



Campagne 2021 d'étalonnage et de comparaison inter-laboratoire (CIL) des Q-ACSM

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

CAMPAGNE 2021 D'ETALONNAGE ET DE COMPARAISON INTER- LABORATOIRE (CIL) DES Q-ACSM

Auteur(s) principal(aux) interne et externe
AMODEO Tanguy

Ineris

Janvier 2023

Vérification : FAVEZ OLIVIER; MARCHAND CAROLINE

Approbation : Document approuvé le 05/05/2023 par MORIN ANNE

Liste des personnes ayant participé à l'étude : Laurent Meunier, Olivier Favez, Robin Aujay-Plouzeau, Tanguy Amodeo

LE LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITÉ DE L'AIR

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué des laboratoires de l'IMT Nord Europe, de l'Ineris et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches à la demande du Ministère chargé de l'environnement, et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Énergie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère chargé de l'Environnement. Ils sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique au ministère et aux AASQA.

L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.

TABLE DES MATIERES

RESUME.....	6
ABSTRACT.....	7
REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS	8
1. INTRODUCTION	9
2. PRESENTATION ET ETALONNAGE DES Q-ACSM	10
2.1 Présentation du Q-ACSM	10
2.2 Dispositif d'étalonnage	13
3. METHODES ET OBJECTIFS	14
3.1 Déroulement de la campagne	14
3.2 Méthode d'évaluation des performances.....	15
4. ASSURANCE QUALITE ET CONTROLES QUALITE.....	16
4.1 Température du vaporiseur	16
4.2 Mesure des débits.....	17
4.3 Test de fuite et blanc d'instrument	17
4.4 Autres contrôles QA/QC.....	19
4.5 Vérifications préalables des mesures de la station	19
5. COMPARAISON DES MESURES DES ACSM AASQA REALISEES APRES ETALONNAGE	21
5.1 Présentation des mesures.....	21
5.2 Comparaison par rapport à la moyenne des instruments.....	23
5.3 Score Z.....	25
5.4 Répartition des espèces chimiques	27
5.5 Artefacts m/z 44 et m/z 30.....	29
6. CONCLUSIONS	31
7. LISTE DES ANNEXES	32

RESUME

Ce rapport présente les résultats d'une campagne d'étalonnage et de comparaison des Q-ACSM (Quadropole Aerosol Chemical Speciation Monitor), organisée par le Laboratoire central de la surveillance de la qualité de l'air (LCSQA) pour les Associations agréées de surveillance de la qualité de l'air (AASQA) qui s'est déroulée entre le 25 mai et le 13 juin 2021 à l'ACMCC (Aerosol Chemical Monitor Calibration Centre). Elle a rassemblé dix Q-ACSM du programme CARA, dont huit Q-ACSM mis à disposition par les AASQA, un par le LSCE-Ineris et un par l'IMT Nord Europe.

L'ensemble des Q-ACSM participants à cette campagne ont été réceptionnés à partir du 25 mai 2021, puis installés par le LCSQA-Ineris avec l'appui logistique du Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE). A la suite de leur mise en service, les instruments ont été configurés avec les paramètres d'étalonnages existants, déterminés en station, et des premières mesures ont permis d'évaluer le bon état de fonctionnement de chaque instrument. Certaines opérations de maintenance ont été réalisées par le distributeur Addair qui a été sollicité sur cette première partie de la campagne pour réaliser certaines prestations et pour répondre également à d'éventuels problèmes constatés. Puis, à la suite des opérations d'assurance qualité et de contrôles qualité (QA/QC) d'usages et la réalisation des blancs instrumentaux, les efficacités d'ionisation (IE et RIE) des instruments ont été étalonnés. Enfin, des mesures de l'air ambiant ont été réalisées par l'ensemble des participants du 05 au 13 juin 2021 dans le but de comparer les performances de chaque instrument pour la mesure des cinq espèces chimiques majeures (nitrate, ammonium, sulfate, chlore et matière organique (OM)) et d'évaluer les incertitudes de mesure des ACSM.

Les performances des ACSM ont été évaluées sous la forme de score Z. Les résultats des participants ont été utilisés pour calculer la valeur de référence et le critère de performance. Les résultats sont très satisfaisants puisque l'ensemble des scores Z moyen sont compris entre -2 et 2 et des incertitudes de mesures ont été évaluées à 9 % pour NO_3^- , 8% pour OM, 13% pour NH_4^+ , 17% pour SO_4^{2-} et 30% pour Cl^- .

