseurs des différents postes de mesure sont vérifiés et réglés, si nécessaire. Dans ce but, les postes de mesure du réseau télémétrique sont visités au moins une fois tous les trois mois, et plus souvent si nécessaire. Comme tous les appareils de mesure sont réglés par rapport aux mêmes standards de transfert, on évite des divergences de résultats de mesure entre les différents postes de mesure. Puisque les régions Flamande et Wallonne participent aux procédures d'étalonnage du banc d'étalonnage et contrôlent également leurs standards de transfert sur les analyseurs de référence, il subsiste, grâce à cette référence aux standards primaires communs, une grande concordance entre les résultats des réseaux régionaux de mesure de la pollution de l'air.

Chaque poste de mesure dispose de systèmes de test local, à partir duquel des gaz de contrôle peuvent être générés de façon reproductible. La valeur de contrôle du système de test local est déterminée immédiatement après réglage de l'appareil du poste de mesure sur le standard de transfert. Cette valeur de test locale est introduite, ainsi qu'une fourchette de tolérance, dans l'ordinateur du poste de mesure. En fonction de la stabilité des appareils de mesure et de la reproductibilité de la concentration du gaz local de test, la fourchette de tolérance est fixée entre 6 et 10%.

Chaque jour, parfois tous les deux ou trois jours, l'ordinateur du poste de mesure commande un cycle de test pendant lequel l'appareil de mesure aspire successivement de l' « Air-Zéro » et du « gaz Étalon », chaque fois pendant 30 minutes. Si les valeurs de mesure pour l'air zéro et pour le gaz étalon tombent à l'intérieur des valeurs de tolérance fixées, les valeurs de mesure sont « *validées techniquement* ». Si ce n'est pas le cas, les valeurs de mesure sont, déjà à ce niveau, définitivement rejetées. Il faut dès lors intervenir pour déterminer s'il y a un problème au niveau de l'appareil de mesure ou du générateur local de gaz de test.

Les valeurs rejetées ne sont jamais validées à posteriori, même s'il est établi que la faute ne se trouvait pas au niveau de l'appareil de mesure, mais au niveau du système local de test. La stricte application des limites de tolérance lors des tests de routine quotidiens et un contrôle régulier du réglage correct des appareils de mesures sont les garants de la qualité des résultats de mesure. Il n'y a pas non plus de facteur de correction qui serait appliqué aux valeurs "techniquement" valides.

La validation définitive des données semi-horaires se fait sur base d'une série de tests statistiques qui sont effectués après transfert des données techniquement valides, de l'ordinateur du poste de mesure vers l'ordinateur de gestion du réseau. Les valeurs sont ensuite placées dans les fichiers de la banque de données de la qualité de l'air de la Région de Bruxelles-Capitale.

A.2.2 Procédure d'étalonnage pour les systèmes discontinus

Le Laboratoire de Recherche en Environnement a mis en place [1998-2004] un système d'assurance de qualité, basé sur la norme EN 45000, pour l'ensemble des analyses qu'il effectue.

Cette assurance de qualité se base sur la compétence du personnel et sur la standardisation de toutes les opérations faisant partie de la chaîne analytique (du prélèvement de l'échantillon à l'introduction dans la banque de données de la valeur de mesure.)

Le principe de base est le traçage des résultats, c'est-à-dire que tous les résultats doivent être reliés à des étalons nationaux et internationaux.

Toutes les étapes importantes de la chaîne analytique sont aussi consignées de façon à ce qu'un résultat puisse être reconstitué pour en vérifier son exactitude.

Des contrôles de quantité sont effectués à différents stades de la procédure (prélèvement, analyse, traitement des résultats) : témoin, échantillon en aveugle, duplicata...

Les performances des différents appareillages utilisés ainsi que celles des logiciels font aussi régulièrement l'objet de tests spécifiques.

Enfin, les résultats sont soumis à divers traitements statistiques (évolution des données, comparaisons entre stations ou entre paramètres, comparaisons entre méthodes différentes) avant d'être validés dans la banque de données.

A.3 METHODES DE MESURE DU RESEAU TELEMETRIQUE

Pour l'échantillonnage, il y a dans chaque poste de mesure une canalisation centrale et une pompe d'aspiration. La ligne d'aspiration se compose en partie de verre et en partie de téflon. Le débit d'aspiration atteint environ 100 l/ min, de sorte que les concentrations instantanées soient les mêmes qu'à l'extérieur. Chaque appareil d'analyse est relié à la ligne centrale par une ligne en téflon d' 1/4 ou 1/8 de pouce de diamètre extérieur et un porte-filtre en téflon, avec membrane filtrante en téflon également. Chaque appareil est équipé d'une pompe qui aspire la quantité d'air nécessaire. La membrane filtrante protège la ligne d'aspiration et l'appareil d'analyse contre la salissure interne. Le temps de séjour de l'air dans le système de prise d'échantillon est d'au maximum une dizaine de secondes.

A.3.1 Oxydes d'azote

Les teneurs en oxydes d'azote dans l'air ambiant de la Région de Bruxelles-Capitale sont mesurées à Molenbeek (41R001), à l'Avenue de la Couronne à Ixelles (41R002), à Arts-Loi (41B003), à Ste-Catherine (41B004), à Eastman-Belliard (41B005), au Parlement Européen (41B006), à Berchem-Ste-Agathe (41B011), Uccle (41R012), Haren (41N043), Woluwé-St.-Lambert (41WOL1) et au Parc Meudon (41MEU1).

Par oxydes d'azote, il faut entendre aussi bien le monoxyde d'azote (NO) que le dioxyde d'azote (NO₂). La somme des deux est désignée par NO_x : [NO_x] = [NO] + [NO₂]. La détection des oxydes d'azote se base sur la réaction de chimiluminescence entre le monoxyde d'azote (NO) et l'ozone (O₃).

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 ainsi détecté. Le deuxième courant passe d'abord par un convertisseur où le NO₂ présent est réduit en NO, alors que le NO déjà présent reste inchangé. Après avoir ajouté de l'ozone, le NO_x est détecté dans ce courant. La différence des deux signaux (NO_x moins NO) donne la teneur en NO₂. Les analyseurs de NO_x disposent d'un générateur d'O₃ interne pour la production de l'ozone nécessaire à la réaction.

La méthode d'étalonnage de référence des analyseurs NO_x, est basée sur des standards d'étalonnage primaires du NO et du NO₂. 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 SO₂, NO, NO₂, 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 massiques avec une précision de 1% et une reproductibilité de 0.1%.

Les deux canaux (NO et NO_x) de l'analyseur NO_x 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 NO₂ primaire consiste en un tube à perméation rempli de NO₂ liquide. Un tube à perméation est un tube fermé en matière synthétique (p.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 NO₂ 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 (p.ex. 40 °C), l'émission du tube sera constante dans le 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 NO₂ est ensuite mesuré à l'aide de l'analyseur NO_x de référence, lequel a été préalablement réglé au moyen du gaz étalon NO. L'écart entre la concentration de NO₂ mesurée et celle calculée ne peut dépasser 2%.

Après un bon déroulement de ces tests d'étalonnage, les valeurs des standards de transfert de NO- et NO₂ doivent être fixés à l'aide de l'analyseur NO_x de référence.

Le standard de transfert du NO est une bonbonne de gaz étalon non certifiée, avec une concentration de ca. 400 ppb NO dans l'azote. La concentration exacte ($\pm 3\%$) est déterminée au banc d'étalonnage sur le moniteur NO_x de référence correctement étalonné.

Le standard de transfert du NO₂ consiste en un tube à perméation de NO₂ placé dans un système de perméation portable. La concentration de NO₂ générée par ce système est également déterminée dans le laboratoire d'étalonnage à l'aide de l'analyseur de référence. Les tests de NO₂ permettent en outre de contrôler le rendement de la conversion de NO₂ (réduction de NO₂ en NO).

Tous les deux à trois mois, les moniteurs NO_x du réseau de mesure sont réglés à l'aide des standards de transfert. Le rendement du convertisseur NO₂ 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_x 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 régulier (tous les 2 jours). La concentration délivrée par le système local est déterminée immédiatement après le réglage de l'appareil de mesure. La valeur de test locale, ainsi que les tolérances correspondantes sont alors introduites dans le système de gestion du réseau de mesure. Les tolérances sont actuellement fixées à 6%.

Lors du renouvellement des appareils de mesure du NO_x, le type d'appareil a été sélectionné en fonction d'un encrassement minimal de la chambre de détection. Ceci devrait garantir une meilleure stabilité à long terme des résultats de mesure. La stabilité des systèmes d'étalonnage locaux (dilution dynamique) est également progressivement améliorée (1,5 à 2%).

A.3.2 Ozone

Les appareils de mesure pour l'ozone en Région de Bruxelles-Capitale se trouvent dans les postes de mesure à Molenbeek (41R001), à Ste-Catherine (41B004), au Parlement Européen (41B006), à Berchem-Ste-Agathe (41B011), Uccle (41R012), Haren (41N043) et Woluwé-St.-Lambert (41WOL1).

Les moniteurs d'ozone utilisés dans les postes de mesure sont des appareils utilisant le principe de mesure par absorption UV. Dans un appareil de mesure par absorption UV se trouve une chambre de mesure constituée d'un tube d'aluminium d'environ un centimètre de diamètre, dont l'intérieur est parfaitement poli (surface réfléchissante) ou d'un tube en verre de quartz. A l'entrée du tube se trouve une source UV dont l'intensité est maintenue constante. La lumière UV est filtrée par un revêtement spécial de la lampe, de sorte que seules les longueurs d'onde sensibles à l'absorption par l'O₃ pénètrent dans la chambre de mesure. Les longueurs d'onde interférentes (générant de l'O₃ à partir d'oxygène) sont filtrées. A la sortie de la chambre de réaction se trouve un détecteur UV. En cas d'accroissement de la concentration en O₃, il y a davantage d'absorption des rayons UV dans la chambre de mesure. Le détecteur mesure alors une plus faible intensité d'UV.

L'absorption des rayons UV par l'ozone suit la loi d'absorption de Beer-Lambert :

$$\frac{I_1}{I_0} = \exp (- \alpha \cdot l \cdot C)$$

I ₀	:	intensité des UV dans une atmosphère sans ozone
I ₁	:	intensité des UV dans une atmosphère contenant de l'ozone
α	:	coefficient d'absorption
l	:	longueur du trajet optique entre la source et le détecteur des UV
C	:	concentration en ozone

Dans la pratique, l'appareil de mesure fonctionne en deux phases se succédant rapidement. Durant quelques secondes, l'air ambiant est aspiré directement à travers la chambre de mesure (détermination I₁). Ensuite l'air est aspiré à travers un filtre sélectif qui absorbe totalement et uniquement l'O₃ (détermination I₀).

