

## 4. Détermination de l'ozone et validation des données

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'O<sub>3</sub> pénètrent dans la chambre de mesure. Les longueurs d'onde interférentes (générant de l'O<sub>3</sub> 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 O<sub>3</sub>, 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 <sub>0</sub>	:	intensité des UV dans une atmosphère sans ozone
I <sub>1</sub>	:	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 I<sub>1</sub>). Ensuite l'air est aspiré à travers un filtre sélectif (scrubber) qui absorbe totalement et uniquement l'O<sub>3</sub> (détermination I<sub>0</sub>).

Le coefficient d'absorption pour l'O<sub>3</sub> est connu, le chemin optique est déterminé pour chaque appareil de mesure et la mesure de I<sub>0</sub> en I<sub>1</sub> 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 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, en outre, être fermés hermétiquement et être de préférence en téflon et/ou en verre de borosilicate.

Avant la campagne d'été, les appareils de mesure d'O<sub>3</sub> sont transférés du réseau au laboratoire d'étalonnage de l'IBGE (mars-avril 2004). A l'arrivée au labo, les performances des appareils de mesure sont rigoureusement contrôlées (sensibilité, étalonnage, stabilité...) à l'aide d'une source d'O<sub>3</sub> 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 O<sub>3</sub>, 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 O<sub>3</sub> du labo.

La valeur exacte de la source d'étalonnage de référence O<sub>3</sub> est établie (par titration en phase gazeuse) sur la source d'étalonnage de référence pour le NO<sub>x</sub> et est connue avec une précision de 2%. Le laboratoire d'étalonnage CELINE dispose également d'un photomètre U.V. de référence. Sur base des 2 systèmes de référence, les différences d'étalonnage sont inférieures à 2 pour cent dans la gamme de concentrations de quelques dizaines à quelques centaines de µg/m<sup>3</sup>. Lors du contrôle du printemps 2003 le réglage des appareils du réseau n'avait pas changé de façon sensible (< 2%) par rapport aux contrôles d'étalonnage précédent (périodes mars-avril et octobre-novembre '94, '95, '96, '97, '98, '99, 2000, '01, '02 et 2003).

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  $O_3$  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  $O_3$  et des lampes UV livrées en pièces d'origine a conduit quelquefois à des pertes de résultats (de mesure).

Les appareils de mesure disposent également d'une source  $O_3$  interne permettant un contrôle de routine. Après réglage de l'appareil de mesure sur la source de référence, la valeur de la source du test interne est mesurée et enregistrée. Dans le réseau de mesure sont effectués régulièrement des test de ZERO (air sans ozone) et de SPAN (source de test interne connue) d'une demi-heure. Actuellement cette procédure se répète tous les trois jours.

La valeur de test obtenue est comparée à la valeur d'étalonnage interne notée initialement. Si la valeur du test quotidien ne s'écarte pas de plus de 10% de la valeur prévue, les données de mesure sont validées, sinon les valeurs sont rejetées. La cause de cet écart est examinée et les problèmes techniques sont résolus le plus rapidement possible. L'objectif est d'obtenir des valeurs de mesure couvrant 90% du temps, sans perdre en qualité.

La tolérance sur la valeur ZERO atteint environ  $4 \mu g/m^3$ . 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, de l'humidité et du débit de l'air. La précision de la mesure est confirmée par la précision relevée lors des étalonnages (2 à 3 %) semestriels, avec la source de référence  $O_3$  du labo d'étalonnage.