ABSTRACT

This report presents the results of a calibration and comparison campaign of the Quadrupole Aerosol Chemical Speciation Monitors (Q-ACSM) organised by the national reference laboratory (LCSQA) of the French Air Quality Monitoring Associations (AASQA) which took place between 25 and 13 June 2021 at the ACMCC (Aerosol Chemical Monitor Calibration Centre). It brought together ten Q-ACSMs from the CARA program, including eight from the AASQA, one from the LSCE-Ineris and one from the ITM-Nord Europe.

All the Q-ACSM participating in this campaign have been received from 25 May 2021 and installed by the LCSQA-Ineris with the logistical support of the Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE). Then, the instruments have been configured with the existing calibration parameters and initial measurements have been performed in order to assess the good working order of each instrument. Some maintenance operations have been carried out by the distributor Addair, which was present during this first part of the campaign to carry out certain services and also to respond to any potential problems. Then, following the following the quality assurance and quality control (QA/QC) checks and blank measurements, the ionisation efficiencies (IE and RIE) of the instruments have been calibrated. Finally, ambient air measurements have been carried out by all participants from 05 to 13 June 2021 in order to compare the performance of each instrument for the measurement of the five major chemical species (nitrate, ammonium, sulphate, chlorine and organic matter (OM)) and to evaluate the measurement uncertainties of the ACSMs.

The performance of the ACSMs have been evaluated in the form of a Z-score. The participants results have been used to calculate the reference value and the performance criterion. The results are very satisfactory as all average Z-scores are between -2 and 2 and measurement uncertainties were evaluated at 9% for NO_3^- , 8% for OM, 13% for NH_4^+ and 17% for SO_4^{2-} and 30% for Cl^- .

REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS

Le LCSQA-Ineris remercie vivement Airparif, ATMO Grand Est, ATMO Auvergne - Rhône-Alpes, Atmo Nouvelle-Aquitaine, Air Breizh, Atmo Hauts-de-France et l'IMT Nord Europe pour avoir participé à cette campagne d'étalonnage et de comparaison inter-laboratoires.

Le LCSQA-Ineris remercie le LSCE (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement) pour avoir accueilli cette campagne de mesure au sein de l'ACMCC (Aerosol Chemical Monitor Calibration Centre) et pour son support logistique.

L'ensemble des manipulations expérimentales a été réalisée conjointement avec Laurent Meunier de l'Ineris.

1. INTRODUCTION

Depuis 2014, le réseau national pour la surveillance de la qualité de l'air s'est équipé d'ACSM (Aerosol Chemical Speciation Monitor).^{1,2} Ces instruments permettent de mesurer en continu la composition chimique des espèces non-réfractaires contenues dans les particules (nitrate, ammonium, sulfate, chlore et matière organique) de la fraction PM₁.

En juin 2021, neuf ACSM étaient répartis dans sept AASQA sur l'ensemble de la métropole. Deux autres sites de mesures (SIRTA et Lille), opérés par des laboratoires de recherche (respectivement LSCE-Ineris et IMT Nord Europe), complètent ce dispositif dans le cadre du programme CARA (<https://www.lcsqa.org/fr/le-dispositif-cara>).

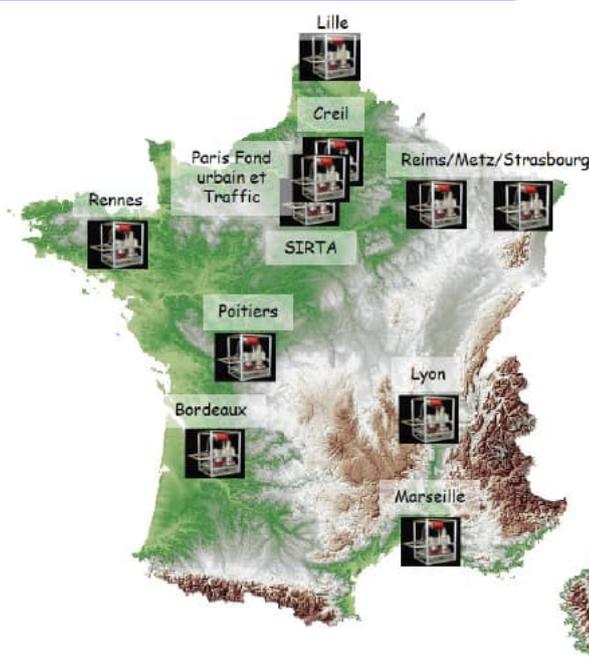


Figure 1 : Localisation des ACSMs du dispositif national de surveillance de la qualité de l'air en 2020

Deux types d'ACSM sont utilisés : ceux équipés d'un spectromètre de masse de type « quadrupôle » (i.e., Q-ACSM) ; et ceux équipés d'un spectromètre de masse de type « temps de vol » (ToF-ACSM).