Le coefficient d'absorption pour l'O₃ est connu, le parcours optique est déterminé pour chaque appareil de mesure et la mesure de I₀ en I₁ peut être réalisée de manière assez précise. La relation concentration/rapport des intensités des UV est donc fixée de manière précise. Les appareils de mesure fonctionnant selon ce principe restent très longtemps stables, ce qui est constaté dans la pratique. A condition d'éviter la pénétration de poussières dans la chambre de mesure, le réglage de l'appareil ne nécessite aucune modification, même pas après plusieurs mois de fonctionnement.

La pénétration de poussières est évitée en équipant la conduite d'échantillonnage d'un filtre en téflon, placé dans un porte filtre lui-même en téflon. La membrane en téflon doit être remplacée régulièrement pour éviter toute absorption d'ozone sur les poussières collectées par le filtre. Le tuyau de prise d'échantillon et les raccords doivent être, en outre, fermés hermétiquement et être de préférence en téflon et/ou en verre de borosilicate.

Avant et après chaque campagne d'été, les appareils de mesure d'O₃ sont transférés du réseau au laboratoire d'étalonnage de l'IBGE (p. ex. en avril et octobre 2005). A l'arrivée au labo, les performances des appareils de mesure sont rigoureusement contrôlées (sensibilité, étalonnage, stabilité, linéarité...) à l'aide d'une source d'O₃ de référence. Ensuite, un entretien préventif approfondi de l'appareil est effectué. Cet entretien comprend, entre autres, le nettoyage des chambres de mesure, le remplacement du scrubber spécifique O₃, le nettoyage de la vanne électromagnétique et un test d'étanchéité du système de mesure. Enfin, les performances des appareils sont à nouveau vérifiées au moyen de la source de référence O₃ du labo.

La valeur exacte de la source d'étalonnage de référence O₃ est établie (par titrage en phase gazeuse) sur la source d'étalonnage de référence pour le NO_x et est connue avec une précision de 2%. Un photomètre U.V. de référence a également été installé depuis la période estivale '99 dans le laboratoire d'étalonnage CELINE. Sur base de ces 2 systèmes de référence, les différences d'étalonnage sont limitées à ~1% seulement dans la gamme de concentrations de quelques dizaines à quelques centaines de µg/m³. Le réglage des appareils du réseau n'avait pas changé de façon sensible (< 2%) par rapport aux contrôles d'étalonnage précédents (avril/novembre '94, '95, '96, ..., 2003, 2004 et 2005).

Un point très important pour le bon fonctionnement de l'appareil de mesure est la parfaite étanchéité de la vanne électromagnétique qui commute lors de chaque phase de mesure. Il ne peut pas y avoir de mélange entre l'échantillon et l'air zéro (les deux phases de mesure) et le scrubber O₃ doit être suffisamment efficace et pur.

Des problèmes apparaissent plutôt rarement, mais peuvent conduire à de grandes erreurs de mesure. Un manque de fiabilité (qualité, spécificité) des scrubbers O₃ et des lampes UV livrées en pièces d'origine a conduit dans le passé à des pertes de résultats (de mesure).

Les appareils de mesure disposent également d'une source O₃ interne permettant un contrôle de routine régulier. Une fois réglée sur la source d'étalonnage de référence, la valeur de test interne des appareils est notée. Régulièrement, après un apport d'air sans ozone (ZERO) durant une demi-heure dans le réseau de mesure, le contrôle de routine (SPAN) se fait pendant une demi-heure également.

La tolérance sur la valeur ZERO atteint environ 4 µg/m³. Sur la valeur SPAN la tolérance s'élève à 10% de la valeur fixée. La fixation d'une tolérance relativement large (10%) provient de la grande différence entre, d'une part la très bonne reproductibilité et stabilité de la détection (meilleure que 2% sur 6 mois) et d'autre part une reproductibilité plutôt faible du test interne. La formation d'ozone, dans le générateur interne, dépend du spectre UV de la source et de l'humidité de l'air. La précision de la mesure est confirmée par la précision relevée lors des étalonnages (2 à 3 %), avec la source de référence O₃ du labo d'étalonnage.

A.3.3 Monoxyde de carbone – Dioxyde de carbone

Le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone sont mesurés avec des appareils fonctionnant sur base de l'absorption Infra-Rouge et la Corrélation par Filtre gazeux (GFC-IR). Le monoxyde de carbone est mesuré à Molenbeek (41R001), Ixelles(41R002), Arts-Loi (41B003), Ste-Catherine (41B004), Eastman-Belliard (41B005), au Parlement Européen (41B006), à Haren (41N043) et Woluwé-St.-Lambert (41WOL1). Le dioxyde de carbone est mesuré à Ixelles (41R002), Uccle (41R012), Woluwé-St.-Lambert (41WOL1) et à Arts-Loi.

Dans les appareils se trouvent une source IR, une chambre de mesure et un détecteur. Entre la source IR et la chambre de mesure se trouve un disque en rotation qui est pourvu de deux cellules transparentes. Une cellule est remplie d'azote et l'autre du gaz à mesurer (CO ou CO₂). Le rayonnement IR qui entre dans la chambre subit quelques réflexions par des miroirs. On atteint ainsi une longueur suffisante pour avoir une absorption mesurable. A la sortie de la chambre se trouve un filtre IR à bande étroite, suivi par le détecteur IR qui est refroidi.

Moniteur CO : le rayonnement IR, sensible pour l'absorption par le CO, est entièrement absorbé par la cellule remplie de CO. Dans la chambre de mesure, il peut y avoir absorption de rayonnement par des éventuels interférents à d'autres longueurs d'onde. Quand le rayonnement passe à travers la cellule remplie de N₂, il n'y a pas d'absorption des longueurs d'onde auxquelles le CO est sensible. Dans la chambre de mesure il y a donc une absorption due au CO présent, et une absorption due aux interférents éventuellement présents.

Le détecteur IR reçoit alternativement deux signaux ; un système de synchronisation en assure la bonne interprétation. La différence de niveau est la plus grande quand la concentration en CO dans la chambre de mesure est nulle et diminue au fur et à mesure que la concentration augmente. Le système peut être étalonné au moyen de bouteilles à concentration de CO connue. Les interférences de la vapeur d'eau et du CO₂ (qui absorbent également dans l'IR), ainsi que l'influence de la température sur le signal de détection sont réduites au minimum.

Ce principe permet de mesurer de façon précise les faibles concentrations. La dérive du zéro est corrigée en effectuant régulièrement un "zéro reset" automatique sur base d'air exempt de CO, obtenu en faisant passer l'air ambiant à travers un catalyseur qui convertit le CO en CO₂.

Moniteur CO₂ : le fonctionnement de l'analyseur CO₂ est tout à fait analogue à la description précédente. Une cellule remplie de CO₂ remplace la cellule CO. Comme les concentrations en CO₂ sont relativement élevées (360 à 420 ppm CO₂ par rapport à 0.2 à 5 ppm CO) le chemin optique dans la chambre d'absorption peut être plus court et les interférences sont moins importantes que pour le CO.

Les standards primaires utilisés sont des bouteilles de gaz avec des concentrations respectives de 500 ppm CO dans l'azote et 6000 ppm CO₂ dans l'air synthétique. Des dilutions par de l'"Air-Zéro" sont effectuées au laboratoire ; le réglage des débits se fait par des débitmètres massiques.

Pour le CO, les concentrations sont réalisées dans le domaine de 2 à 20 ppm. Pour le CO₂, une attention particulière est apportée au domaine entre 300 à 600 ppm. C'est sur base des différentes dilutions que les appareils sont réglés et leur linéarité contrôlée.

Comme standard de transfert, on utilise des bouteilles non certifiées avec des concentrations de 10 ou 20 ppm dans l'azote pour le CO, et de 400 ou 500 ppm dans l'air synthétique pour le CO₂. Ces concentrations sont précisées sur les analyseurs de référence.

A.3.4 Dioxyde de soufre

Le dioxyde de soufre est mesuré par la technique de Fluorescence UV. Les analyseurs se trouvent dans les postes suivants : Molenbeek (41R001), Ixelles (41R002), Arts-Loi (41B003), Eastman-Belliard (41B005), Uccle (41R012), Haren (41N043), Woluwé (41WOL) et au Parc Meudon (41MEU1).

Dans un appareil à fluorescence UV, la lumière d'une lampe UV est filtrée de façon à ce que pratiquement seules les longueurs d'onde qui engendrent la fluorescence SO_2 pénètrent dans la chambre de détection. Les molécules de SO_2 présentes sont excitées. Lorsque les électrons retombent à leur niveau de base, un rayonnement UV de faible intensité, et de longueur d'onde différente, est émis. A la sortie de la chambre de réaction se trouve un filtre optique, à bande passante étroite, qui permet le passage sélectif de la lumière de fluorescence SO_2 . Le rayonnement UV est détecté par un TPM (Tube Photo Multiplicateur). L'intensité du rayonnement de fluorescence est proportionnelle à la concentration en SO_2 .

Les hydrocarbures avec une double liaison peuvent créer une interférence sur le signal de mesure. Ils sont éliminés par l'installation d'un système de tuyaux concentriques, avant l'entrée dans la chambre de réaction. Le tuyau central est fait d'un silicone spécial qui laisse passer les hydrocarbures mais pas le SO_2 . En provoquant une différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur du tube central, et en générant, entre le tube central et le tube extérieur, un contre courant d'air épuré, on crée un processus de diffusion des interférents à travers la paroi du tube central. Ces composés sont évacués, tandis que le SO_2 atteint la chambre de réaction inchangé.

Une interférence existe en présence de NO dans l'air ambiant. Grâce au placement de filtres UV sélectifs en sortie de la chambre de réaction, l'interférence est limitée à environ 0,3% de la concentration en NO : p. ex. une concentration en NO de 600 ppb NO induit un signal de mesure de 2 ppb (env. $5 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{SO}_2$) sur un analyseur SO_2 à Fluorescence UV.

La méthode par Fluorescence UV est, depuis la fin des années '80, la méthode de référence pour la détermination du SO_2 dans l'air ambiant et est largement répandue dans les réseaux de mesure de la pollution de l'air.

Le standard primaire pour le SO_2 est un tube de perméation, rempli de SO_2 liquide. L'emploi, la détermination du taux de perméation du tube et le calcul des concentrations est entièrement analogue au NO_2 (voir A.3.1).

Sur base de la concentration connue du gaz d'étalonnage et de plusieurs dilutions avec "l'air zéro", les appareils de référence du labo sont réglés et leur linéarité contrôlée. Les contrôles se font toutes les deux semaines.

Le standard de transfert pour le SO_2 est également un tube de perméation qui est installé dans une valise d'étalonnage portable.

A.3.5 Particules en suspension (PM10 et PM2,5)

Pour déterminer la teneur en particules PM10 et PM2,5 dans le réseau de mesure de la Région de Bruxelles-Capitale, on utilise une « *microbalance oscillante* ».

Dans les appareils fonctionnant selon ce principe, à savoir le TEOM 1400Ab avec contrôle de débit dynamique, il y a un lien clair et linéaire entre le signal de détection et la masse des particules en suspension recueillies. L'utilisation de ce système de mesure permet de suivre la concentration de particules en suspension avec une résolution temporelle convenable.

La ligne d'échantillonnage peut être équipée de différents types de têtes d'aspiration selon la taille des particules que l'on veut mesurer :

- TSP : particules totales en suspension (total suspended particulates)
- PM10 : fraction de particules jusqu'à 10 µm de diamètre équivalent
- PM2,5 : fraction de particules jusqu'à 2,5 µm
- PM1 : fraction de particules jusqu'à 1 µm

L'air aspiré entre dans l'appareil par la tête d'aspiration sélectionnée. La directive CE pour les particules en suspension prévoit l'obligation de contrôler la fraction PM10 et contient une recommandation visant à d'emblée commencer à déterminer la fraction PM2,5.

Echantillonnage : la tête d'aspiration pour la mesure PM10 est du type "impacteur". Pour respecter les conditions spécifiques de la sélectivité voulue (teneur en PM10), l'air doit entrer dans la tête d'aspiration à une vitesse donnée. La tête aspirante courante pour PM10 (R&P ou Anderson) requiert un débit d'aspiration de 1 m³/h ou 16.67 l/min pour une séparation correcte de la fraction PM10 dans l'impacteur. Pour l'échantillonnage de la fraction PM2,5, l'impacteur PM10 est suivi d'un cyclone PM2,5. La spécificité pour le PM10 ou le PM2,5 est telle qu'au moins 50% de la fraction considérée (PM10 ou PM2,5) doit être échantillonnée.

Étant donné que le système de détection est très sensible, une petite fraction du débit d'aspiration suffit. Après la tête aspirante, il y a une scission iso cinétique en deux débits partiels. Une petite fraction sert à déterminer la concentration de particules et une plus grande partie est simplement un "by-pass".

Le débit destiné à la mesure peut être réglé au choix sur 1, 2 ou 3 l/min. Le choix du débit de mesure est notamment déterminé par la limite de détection voulue, la concentration de particules moyenne et l'autonomie souhaitée pour l'appareil. Le choix du débit de mesure contraint d'installer un "flow-splitter" iso cinétique adéquat. Lorsque le flux est réduit, le filtre d'échantillonnage doit être remplacé moins fréquemment, ce qui augmente l'autonomie du système de mesure.

Réglage du débit : pour que des conditions d'aspiration correctes restent assurées, la modification du débit de mesure de 3 à 2 ou à 1 l/min a également des conséquences sur le débit "by-pass". Ce dernier doit être égal au complément du débit de mesure par rapport au débit d'aspiration 16.67 l/min, soit 13.67, 14.67 ou 15.67 l/min. Sur l'appareil de mesure, ces deux débits sont réglés avec des débitmètres massiques.

Les appareils munis d'un contrôle actif du flux sont équipés, au niveau de la tête aspirante, d'un capteur de température et de pression. Les régulateurs de débit de masse sont commandés, via le microprocesseur, de telle manière que la tête aspirante aspire toujours 1 m³/h (selon les conditions ambiantes) et, selon le choix, qu'il passe toujours 1, 2 ou 3 l/min par le filtre d'échantillonnage de la microbalance. Les concentrations reproduites sont converties dans les conditions de pression et de température standard voulues.

Détection : le système de détection se compose d'un élément conique (tapered element) au-dessus duquel est placé un filtre en fibre de verre recouvert de téflon. Le "tapered element" est fixé par le bas, tandis que le haut peut bouger tout à fait librement. Cet élément est amené à vibrer par l'apport d'une quantité d'énergie contrôlée. Lorsque la charge est fixe, la fréquence reste constante et lorsque le dépôt sur le filtre augmente, l'élément chargé se met à vibrer selon une autre fréquence. Il y a un lien direct entre le changement de fréquence et l'augmentation de la masse sur le filtre.

Le changement de fréquence, et donc l'augmentation de la masse, peut être suivi avec une grande précision. Le réglage du débit de mesure avec un régulateur de débit de masse, permet de calculer très précisément la concentration de masse.

La température du filtre avait [période 1996-2004] été réglée sur 50 °C. Le choix de la température du filtre est essentiel pour obtenir des résultats reproductibles. Selon la température, certaines particules absorbent ou relâchent éventuellement de l'humidité ou des composés organiques volatils ; il arrive que les particules soient même dissociées (p. ex. sels d'ammoniaque). L'absorption/désorption d'humidité et de composés organiques se produit à la fois dans l'atmosphère et dans la matière collectée. Ceci pose un problème important lorsque l'on veut déterminer exactement la teneur en particules. Le phénomène est très différent pour les Etats membres situés plus au nord ou plus au sud de la Communauté européenne. Les situations sont en outre différentes selon qu'il s'agit d'une région urbaine, rurale ou côtière.

Selon la directive CE les résultats PM10 doivent être convertis en valeurs équivalentes aux résultats de la méthode de référence (gravimétrie après échantillonnage sur filtre pendant 24 heures). La directive propose un facteur 1.3 pour multiplier les résultats de mesure. Il ressort de différentes études que ce facteur est variable en temps et dans l'espace.

Des études de la part de la VMM, dans lesquelles les deux méthodes ont été comparées à différents endroits sur de différentes périodes, proposent un facteur 1.47 pour la conversion des résultats obtenus avec les appareils du type TEOM 1400Ab.

Pour la période 1996-2004 l'évaluation de la qualité de l'air (normes CE, concentration moyenne, nombre de dépassements) a été réalisée sur base de ces données corrigées :

$$\text{PM10_EqRef} = 1,47 * \text{PM10_données brutes}$$

Systeme FDMS

Dans la directive CE, l'emploi d'un facteur fixe est imposé. Les phénomènes physiques qui conduisent à la divergence des résultats sont en fait dépendants de la composition des aérosols, de la température et de l'humidité. Cela signifie que le facteur de conversion n'est pas stable, mais qu'il peut varier en fonction du temps et du lieu de mesure.

Dans la recherche d'une méthode qui donne des *résultats équivalents* par *mesure*, la Région de Bruxelles-Capitale a choisi, en 2003, d'équiper un appareil TEOM existant avec un système FDMS (*Filter Dynamics Measurement System*). D'après un certain nombre de résultats publiés dans la littérature, il semble y avoir une bonne corrélation entre les résultats de la méthode de référence et ceux d'un TEOM-FDMS.

Un appareil TEOM équipé d'un FDMS fonctionne en deux phases de 6 minutes. L'air passe préalablement à travers un sécheur à membrane, puis pendant la première période l'air passe à travers le filtre interchangeable où les particules sont collectées. L'air qui est passé sur le filtre a donc un degré d'humidité relativement constant et assez bas. La température de fonctionnement est réglée à 30 °C. Ces conditions se rapprochent mieux de celles de la méthode de référence et collent plus étroitement à la réalité physique.

Pendant la deuxième période de 6 minutes, après le sécheur, l'air passe d'abord à travers un filtre "absolu" maintenu à ± 4 °C où il est débarrassé de toutes les particules et des composés volatils. Cet air « pur » et sans particules passe ensuite à travers le filtre de mesure interchangeable. La perte de masse causée par la dissociation de certaines matières et la volatilisation de composés gazeux, qui se produit également dans la phase de collecte des particules sur filtre, est déterminée dans cette deuxième phase et elle est utilisée pour corriger le signal de mesure PM10.

Les résultats sont intégrés sur une période d'une heure en supposant que la composition de l'aérosol ne varie pas trop brusquement. Le résultat final est identifié comme **PM10-FDMS**.

À partir de 2005 l'évaluation de la qualité de l'air se fait sur base des données PM10-FDMS.

Des mesures parallèles entre TEOM-PM10-FDMS et TEOM-PM10 ont été effectuées à deux endroits, Molenbeek et Haren. Les périodes considérées étaient respectivement 'septembre 2003 – décembre 2005' et 'septembre 2004 – décembre 2005'. Au cours de l'an 2005 les appareils PM10 dans les postes de mesure d'Uccle, Berchem et Woluwé ont tous été convertis en PM10-FDMS.

Les comparaisons entre **PM10-FDMS** et **PM10-données brutes** ont donné les rapports suivants (voir plus loin):

Molenbeek	un facteur ~1,30	(24 mois)
Haren	un facteur ~1,20	(16 mois)
Uccle	un facteur ~1,42	(12 mois)
Woluwé	un facteur ~1,46	(12 mois)
Berchem	un facteur ~1,51	(9 mois)

Les rapports entre PM10-FDMS et PM10-données brutes, calculés à Molenbeek (~1,30) et Haren (~1,20), sont inférieurs au facteur fixe de 1,47 utilisé pour la conversion des données brutes en valeurs équivalentes à la méthode de référence (PM10_EqRef). Dans les autres postes de mesure on constate une meilleure correspondance entre les résultats PM10-FDMS (facteur 1,42 à 1,51 par rapport aux données brutes) et les résultats PM10_EqRef (=1,47 * données brutes).

Une plus grande quantité de particules d'origine minérale, présente à des endroits ou des moments spécifiques, induit probablement une surestimation des concentrations réelles, comme à Molenbeek et Haren.

Une analyse jour par jour des rapports entre les résultats des deux méthodes (PM10-FDMS et données brutes) fait apparaître que ceux-ci varient à Molenbeek entre ~0,8 et ~2,7 et à Haren entre ~0,6 et ~2,0. Si les études ultérieures venaient à montrer qu'il y a jour par jour une bonne corrélation entre la méthode de référence et la méthode FDMS, l'emploi d'un facteur fixe de correction sur les données brutes serait pour le moins mis en question.

Une étude de la VMM en cours depuis plusieurs mois, comparant PM10-FDMS et la méthode de référence dans une situation de proximité (trafic) en ville, conduit jusqu'à présent à un facteur ~1,00. Dans un nouveau programme commun entre la Région Flamande, la Région Wallonne et Bruxelles-Capitale des analyses d'intercomparaison supplémentaires seront réalisées, également pour des endroits qui se situent en dehors des centres villes.

Contrôle de l'étalonnage: le contrôle de l'étalonnage revient à déterminer une grandeur physico-mécanique. Le rapport entre la masse totale et la fréquence est obtenu par l'équation suivante : $M = K_0/f^2$. La grandeur K_0 (la valeur est propre à chaque appareil) peut être déterminée en mesurant le changement de fréquence du système de détection sans filtre et avec filtre, dont la masse est connue avec exactitude.

Mesures de la fraction PM2,5

Depuis le démarrage du poste de mesure du Parc Meudon (MEU1) le 01/10/1999, des mesures de PM10 et PM2,5 ont été effectuées simultanément. L'appareil de mesure PM2,5 est du même type que l'appareil PM10, avec une détection par microbalance oscillante. L'échantillonnage sélectif de la fraction PM2,5 est obtenu en faisant suivre la tête d'aspiration PM10 du système d'échantillonnage par un cyclone PM2,5. Un facteur de correction n'a pas encore été déterminé. Les résultats rapportés pour la période 1999 à 2005 sont les données brutes.