Les ACSM utilisés sur les stations du dispositif national de surveillance (cf. figure 1), sont quasiment tous équipés d'un spectromètre de masse de type « quadrupôle ». Si la sensibilité du ToF-ACSM est meilleure que celle du Q-ACSM, le retour d'expérience du LCSQA sur son propre ToF-ACSM indique que les logiciels de contrôle de l'instrument et de traitement de données sont moins bien adaptés avec les besoins de la surveillance opérationnelle. En outre, le ToF-ACSM présente un coût d'équipement environ 25% supérieur au Q-ACSM.

¹ [Rapport LCSQA 2011](#) : Méthodologies de détermination de la composition chimique des particules submicroniques en temps réel , O. Favez.

² [Rapport LCSQA 2014](#) : Description du Programme CARA, O.Favez et E.Leoz-Garziandia

Le LCSQA est en charge du suivi et de l'optimisation de l'utilisation des analyseurs automatiques de la composition chimique des PM. Dans ce contexte, il s'attache à la définition des procédures d'assurance et de contrôles qualité (QA/QC) et des protocoles d'étalonnages des ACSM du dispositif de surveillance de la qualité de l'air, et réalise des campagnes de comparaisons inter laboratoire.

Le présent rapport rend compte des résultats obtenus lors de la campagne d'étalonnage et de comparaison des ACSM AASQA organisée en juin 2021 à l'ACMCC (Aerosol Chemical Monitor Calibration Centre).

2. PRESENTATION ET ETALONNAGE DES Q-ACSM

2.1 Présentation du Q-ACSM

L'ACSM est un spectromètre de masse qui permet de mesurer de façon automatique, en temps réel et en continu les composantes chimiques majeures non réfractaires (i.e. volatils à 600°C) des particules de la fraction PM₁ : matière organique (OM), Nitrate (NO₃⁻), Sulfate (SO₄²⁻), Ammonium (NH₄⁺), et Chlore (Cl⁻).

Son principe de fonctionnement est schématisé sur la Figure 2. L'air est tout d'abord échantillonné à 3 L/min dans une ligne de séchage. Puis, une partie de l'écoulement est aspirée à 0,08 L/min à travers une lentille aérodynamique possédant un diamètre de coupure à 1 µm. Les particules sont ensuite focalisées dans la chambre à vide de l'ACSM sur un cylindre en tungstène chauffé à 600°C. Les particules non-réfractaires sont alors immédiatement vaporisées, puis ionisées par impact électronique à l'aide d'un filament en tungstène. Les ions fragmentés obtenus sont finalement séparés par un spectromètre de masse, à quadripôle (Q-ACSM) ou à temps de vol (TOF-ACSM) selon le modèle.

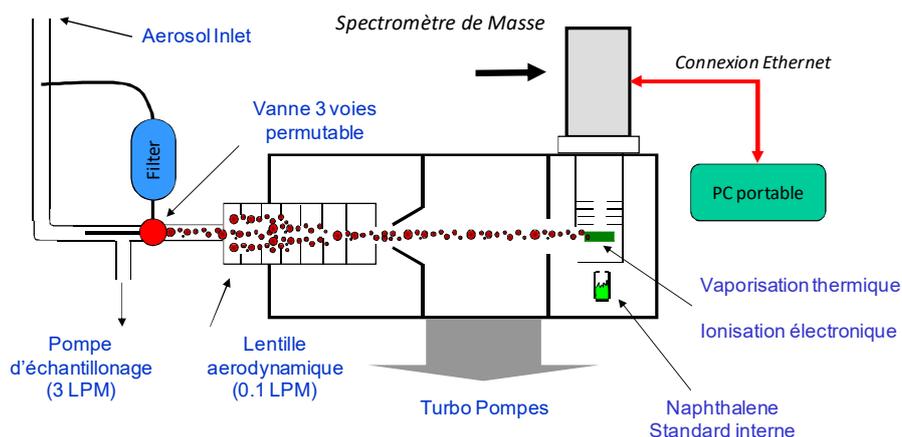


Figure 2 : Principe de fonctionnement du Q-ACSM

La détection s'effectue par la mesure de signal électrique (A) des fragments arrivant sur le détecteur, constituant ainsi des spectres de masse. Les signaux relatifs des espèces chimiques (OM, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺ et Cl⁻) sont ensuite reconstitués à partir de plusieurs fragments moléculaires dont les contributions sont fixées par une table de fragmentation décrite par la littérature.³ Le tableau 1 présente pour chaque espèce chimique les fragments majeurs utilisés.