Dans le courant de l'année 2000, le réseau a été élargi avec deux appareils PM2,5 supplémentaires. Un appareil se trouve dans le poste de mesure de Molenbeek (R001 – avril 2000) et l'autre dans le poste de mesure de Haren (N043 – mai 2000). Ces deux appareils ont été temporairement transformés en PM10-FDMS, respectivement depuis septembre 2003 et mai 2004, en raison des tests de comparaison entre PM10-FDMS et PM10_données brutes.

Depuis janvier 2006 la fraction PM2,5 est à nouveau déterminée à trois endroits : Molenbeek, Haren et le parc Meudon. Les trois appareils ont été convertis en PM2,5-FDMS. Au cours du mois de mars 2006 un quatrième appareil PM2,5-FDMS a été installé à Uccle. L'installation de systèmes FDMS permet d'effectuer les mesures de la fraction PM2,5 dans des conditions contrôlées de température et d'humidité relative.

Au parc Meudon la mesure de PM10 a été arrêtée temporairement. Depuis juillet 2005 une comparaison entre TEOM-PM2,5-FDMS et TEOM-PM2,5 est en cours. Après une période d'intercomparaison de 9 mois environs, un facteur de ~1,40 est obtenu pour le rapport entre ces deux méthodes.

A.4 METHODES d'ANALYSE après échantillonnage

A.4.1 Détermination de la teneur en substances organiques volatiles

La teneur en COV est déterminée en un certain nombre d'endroits. La détermination à Uccle, Molenbeek, Ixelles et Arts-Loi s'établit sur base hebdomadaire. Au poste de mesure de Woluwé-St.-Lambert, la prise d'échantillons s'étale sur 24 heures. Depuis la fin 1998, l'IBGE-LRE dispose d'une accréditation NBN-EN 45001 (Beltest N° 122-T) pour ce genre de détermination.

L'air ambiant est aspiré à travers un tube Carbograph_1TD avec un débit constant d'environ 2 Nml/min., réglé par un débitmètre massique. Les composés volatils sont absorbés sur le tube. L'analyse quantitative se fait ultérieurement au laboratoire.

Après une désorption thermique (Markes Unity) à 250 °C des composés absorbés, suit une phase cryogénique à -10 °C. Les composés sont ensuite chauffés et transférés vers un chromatographe (GC 8000 de FISOONS), équipé d'une colonne capillaire de 60 m de long et de 0.32 mm de diamètre interne. Le film d'une épaisseur de 3.0 µm est composé de diméthylpolysiloxane. La programmation de température de la colonne va de 35 à 180 °C avec un gradient de 4°C/min. L'hélium en tant que gaz porteur a un débit de 1.9 ml/min.

Le détecteur est un spectromètre de masse (Trace 250MS de Fisons) qui permet d'identifier les COV non plus manuellement à partir des temps de rétention, mais au moyen des ions caractéristiques. La quantification de ces composés est proportionnelle à l'intensité des ions détectés suivant une courbe d'étalonnage réalisée au moyen de standards. La détermination est automatisée au moyen du programme "Xcalibur".

Jusqu'à présent, les teneurs des composés suivants sont déterminées régulièrement:

aliphatiques:

- ✓ n.pentane
- ✓ n.hexane
- ✓ 2-méthylhexane
- ✓ n.heptane
- ✓ n.octane

aromatiques:

- ✓ benzène
- ✓ toluène
- ✓ m+p-xylène
- ✓ o-xylène
- ✓ ethylbenzène

hydrocarbures chlorés:

- ✓ 1,2-dichloroéthane
- ✓ tetrachloroéthylène

A.4.2 Fumées noires

La première méthode standardisée pour la détermination des particules en suspension dans l'air fut la méthode réflectométrique, développée en Grande Bretagne en 1939. Les particules étaient collectées sur un filtre, et un rapport fut recherché entre la noirceur de la tache sur le filtre et la concentration des particules dans l'air.

Les particules collectées ainsi étaient "smoke" ou "fumée". Avant 1960 on se chauffait principalement au charbon, et dans les grandes villes, il y avait un rapport direct entre la noirceur de la tache et la concentration massique des particules. C'est de là que vient la dénomination "black smoke - fumées noires".

Il apparut très rapidement que toutes les particules de poussière n'étaient pas de la même noirceur ; la validité de la méthode n'est donc pas universelle. Le rapport entre l'indice de noircissement et la concentration massique dépend, entre autres de la couleur et de la composition des particules, et de la situation du poste de mesure. Des variations de ce rapport dans le temps, p. ex. entre les différentes saisons, ne sont pas à exclure.

Depuis 1960 la proportion de poussières de couleur noire dans la concentration totale en particules en suspension a évolué. La plus grande proportion du gaz naturel comme combustible, aussi bien dans le chauffage domestique qu'en production d'énergie industrielle, a conduit à une diminution importante des émissions de particules noires. L'augmentation du trafic routier, avec une augmentation importante de la part du trafic diesel, a pour conséquence une augmentation des émissions de fumées noires dans les zones à trafic intense.

L'OCDE a proposé dans cette période une procédure standard pour arriver à une technique d'échantillonnage et une courbe d'étalonnage acceptée internationalement. La courbe d'étalonnage qui donne le rapport entre l'indice de noircissement et la concentration superficielle de la tache du filtre, est le résultat d'un compromis entre les courbes d'étalonnage utilisées en France et en Grande Bretagne. L'échelle de cette courbe est standardisée pour une valeur de réflexion 75 (indice de noircissement 25) correspondant à une concentration superficielle de $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, avec l'emploi de papier filtre Whatman N° 1 et un réflectomètre EEL-smoke stain, modèle 43.

Sur base de cette échelle, on calcule la concentration d'un polluant qui peut être considéré comme "fumée standard". La concentration en "fumées" est calculée à partir de la concentration superficielle, la surface de la tache sur le filtre, et du débit total échantillonné. Les valeurs de mesure peuvent être comparées aux valeurs normes pour les "fumées noires" mentionnées dans la directive CE/80/779 pour le SO_2 et les particules en suspension.

La procédure donne, en plus des indications strictes sur le débit d'échantillonnage, la longueur et le matériau de la ligne d'échantillonnage, le diamètre du porte filtre, la grandeur de la surface du filtre et la vitesse du flux d'air au-dessus de la surface du filtre. La méthode est simple, a une bonne reproductibilité, et ne demande pas d'investissements importants.

Des mesures de la teneur des "fumées noires" sont effectuées à Ixelles (Avenue de la Couronne), Uccle et à Bruxelles ville.

A.4.3 Plomb

Le but du "Réseau Plomb" est de contrôler la teneur en Pb, dans l'air ambiant, dans les particules respirables, c'est-à-dire de dimensions inférieures à 10 µm.

En Région de Bruxelles-Capitale, le trafic est la principale source de la pollution par le plomb. Le réseau comprend 5 postes de mesures, dont deux ont été démarrés au cours de l'année 1999. Le poste de mesure 0IHE03 se trouve à l'Avenue de la Couronne à Ixelles et le poste de mesure 01BLD1 à la rue Belliard. Le poste 01R012 se trouve dans le domaine de l'IRM à Uccle. Les deux postes de mesure plus récents sont mis en marche pour la surveillance d'un incinérateur et d'une entreprise spécifique de traitement de plomb.

Depuis fin 1998 l'IBGE-LRE dispose d'une accréditation NBN-EN 45001 (Beltest N° 122-T) pour la mesure de la teneur du plomb dans l'air ambiant.

Le prélèvement se fait à une hauteur de 1.6 m, ce qui correspond à la hauteur moyenne des voies respiratoires supérieures. L'air est aspiré par période de 24 h. (00 à 24 h TU) au travers d'un filtre en nitrate de cellulose d'une porosité de 0.45 µm et dont une surface de 40 mm de diamètre est exposée ; le débit est de 15 l/min (± 2 l/min).

La station de prélèvement ayant une autonomie de 7 jours, les filtres sont relevés une fois par semaine et analysés au laboratoire.

L'analyse est faite par spectrométrie d'absorption atomique (A.A.S.) au moyen d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer type 4100 équipé d'un four à graphite et d'un système de correction à effet Zeeman ; la source utilisée est une lampe à cathode creuse.

Les filtres sont mis en solution dans 20 ml de HNO₃ 0.1 M et passés au bain à ultrasons durant 15 minutes ; le filtrat est alors analysé directement.

L'étalonnage est fait sur un blanc (0.1 M HNO₃) et trois standards (25, 50 et 75 ppb). Avant l'analyse des échantillons, un standard de contrôle de 50 ppb préparé à partir d'une solution certifiée est analysé. Le résultat final est la moyenne de 3 mesures successives.

Le volume d'air prélevé étant introduit avec l'identification de l'échantillon ; les résultats sont exprimés en ng ou en µg Pb/m³ air.

A.4.4 Analyse chimique par voie humide de SO₂, NH₃ et HCl

Les stations de prélèvement ont une autonomie d'une semaine et effectuent des prélèvements quotidiens (de 0 à 24 h. TU). Le système de prélèvement se compose successivement d'un filtre en téflon (qui a pour but de retenir les particules jusqu'à 0.01 µm, soit celles contenant les sulfates, les chlorures et les sels d'ammonium atmosphériques), d'un flacon barboteur contenant une solution absorbante oxydante (0.02% H₂O₂), d'une pompe à membrane, d'un régulateur de débit qui maintient celui-ci à 1000 ml/min ± 200 ml/min. Uniquement les composés gazeux sont absorbés dans la solution. Le SO₂ absorbé est oxydé en SO₄²⁻ qui est ensuite dosé par chromatographie ionique.

Vu la grande solubilité de l'ammoniac gazeux et d'HCl dans l'eau, le même échantillon peut être utilisé pour la détermination de l'ammoniac atmosphérique et le HCl dans l'air ambiant. L'ammoniac absorbé est transformé en ammonium (NH₄⁺) qui peut également être analysé spécifiquement par chromatographie ionique.

Depuis fin 1998 l'IBGE-LRE dispose d'une accréditation NBN-EN 45001 (Beltest N° 122-T) pour les mesures de SO₂ et d'ammoniac atmosphérique (NH₃) par cette méthode.

L'analyse est faite sur un chromatographe Dionex DX120 à doubles canaux (un anionique et un cationique) équipé de suppresseurs électro-chimiques autorégénérants (ASRS-1 et CSRS-1) et deux cellules de mesure de conductivité. L'identification des composés est faite sur base du temps de rétention et la qualification par intégration de la surface des pics au moyen d'un intégrateur CHROMELEON Version 6.70 de la firme Dionex. L'étalonnage est fait par étalons externes (à 3 concentrations différentes) préparés à partir de solutions certifiées. Les conditions analytiques standards sont les suivantes:

Anions :

- colonnes AG14 + AS14
- éluant : 3.5 mM Na₂CO₃ / 0.1 mM NaHCO₃
- débit d'éluant : 1.0 ml/min
- boucle d'injection : 100 µL
- étalons : 0.45, 0.75 et 1.05 ppm SO₄²⁻
- étalons : 0.3, 0.5 et 0.7 ppm Cl⁻

Cations:

- colonnes : CG12A + CS12A
- éluant : 25 mM H₂SO₄
- débit d'éluant : 1.0 ml/min
- boucle d'injection : 100 µL
- étalons : 0.1, 0.2 et 0.3 ppm NH₄⁺

Les résultats finaux sont exprimés en µg SO₂/m³, µg NH₃/m³ et µg HCl/m³.

A.4.5 Mesure de la teneur en hydrocarbures poly aromatiques (HPA)

Le prélèvement de la fraction solide des HPA a lieu sur base hebdomadaire et est du type «low volume». L'air est aspiré à un débit de l'ordre de 10 L/min à travers un filtre à membrane en téflon.

Les HPA contenus dans les particules collectées sont extraits au dichlorométhane dans un système ASE (Accelerated Solvent Extractor de Dionex). Après évaporation, l'extrait est remis en solution dans du n-hexane. Avant l'extraction, le standard interne (50 ng de pérylène d12) est ajouté sur le filtre.

L'analyse est faite par GC-MS (chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse) en mode Sim (single ion). Le GC est un HG8000 de Carlo Erba couplé à un spectromètre de masse Voyager de Thermo-Quest. La colonne analytique est une colonne DB-XLB de 30m, d'un diamètre de 0.25 mm pourvue d'un film de 0.25 µm d'épaisseur. L'injection est de type grand volume (40µl) « cold on column ».

Dès le début des mesures, les composés suivants ont été analysés : *benzo(a)pyrène*, *benzo(e)pyrène*, *benzo(b)fluoranthène*, *benzo(k)fluoranthène*, *indénol (1,2,3 cd)pyrène*, *benzo(g,h,i)pérylène*, *coronène* et *benzo(a)anthracène*. Le standard interne est le pérylène d12.

En 2001, 3 autres composés ont été ajoutés : *fluoranthène*, *pyrène* et *dibenzo(a,h)anthracène*.

Le GC-MS est étalonné au moyen du mélange de référence M-610 (Accustandard) qui comprend les 16 composés de l'EPA auxquels sont ajoutées une solution standard de BeP et une de coronène.

A.5 RAPPORT « PM10-FDMS » et « PM10-données brutes »

Le rapport entre les résultats des “PM10-FDMS” et des “PM10-données brutes” est déterminé de trois façons différentes:

- pente de la droite par l'origine, calculée par une régression orthogonale pondérée
- le rapport des valeurs moyennes des deux séries de mesures
- la valeur moyenne du rapport entre les deux valeurs de mesures calculé jour par jour

A.5.1 Régression Orthogonale Pondérée – Droite par l'Origine

Le rapport entre les résultats des deux méthodes de mesure peut être calculé via une régression linéaire. Vu que des erreurs de mesures affectent les deux méthodes, la régression orthogonale a été choisie. Pour réduire l'influence d'éventuels points fortement écartés, des facteurs de pondération ont été introduits. Nous avons également opté pour une droite passant par l'origine. Cette dernière n'est pas évidente du point de vue statistique, mais ce choix plutôt pragmatique répond à quelques raisons pratiques:

- un facteur fixe est recherché pour exprimer le rapport entre les deux méthodes
- l'incertitude sur les mesures devient plus importante dans le domaine de la limite de détection
- logiquement un résultat “nul” doit se retrouver dans les deux méthodes s'il existe pour une des méthodes

Le choix du type de régression (*linéaire classique ou orthogonale*) et le calcul des facteurs de pondération est exposé dans “*Application of linear regressions to the comparison of analytical procedures for the determination of SO₂ in ambient air*”, P. Vanderstraeten et alii, *The Science of the Total Environment*, 71 (1988) 201-208.

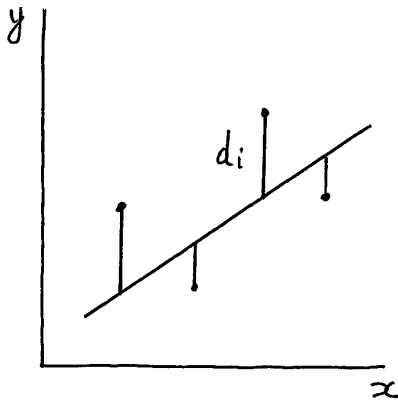
Le choix du type de régression, le mode de calcul des facteurs de pondération et le schéma du calcul itératif de régression sont illustrés à la figure 1. Les formules de calcul des paramètres de la droite (et leur variance) sont données dans les figures 2 et 3. Dans la figure 2 sont données les formules pour le calcul d'une droite par l'origine ($Y = b.X$), et dans la figure 3 celles pour le calcul d'une droite qui ne passe pas par l'origine ($Y = a + b.X$). Les résultats mentionnés dans cette annexe concernent une droite par l'origine calculée selon la méthode de régression orthogonale pondérée (formules de droite de la figure 2).

Dans une première étape on calcule les paramètres et leur variances suivant une régression non pondérée (tous les $w_i = 1$) en fonction de la technique de régression choisie (linéaire classique ou orthogonale). Ensuite on calcule les distances des points de mesure à cette droite (d_i). En fonction de la distance moyenne (D^2) on calcule et normalise les facteurs de pondération de façon que la somme des facteurs de pondération = n (nombre de points de mesure).

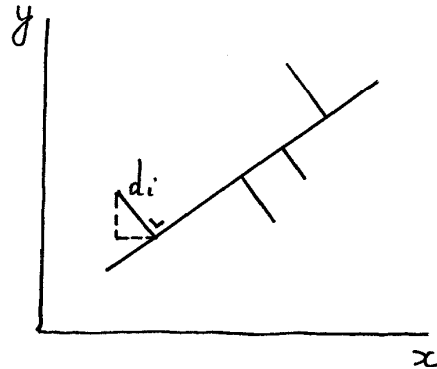
Dans une troisième étape sont calculés les nouveaux paramètres (a, b) suivant la régression pondérée. Sur base de ces nouveaux paramètres les distances des points de mesure à la nouvelle droite sont recalculées, ainsi que de nouveaux facteurs de pondération et une nouvelle droite de régression etc., jusqu'à ce qu'une convergence suffisante soit atteinte.

$$\sigma_{y_i}^2 \gg b^2 \sigma_{x_i}^2$$

$$\sigma_{y_i}^2 \cong b^2 \sigma_{x_i}^2$$



Least Squares



Orthogonal Regression

weighting factors

① $SS = \sum d_i^2 = \text{Minimum} \rightarrow (a, b)$

② $w_i ?$

$$D^2 = \frac{\sum d_i^2}{n} \rightarrow w'_i = \frac{D^2}{D^2 + d_i^2}$$

$$k = \frac{n}{\sum w'_i} \rightarrow w_i = k w'_i$$

③ $WSS = \sum w_i \cdot d_i^2 = \text{Minimum} \rightarrow (a, b)$

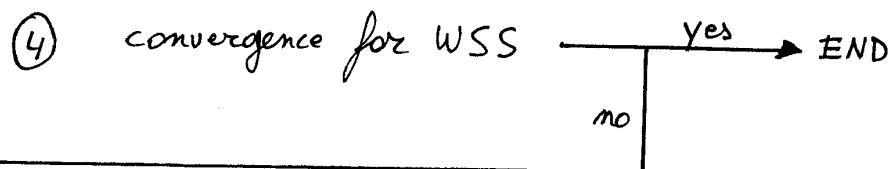


Fig. 1 : Calcul des facteurs de pondération (w_i) et le schéma du calcul itératif de la droite de régression

$$Y = b X$$

Least Squares

$$b = \frac{S_{xy}}{S_{xx}}$$

$$\sigma_b^2 = \sum \sigma_{y_i}^2 \left(\frac{\partial b}{\partial y_i} \right)^2$$

Orthogonal Regression

$$b = \frac{-(S_{xx} - S_{yy}) + \sqrt{(S_{xx} - S_{yy})^2 + 4 \cdot S_{xy}^2}}{2 \cdot S_{xy}}$$

$$\sigma_b^2 = \sum \left\{ \sigma_{y_i}^2 \left(\frac{\partial b}{\partial y_i} \right)^2 + \sigma_{x_i}^2 \left(\frac{\partial b}{\partial x_i} \right)^2 + 2 \sigma_{x_i y_i} \left(\frac{\partial b}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial b}{\partial y_i} \right) \right\}$$

$$S_{xx} = \sum w_i \cdot x_i^2$$

$$S_{yy} = \sum w_i \cdot y_i^2$$

$$S_{xy} = \sum w_i \cdot x_i \cdot y_i$$

Fig. 2 : Formules de calcul de la droite de régression qui passe par l'origine [$Y = b \cdot X$]

$$Y = a + b.X$$

Least Squares

$$b = \frac{S_{xy}}{S_{xx}}$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x}$$

$$\sigma_b^2 = \sum \sigma_{y_i}^2 \left(\frac{\partial b}{\partial y_i} \right)^2$$

$$\sigma_a^2 = \sum \sigma_{y_i}^2 \left(\frac{\partial a}{\partial y_i} \right)^2$$

Orthogonal Regression

$$b = \frac{-(S_{xx} - S_{yy}) + \sqrt{(S_{xx} - S_{yy})^2 + 4.S_{xy}^2}}{2.S_{xy}}$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x}$$

$$\sigma_b^2 = \sum \left\{ \sigma_{y_i}^2 \left(\frac{\partial b}{\partial y_i} \right)^2 + \sigma_{x_i}^2 \left(\frac{\partial b}{\partial x_i} \right)^2 + 2 \sigma_{x_i y_i} \left(\frac{\partial b}{\partial y_i} \right) \left(\frac{\partial b}{\partial x_i} \right) \right\}$$

$$\sigma_a^2 = \sum \left\{ \sigma_{y_i}^2 \left(\frac{\partial a}{\partial y_i} \right)^2 + \sigma_{x_i}^2 \left(\frac{\partial a}{\partial x_i} \right)^2 + 2 \sigma_{x_i y_i} \left(\frac{\partial a}{\partial y_i} \right) \left(\frac{\partial a}{\partial x_i} \right) \right\}$$

$$S_{xx} = \sum w_i \cdot (x_i - \bar{x})^2$$

$$S_{yy} = \sum w_i \cdot (y_i - \bar{y})^2$$

$$S_{xy} = \sum w_i \cdot (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$$

$$\bar{y} = \frac{\sum w_i y_i}{\sum w_i}$$

$$\bar{x} = \frac{\sum w_i x_i}{\sum w_i}$$

Fig. 3 : Formules de calcul de la droite de régression qui ne passe pas par l'origine [$Y = a + b.X$]

A.5.2 Rapport des Valeurs Moyennes

Le rapport des valeurs moyennes des deux séries de mesures, **PM10-FDMS** et **PM10-données brutes**, donne une seconde évaluation du rapport entre les deux méthodes de mesure:

$$\text{Factor} = \text{AM}_{\text{PM10-FDMS}} / \text{AM}_{\text{PM10-ruwe data}}$$

A.5.3 Valeur Moyenne des Rapports calculés jour par jour

Pour chaque jour on calcule le rapport entre les résultats des deux méthodes de mesure, **PM10-FDMS** et **PM10-données brutes**. La valeur moyenne de ces rapports calculés jour après jour donne une troisième évaluation du rapport entre les deux méthodes de mesure.

A.5.4 Résultats à Molenbeek (PM10-FDMS versus PM10-brut)

Entre septembre 2003 et janvier 2006, une comparaison directe entre **TEOM-PM10-FDMS** et **TEOM-PM10-données brutes** a été effectuée dans le poste de mesure de Molenbeek.

Les rapports entre les deux méthodes sont calculés de trois façons différentes:

- la pente de la droite par l'origine suivant une régression orthogonale pondérée
- le rapport des valeurs moyennes (AM) des deux séries de données
- la valeur moyenne des rapports calculés jour par jour (AM - rapport journalier)

Dans le tableau I sont repris les rapports entre les deux méthodes, "**PM10-FDMS**" et "**PM10-données brutes**", calculés pour des périodes de maximum 12 mois. Les calculs sont effectués pour les périodes de *septembre à décembre 2003 (4 mois)*, *septembre 2003 – janvier 2004 (5 mois)*, ..., *septembre 2003 - août 2004 (12 mois)* et ensuite pour chaque période d'une année entière jusque la période février 2005 – janvier 2006.

Le tableau II donne des résultats analogues à ceux du tableau I, mais pour des périodes de 12 mois ou plus (chaque période commençant au début des mesures en septembre 2003).

La première colonne des tableaux I et II indique la période, les deuxième, troisième et quatrième colonnes donnent respectivement la pente ["**b**"] de la droite de régression calculée, l'écart type ["**s(b)**"] de la pente et le nombre de paires de données ["**Ndata**"]. La cinquième colonne donne le "*rapport des moyennes arithmétiques (AM) des deux séries de mesures*" et la sixième colonne "*la moyenne des rapports **PM10-FDMS/PM10-données brutes** calculés jour par jour*".

Les résultats de la dernière colonne sont fournis de façon plus détaillée dans la figure 4, où sont repris les centiles de la série des rapports calculés jour par jour.

Pour le poste de mesure de Molenbeek, le rapport moyen entre **PM10-FDMS** et **PM10-données brutes** est d'environ **1,30** [1,26 à 1,32].

Les résultats de la figure 4 permettent de constater qu'en réalité, de jour en jour, ce facteur varie dans un large domaine, d'environ 0,7 à 2,7 et donc n'est aucunement constant. Si les résultats PM10-FDMS correspondent bien avec la méthode de référence, il en ressort que le choix d'un facteur constant ne peut pas être retenu pour la conversion des résultats PM10-données brutes en PM10-EqRef, des valeurs équivalentes à la méthode de référence.

Périodes de maximum 12 mois – Évolution depuis Septembre 2003

Tableau I : MOLENBEEK – Rapport « PM10-FDMS » et « PM10-données brutes »
Plusieurs mois et **PÉRIODES de maximum 12 mois**

Période	b	s{b}	Ndata	Ratio for AM PM10_FDMS/PM10_stand	AM-DagRatio
2003.09 – 2003.12	1.3183	0.0189	110		
2003.09 – 2004.01	1.3576	0.0189	141	1.37	
2003.09 – 2004.02	1.3858	0.0188	165	1.39	1.43
2003.09 – 2004.03	1.4004	0.0180	196	1.43	1.43
2003.09 – 2004.04	1.3936	0.0159	226	1.39	1.41
2003.09 – 2004.05	1.3862	0.0153	257	1.39	1.41
2003.09 – 2004.06	1.3595	0.0146	287	1.37	1.38
2003.09 – 2004.07	1.3514	0.0139	315	1.33	1.36
2003.09 – 2004.08	1.3346	0.0137	342	1.33	1.34
2003.10 – 2004.09	1.3260	0.0137	352	1.35	1.33
2003.11 – 2004.10	1.2888	0.0132	352	1.27	1.29
2003.12 – 2004.11	1.2899	0.0134	352	1.27	1.29
2004.01 – 2004.12	1.3155	0.0140	352	1.31	1.29
2004.02 – 2005.01	1.2909	0.0139	352	1.27	1.26
2004.03 – 2005.02	1.2811	0.0135	356	1.27	1.25
2004.04 – 2005.03	1.2752	0.0127	356	1.28	1.24
2004.05 – 2005.04	1.2722	0.0121	356	1.23	1.24
2004.06 – 2005.05	1.2586	0.0120	354	1.24	1.22
2004.07 – 2005.06	1.2637	0.0117	354	1.28	1.23
2004.08 – 2005.07	1.2618	0.0118	357	1.28	1.22
2004.09 – 2005.08	1.2643	0.0114	359	1.28	1.23
2004.10 – 2005.09	1.2726	0.0115	361	1.28	1.23
2004.11 – 2005.10	1.2861	0.0110	361	1.27	1.24
2004.12 – 2005.11	1.2705	0.0113	361	1.23	1.22
2005.01 – 2005.12	1.2557	0.0107	361	1.24	1.21
2005.02 – 2006.01	1.2603	0.0110	341	1.27	1.22

Calcul de régression:

Y-ordonnée : R001_PM10_FDMS
X-abcisse : R001_PM10_donnés brutes

Périodes plus longues: 12, 13, ..., 28, 29 mois - Évolution depuis Septembre 2003

**Tableau II : MOLENBEEK – Rapport « PM10-FDMS sur PM10-données brutes »
Périodes de 12 à 29 mois**

Période	b	s{b}	Ndata	Ratio for AM PM10_FDMS/PM10_stand	AM-DagRatio
2003.09 – 2004.08	1.3346	0.0137	342	1.33	1.34
2003.09 – 2004.09	1.3177	0.0130	370	1.30	1.33
2003.09 – 2004.10	1.2978	0.0125	401	1.31	1.31
2003.09 – 2004.11	1.3022	0.0119	431	1.31	1.31
2003.09 – 2004.12	1.3165	0.0113	462	1.30	1.31
2003.09 – 2005.01	1.3150	0.0110	493	1.31	1.31
2003.09 – 2005.02	1.3195	0.0106	521	1.35	1.31
2003.09 – 2005.03	1.3258	0.0101	552	1.35	1.31
2003.09 – 2005.04	1.3239	0.0095	582	1.30	1.31
2003.09 – 2005.05	1.3173	0.0093	611	1.31	1.30
2003.09 – 2005.06	1.3091	0.0091	641	1.31	1.29
2003.09 – 2005.07	1.3060	0.0090	672	1.31	1.29
2003.09 – 2005.08	1.2987	0.0088	701	1.31	1.28
2003.09 – 2005.09	1.2952	0.0086	731	1.31	1.28
2003.09 – 2005.10	1.2915	0.0084	762	1.31	1.27
2003.09 – 2005.11	1.2873	0.0082	792	1.27	1.27
2003.09 – 2005.12	1.2866	0.0078	823	1.27	1.27
2003.09 – 2006.01	1.2902	0.0078	834	1.31	1.27

Calcul de régression:

Y-ordonnée : R001_PM10_FDMS
X-abcisse : R001_PM10_données brutes

		Long Term Evolution of Daily Ratio "R001_PM10_FDMS / E001_PM10_Raw"																											
		Cumulative Frequency Distribution of the Daily Ratios "R001_PM10_FDMS / R001_PM10_raw"																											
Period	200309-200601	200309-200512	200309-200511	200309-200510	200309-200509	200309-200508	200309-200507	200309-200506	200309-200505	200309-200504	200309-200503	200309-200502	200309-200501	200309-200412	200309-200411	200309-200410													
Min	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,78	0,79	0,79	0,81													
P2	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,83	0,84	0,83	0,83	0,83	0,84	0,84	0,85	0,85	0,86	0,86													
P5	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	0,88	0,89	0,89	0,88	0,89	0,89	0,88	0,90	0,91	0,91	0,90													
P10	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96													
P20	1,04	1,03	1,03	1,04	1,04	1,04	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,04	1,05	1,05	1,05	1,04													
P30	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,11	1,12	1,12	1,13	1,12	1,11	1,11	1,12	1,12	1,11													
P40	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17	1,18	1,18	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,19	1,19													
P50	1,24	1,24	1,23	1,23	1,24	1,24	1,25	1,26	1,27	1,27	1,27	1,27	1,27	1,27	1,26	1,25													
P60	1,30	1,30	1,30	1,31	1,31	1,32	1,33	1,33	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,34	1,33													
P70	1,38	1,38	1,38	1,39	1,40	1,41	1,42	1,42	1,43	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,43	1,43													
P80	1,48	1,48	1,48	1,49	1,50	1,50	1,51	1,52	1,53	1,54	1,55	1,56	1,56	1,56	1,55	1,57													
P90	1,63	1,63	1,63	1,64	1,64	1,65	1,67	1,67	1,67	1,68	1,69	1,69	1,69	1,69	1,69	1,70													
P95	1,77	1,75	1,76	1,77	1,78	1,79	1,79	1,80	1,82	1,83	1,84	1,83	1,85	1,88	1,89	1,89													
P98	2,00	1,95	1,96	1,97	1,98	2,00	2,00	2,00	2,00	2,02	2,05	2,07	2,08	2,10	2,11	2,12													
P99	2,12	2,12	2,12	2,12	2,12	2,12	2,12	2,12	2,12	2,13	2,14	2,15	2,16	2,17	2,18	2,19													
Max	2,68	2,68	2,68	2,68	2,68	2,68	2,68	2,68	2,68	2,68	2,68	2,68	2,68	2,68	2,68	2,68													
AM	1,27	1,27	1,27	1,27	1,28	1,28	1,29	1,29	1,30	1,31	1,31	1,31	1,31	1,31	1,31	1,31													
ASD	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,31													
GM	1,24	1,24	1,24	1,24	1,25	1,25	1,26	1,26	1,27	1,28	1,28	1,27	1,28	1,28	1,28	1,27													
GSD	1,24	1,23	1,23	1,24	1,24	1,24	1,24	1,24	1,24	1,24	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25													

Fig. 4 : Molenbeek - Distribution de Fréquences Cumulées des rapports journaliers « PM10-FDMS sur PM10-données brutes » calculés jour par jour. Périodes de 12 à 29 mois

A.5.5 Résultats à Haren (PM10-FDMS versus PM10-brut)

Des mesures de “TEOM-PM10-FDMS” et “TEOM-PM10-données brutes” ont été effectuées simultanément à partir de septembre 2004 dans le poste de mesure de Haren.

Les rapports “PM10-FDMS” entre “PM10-données brutes” de cette comparaison directe sont calculés de trois façons différentes:

- la pente de la droite par l’origine suivant une régression orthogonale pondérée
- le rapport des valeurs moyennes (AM) des deux séries de données
- la valeur moyenne des rapports calculés jour par jour (AM - rapport journalier)

Le tableau III reprend les résultats des calculs les périodes de quelques mois à maximum 12 mois : *septembre – novembre 2004 (3 mois), septembre – décembre 2004 (4 mois), ..., février 2005 – janvier 2006 (12 mois)*. Le tableau IV représente les résultats pour des périodes de plus de 12 mois (chaque période commençant au début des mesures en septembre 2004)..

Périodes de maximum 12 mois – Évolution depuis Septembre 2004

Tableau III: HAREN - Rapport « PM10-FDMS sur PM10-données brutes »
Périodes de 3 à 12 mois

Periode	b	s{b}	Ndata	Ratio for AM PM10_FDMS/PM10_stand	AM-DagRatio
2004.09 – 2004.11	0.9901	0.0136	73	0.94	0.97
2004.09 – 2004.12	1.0458	0.0160	103	1.00	1.01
2004.09 – 2005.01	1.0517	0.0145	134	1.00	1.03
2004.09 – 2005.02	1.0805	0.0140	162	1.03	1.06
2004.09 – 2005.03	1.1003	0.0135	193	1.09	1.09
2004.09 – 2005.04	1.1092	0.0123	223	1.09	1.10
2004.09 – 2005.05	1.1119	0.0117	250	1.09	1.10
2004.09 – 2005.06	1.1310	0.0113	280	1.12	1.12
2004.09 – 2005.07	1.1411	0.0110	311	1.12	1.14
2004.09 – 2005.08	1.1483	0.0105	342	1.13	1.14
2004.10 – 2005.09	1.1677	0.0102	349	1.16	1.16
2004.11 – 2005.10	1.1859	0.0100	350	1.19	1.18
2004.12 – 2005.11	1.1850	0.0101	357	1.19	1.18
2005.01 – 2005.12	1.1925	0.0100	358	1.20	1.19
2005.02 – 2006.01	1.2098	0.0098	345	1.23	1.21

Calcul de régression:

Y-ordonnée : N043_PM10_FDMS
X-abcisse : N043_PM10_données brutes

Périodes plus longues: 12, 13, ..., 16, 17 mois - Évolution depuis Septembre 2004

Tableau IV : HAREN – Rapport « PM10-FDMS sur PM10-données brutes »
Périodes de 12 à 17 mois

Periode	b	s{b}	Ndata	Ratio for AM PM10_FDMS/PM10_stand	AM-DagRatio
2004.09 – 2005.08	1.1483	0.0105	342	1.13	1.14
2004.09 – 2005.09	1.1522	0.0103	369	1.13	1.15
2004.09 – 2005.10	1.1500	0.0100	400	1.16	1.15
2004.09 – 2005.11	1.1435	0.0096	430	1.13	1.14
2004.09 – 2005.12	1.1547	0.0092	461	1.13	1.15
2004.09 – 2006.01	1.1658	0.0090	479	1.16	1.16

Calcul de régression:

Y-ordonnée : N043_PM10_FDMS

X-abcisse : N043_PM10_données brutes

Pour le poste de mesure de Haren, situé dans un environnement industriel sous l'influence de zones de stockage de matériaux de démolition et de matières premières (sable, etc. ...) pour la construction, le rapport **PM10-FDMS** sur **PM10-données brutes** atteint environ **1,20** [1,16 à 1,23].

Les résultats de la figure 5 font apparaître que ce facteur varie dans un large domaine (0,5 à 2) et donc n'est absolument pas constant.

Cumulative Frequency Distribution of the Daily Ratios "N043_PM10_FDMS / N043_PM10_raw"																							
Period	200502- 200601	200501- 200511	200412- 200511	200411- 200510	200410- 200509	200409- 200508	200409- 200507	200409- 200506	200409- 200505	200409- 200504	200409- 200503	200409- 200502	200409- 200501	200409- 200412	200409- 200411								
Min	0,67	0,67	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55								
P2	0,79	0,77	0,76	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,72	0,72	0,70	0,63	0,60	0,59	0,66								
P5	0,86	0,85	0,83	0,83	0,83	0,78	0,78	0,77	0,77	0,77	0,77	0,75	0,74	0,74	0,74								
P10	0,92	0,91	0,90	0,91	0,88	0,87	0,87	0,85	0,83	0,82	0,81	0,78	0,78	0,77	0,78								
P20	1,02	1,00	0,97	1,00	0,96	0,95	0,94	0,93	0,92	0,91	0,89	0,88	0,88	0,87	0,85								
P30	1,09	1,07	1,06	1,06	1,03	1,00	1,00	1,00	0,97	0,96	0,96	0,94	0,93	0,92	0,89								
P40	1,14	1,11	1,10	1,10	1,09	1,07	1,07	1,05	1,02	1,00	1,00	0,99	0,97	0,96	0,94								
P50	1,18	1,17	1,16	1,17	1,15	1,12	1,12	1,10	1,08	1,07	1,06	1,03	1,00	1,00	0,97								
P60	1,24	1,22	1,22	1,22	1,20	1,18	1,18	1,17	1,14	1,13	1,10	1,09	1,06	1,04	1,00								
P70	1,30	1,28	1,28	1,28	1,26	1,25	1,24	1,22	1,21	1,20	1,18	1,15	1,10	1,09	1,03								
P80	1,38	1,35	1,35	1,35	1,33	1,31	1,31	1,30	1,30	1,30	1,29	1,24	1,20	1,18	1,08								
P90	1,47	1,46	1,46	1,46	1,44	1,43	1,43	1,41	1,39	1,40	1,41	1,36	1,33	1,29	1,18								
P95	1,62	1,57	1,58	1,58	1,56	1,51	1,52	1,50	1,48	1,48	1,49	1,43	1,36	1,35	1,23								
P98	1,88	1,87	1,87	1,88	1,88	1,76	1,81	1,75	1,63	1,65	1,64	1,57	1,49	1,36	1,27								
P99	1,93	1,93	1,93	1,93	1,93	1,93	1,93	1,93	1,78	1,82	1,71	1,64	1,56	1,42	1,31								
Max	2,04	2,04	2,04	2,04	2,04	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	1,86	1,67	1,58	1,36								
AM	1,21	1,19	1,18	1,18	1,16	1,14	1,14	1,12	1,10	1,10	1,09	1,06	1,03	1,01	0,97								
ASD	0,24	0,23	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,23	0,24	0,24	0,23	0,21	0,20	0,15								
GM	1,18	1,16	1,15	1,15	1,14	1,12	1,11	1,10	1,08	1,07	1,06	1,04	1,01	1,00	0,96								
GSD	1,21	1,21	1,22	1,23	1,23	1,23	1,24	1,24	1,24	1,24	1,25	1,24	1,23	1,22	1,18								

Fig. 5 : Haren - Distribution de Fréquences Cumulées des rapports journaliers rapports **PM10-FDMS** sur **PM10-données brutes** calculés jour par jour. Périodes de 12 mois

A.5.6 Résultats à Uccle (PM10-FDMS versus PM10-brut)

Des mesures simultanées de **PM10-FDMS** et **PM10-données brutes** n'ont pas été effectuées dans le poste de mesure d'Uccle. Le rapport entre les deux méthodes a été déduit de façon indirecte en comparant les valeurs PM10-FDMS d'Uccle (R012) avec les valeurs PM10-données brutes de Berchem-Ste-Agathe (B011).

D'une part le rapport entre **R012_PM10_données brutes** et **B011_PM10_données brutes** a été établi pour une période d'un an "1 mai 2003 – 30 avril 2004". Ce rapport est environ 1.20 (valeur de 1.1958 en haut du tableau V).

D'autre part, le rapport entre **R012_PM10_FDMS** et **B011_PM10_données brutes** a été établi pour des périodes d'un an : "1 mai 2004 – 30 avril 2005" , "1 juin 2004 – 31 mai 2005" et "1 juillet 2004 – 30 juin 2005". Ce rapport est d' l'ordre de 1.70. Pour les périodes mentionnées le rapport calculé est respectivement 1.7265, 1.6996 et 1.6944.

Le rapport de comparaison entre les deux périodes annuelles permet d'estimer le rapport entre **R012_PM10_FDMS** et **R012_PM10_données brutes** (résultats en gras dans le tableau V):

Tableau V: **UCCLE - Rapport « PM10-FDMS sur PM10-données brutes »**
Période de 12 mois

	Période	Régression Orthogonale $Y = b.X$	Rapport AM des deux séries de données	AM – Rapport journalier
1	R012_raw / B011_raw 2003.05 – 2004.04	1.1958	1.24	1.26
9	R012_Fdms / B011_raw 2004.05 – 2005.04	1.7265	1.75	1.69
9/1	R012_Fdms/R012_raw	1.444	1.41	1.34
10	R012_Fdms / B011_raw 2004.06 – 2005.05	1.6996	1.69	1.66
10/1	R012_Fdms/R012_raw	1.421	1.36	1.32
11	R012_Fdms / B011_raw 2004.07 – 2005.06	1.6944	1.65	1.66
11/1	R012_Fdms/R012_raw	1.417	1.33	1.32

Le rapport **PM10-FDMS** sur **PM10-données brutes** à Uccle atteint environ **1,42**.

A.5.7 Résultats à Woluwé (PM10-FDMS versus PM10-Raw)

Le rapport entre **WOL1-PM10-FDMS** et **WOL1-PM10-Données brutes** a été obtenu de façon indirecte. Les séries de données ont été comparées à celles de trois autres postes de mesure dont le rapport PM10-FDMS/PM10-Données brutes a été déterminé de façon directe.

D'une part le rapport **WOL1_PM10_Données brutes** et **XXXX_PM10_Données brutes** (XXXX = code d'un autre poste de mesure) a été établi pour une période d'un an "1 janvier – 31 décembre 2003". D'autre part le rapport entre **WOL1_PM10_FDMS** et **XXXX_PM10_FDMS** a été calculé pour une période de:

- 7 mois *1 mars 2005 – 30 septembre 2005*
- 8 mois *1 mars 2005 – 31 octobre 2005*
- 9 mois *1 mars 2005 – 30 novembre 2005*
- 10 mois *1 mars 2005 – 31 décembre 2005*
- 11 mois *1 mars 2005 – 31 janvier 2006*
- 12 mois *1 mars 2005 – 28 février 2006*

Avec **K_{2w,x}** = **WOL1_PM10_FDMS / XXXX_PM10_FDMS**

et **K_{1w,x}** = **WOL1_PM10_ruwe data / XXXX_PM10_ruwe data**

et **K_{3x,x}** = **XXXX_PM10_FDMS / XXXX_PM10_ruwe data**
 connu de la comparaison directe

Dans l'hypothèse qu'une période d'un an (plusieurs mois) soit suffisamment longue pour déterminer les rapports mutuels, le rapport WOL1-PM10-FDMS sur WOL1-PM10-Données brutes pour le poste WOL1 est donné par:

$$\begin{aligned} R_{\text{FDMS,RAW}} &= \text{WOL1_PM10_FDMS} / \text{WOL1_PM10_ruwe data} \\ &= K_{2w,x} * K_{3x,x} / K_{1w,x} \end{aligned}$$

Le tableau VI représente les résultats (valeur de la pente de la régression orthogonale pondérée, droite par l'origine), calculés sur base de comparaison avec les séries de données de trois postes de mesure différents (R001, R012 en N043).

Tableau VI: **WOLUWÉ - Rapport PM10-FDMS sur PM10-données brutes**
 Calcul sur base de comparaison avec les séries de données
 des postes de mesure de Molenbeek, Uccle et Woluwé

W_Ort_Regr (b)		Ratio	WOL1/R001 K3 ≈ 1,30	WOL1/R012 K3 ≈ 1,42	WOL1/N043 K3 ≈ 1,16
1	K1	WOL1_raw / XXXX_raw 2003.01 – 2003.12	0.7533	1.0269	0.6395
2	K2	WOL1_fdms/XXXX_fdms 2005.03 – 2005.09	0.8872	1.0411	0.7602
	K3		1.30	1.42	1.16
2/1	K2*K3/K1	WOL1_Fdms/WOL1_raw	1.53	1.44	1.38
3	K2	WOL1_fdms/XXXX_fdms 2005.03 – 2005.10	0.8883	1.0363	0.7681
	K3		1.29	1.42	1.18
3/1	K2*K3/K1	WOL1_Fdms/WOL1_raw	1.52	1.43	1.42
4	K2	WOL1_fdms/XXXX_fdms 2005.03 – 2005.11	0.8895	1.0319	0.7666
	K3		1.27	1.42	1.19
4/1	K2*K3/K1	WOL1_Fdms/WOL1_raw	1.50	1.43	1.43
5	K2	WOL1_fdms/XXXX_fdms 2005.03 – 2005.12	0.8832	1.0256	0.7767
	K3		1.26	1.42	1.19
5/1	K2*K3/K1	WOL1_Fdms/WOL1_raw	1.48	1.42	1.45
6	K2	WOL1_fdms/XXXX_fdms 2005.03 – 2006.01	0.8940	1.0104	0.7920
	K3		1.26	1.42	1.20
6/1	K2*K3/K1	WOL1_Fdms/WOL1_raw	1.50	1.40	1.49
7	K2	WOL1_fdms/XXXX_fdms 2005.03 – 2006.02	0.9003	1.0077	0.8046
	K3		1.26	1.42	1.20
7/1	K2*K3/K1	WOL1_Fdms/WOL1_raw	1.51	1.39	1.51
8	K2	WOL1_fdms/XXXX_fdms 2005.04 – 2006.03	0.8958	1.0017	0.7977
	K3		1.26	1.42	1.20
8/1	K2*K3/K1	WOL1_Fdms/WOL1_raw	1.50	1.39	1.50
9	K2	WOL1_fdms/XXXX_fdms 2005.05 – 2006.04	0.8975	0.9933	0.8029
	K3		1.26	1.42	1.20
9/1	K2*K3/K1	WOL1_Fdms/WOL1_raw	1.50	1.37	1.51
10	K2	WOL1_fdms/XXXX_fdms 2005.06 – 2006.05	0.8975	0.9875	0.8066
	K3		1.26	1.42	1.20
10/1	K2*K3/K1	WOL1_Fdms/WOL1_raw	1.50	1.37	1.51

A.5.8 Résultats à Berchem-Ste-Agathe (PM10-FDMS versus PM10-Raw)

Le rapport entre **B011-PM10-FDMS** et **B011-PM10-Données brutes** est obtenu de façon indirecte. Les séries de données ont été comparées à celles de trois autres postes de mesure dont le rapport PM10-FDMS/PM10-Données brutes a été déterminé de façon directe. La méthode est identique à celle décrite sous le point A.5.7. Les résultats du poste de mesure de Berchem-Ste-Agathe sont donnés dans le tableau VII.

Tableau VII: **BERCHEM-Ste-Agathe - Rapport PM10-FDMS sur PM10-données brutes**
Calcul sur base de comparaison avec les séries de données
des postes de mesure de Molenbeek, Uccle et Woluwé

W_Ort_Regr (b)		Ratio	B011/R001 K3 ≈ 1,30	B011/R012 K3 ≈ 1,42	B011/N043 K3 ≈ 1,19
1	K1	B011_raw / XXXX_raw 2003.01 – 2003.12	0.6788	0.9201	0.5570
2	K2	B011_fdms/XXXX_fdms 2005.07 – 2006.01	0.8247	0.9236	0.7381
	K3		1.26	1.42	1.20
2/1	K2*K3/K1	B011_Fdms/B011_raw	1.53	1.43	1.59
3	K2	B011_fdms/XXXX_fdms 2005.07 – 2006.02	0.8244	0.9091	0.7445
	K3		1.26	1.42	1.20
3/1	K2*K3/K1	B011_Fdms/B011_raw	1.53	1.40	1.60
4	K2	B011_fdms/XXXX_fdms 2005.07 – 2006.03	0.8218	0.9032	0.7383
	K3		1.26	1.42	1.20
4/1	K2*K3/K1	B011_Fdms/B011_raw	1.53	1.39	1.59
5	K2	B011_fdms/XXXX_fdms 2005.07 – 2006.04	0.8182	0.8960	0.7306
	K3		1.26	1.42	1.20
5/1	K2*K3/K1	B011_Fdms/B011_raw	1.52	1.38	1.57
6	K2	B011_fdms/XXXX_fdms 2005.07 – 2006.05	0.8192	0.8908	0.7319
	K3		1.26	1.42	1.20
6/1	K2*K3/K1	B011_Fdms/B011_raw	1.52	1.37	1.58
7	K2	B011_fdms/XXXX_fdms 2005.07 – 2006.06			
	K3				
7/1	K2*K3/K1	B011_Fdms/B011_raw			

A.5.9 Résultats du Parc Meudon (PM2,5-FDMS versus PM2,5-Raw)

Une comparaison directe entre **TEOM-PM2,5-FDMS** et **TEOM-PM2,5-Données brutes** a été effectué depuis le mois juillet 2005.

Le rapport entre “**PM2,5-FDMS**” et “**PM2,5-ruwe data**” est calculé de trois manières différentes:

- la pente de la droite par l’origine suivant une régression orthogonale pondérée
- le rapport des valeurs moyennes (AM) des deux séries de données
- la valeur moyenne des rapports calculés jour par jour (AM - rapport journalier)

Les résultats de la période “*juillet 2005 – octobre 2005*” (4 mois) jusque “*juillet 2005 – juin 2006*” (11 mois) sont données dans le tableau VIII.

Tableau VIII: **PARC MEUDON - Rapport PM2,5-FDMS sur PM2,5-données brutes**

Période	b	s{b}	Ndata	Ratio for AM PM10_FDMS/PM10_stand	AM-DagRatio
2005.07 – 2005.10	1.2316	0.0378	94	1.19	1.08
2005.07 – 2005.11	1.2572	0.0299	124	1.18	1.09
2005.07 – 2005.12	1.3136	0.0234	155	1.21	1.14
2005.07 – 2006.01	1.4109	0.0213	186	1.31	1.21
2005.07 – 2006.02	1.4348	0.0202	213	1.33	1.25
2005.07 – 2006.03	1.4525	0.0191	242	1.33	1.25
2005.07 – 2006.04	1.4679	0.0187	271	1.41	1.28
2005.07 – 2006.05	1.4871	0.0186	302	1.41	1.29
2005.07 – 2006.06	1.5005	0.0181	329	1.41	1.32

Calcul de régression:

Y-ordonnée : MEU1_PM2,5_FDMS

X-abcisse : MEU1_PM2,5_données brutes

Le rapport **PM2,5-FDMS** sur **PM2,5-Ruwe data** au Parc Meudon atteint environ **1.45**.

Les résultats de la figure 6 font apparaître que ce facteur varie dans un large domaine (0,5 à 2) et donc n’est absolument pas constant.

Cumulative Frequency Distribution of the Daily Ratios "MEU1_PM2,5_FDMS / MEU1_PM2,5_raw"													
Period	200507- 200606	200507- 200605	200507- 200604	200507- 200603	200507- 200602	200507- 200601	200507- 200512	200507- 200511	200507- 200510				
Min		0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28				
P2		0,54	0,50	0,46	0,44	0,43	0,42	0,42	0,41				
P5		0,69	0,64	0,64	0,63	0,61	0,59	0,58	0,51				
P10		0,80	0,79	0,79	0,78	0,78	0,76	0,70	0,70				
P20		0,92	0,92	0,91	0,91	0,90	0,86	0,83	0,81				
P30		1,05	1,04	1,03	1,03	0,99	0,93	0,91	0,90				
P40		1,18	1,18	1,16	1,16	1,09	1,03	0,98	0,98				
P50		1,30	1,30	1,30	1,29	1,22	1,14	1,06	1,06				
P60		1,41	1,39	1,37	1,37	1,34	1,23	1,16	1,14				
P70		1,52	1,51	1,48	1,47	1,43	1,34	1,30	1,23				
P80		1,64	1,63	1,60	1,59	1,55	1,44	1,38	1,37				
P90		1,78	1,75	1,72	1,72	1,69	1,58	1,54	1,55				
P95		1,92	1,83	1,79	1,79	1,78	1,66	1,65	1,67				
P98		2,00	1,96	1,91	1,91	1,85	1,78	1,77	1,84				
P99		2,06	2,02	1,93	1,94	1,92	1,87	1,90	1,92				
Max		2,55	2,55	2,02	2,02	2,02	1,95	1,95	1,95				
AM		1,29	1,28	1,25	1,25	1,21	1,14	1,09	1,08				
ASD		0,39	0,38	0,37	0,37	0,37	0,34	0,33	0,34				
GM		1,22	1,21	1,19	1,18	1,15	1,08	1,04	1,02				
GSD		1,41	1,41	1,40	1,41	1,42	1,41	1,41	1,43				

Fig. 6 : Parc Meudon - Distribution de Fréquences Cumulées des rapports journaliers rapports **PM2,5-FDMS sur PM2,5-données brutes** calculés jour par jour. Périodes de 12 mois