Tableau 1 : Exemple de fragments majeurs des différents groupes depuis la table de fragmentation (Allan et al., 2004).

Groupe	Espèce chimique	Fragments	m/z
Eau	H ₂ O	H ₂ O ⁺ , HO ⁺ , O ⁺	18, 17, 16
Ammonium	NH ₄ ⁺	NH ₃ ⁺ , NH ₂ ⁺ , NH ⁺	17, 16, 15
Nitrate	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁺ , NO ⁺	46, 30
Sulfate	SO ₄ ²⁻	SO ₂ ⁺ , SO ⁺	64, 48
Matière organique oxygénée	C _n H _m O _y	CO ₂ ⁺ , C ₂ H ₃ O ⁺	44, 43, ...
Matière organique hydrogénée	C _n H _m	C _n H _m ⁺	41, 43, 55, 57, 69, ...

La concentration des particules mesurées par ACSM en µg/m³ s'écrit de la façon suivante :

$$C_s = \frac{CE}{T_{m/z}} \frac{10^{12}}{IE_s} \frac{MW_s}{QN_A} \sum_i IC_{s,i} \quad (\text{Eq 1})$$

Avec :

- IC_{s,i} : signal des différents fragments i de l'espèce s (ion/s) ;
- IE_s : efficacité d'ionisation de l'espèce chimique (ion/molécule) ;
- CE : efficacité de collection. Elle correspond à la probabilité qu'une particule injectée dans l'ACSM soit vaporisée. Sa valeur est fixée à 0,5 puis est calculée avec l'algorithme de « Middlebrook »⁴ ;
- T_{m/z} : efficacité de transmission des ions dans le spectromètre de masse. Celle-ci est calculée par le logiciel dans l'onglet RIT correction (Relative Ion Transmission) à partir des fragments du naphthalène ;
- MW_s : masse moléculaire de l'espèce chimique s (g/Mol) ;
- Q : le débit (cc/s) ;
- N_a : le nombre d'Avogadro.

L'efficacité d'ionisation notée IEs, représente pour chaque espèce chimique le facteur de conversion entre le signal électrique reçu par le détecteur et la quantité de matière présente avant la phase d'ionisation. Il est déterminé par l'étalonnage, en mesurant les fragments de nitrate (NO à m/z=30 et NO₂ à m/z=46) injectés dans l'ACSM sous la forme de nitrate d'ammonium (cf. section 2.2).

³ Allan et al., "A generalized method for the extraction of chemically resolved mass spectra from Aerodyne aerosol mass spectrometer data", J. Aerosol Sci., 35(7), 909–922.

⁴ [Rapport LCSQA 2018](#) : Guide méthodologique : mesure de la composition chimique des particules submicroniques non réfractaires (NR-PM1) par ACSM, T.Amodeo.

Pour des raisons pratiques, les IEs des différentes espèces chimiques s , sont exprimées par rapport à l'IE du nitrate en introduisant une « efficacité d'ionisation relative » pour chaque espèce notée RIEs. Ainsi l'IEs de chaque espèce s peut s'écrire de la façon suivante en fonction de IE_{NO_3} (nommé par défaut IE en tant que paramètre d'étalonnage principale de l'ACSM) :

$$IE_s = RIE_s IE_{NO_3} \frac{MW_s}{MW_{NO_3}} \quad (\text{Eq 2})$$

Avec les Q-ACSM, il n'est pas possible de mesurer précisément le signal d'une seule particule de nitrate comme c'est le cas avec des spectromètres de masse plus perfectionnés (AMS). Ainsi, en pratique, avec les Q-ACSM le facteur d'étalonnage IE exprimé en (ion.molécule⁻¹) est converti en A/($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) et appelé ici RF pour « Response Factor » :

$$IE_{NO_3} * \frac{N_A}{MW_{NO_3}} = \frac{RF_{NO_3}}{G_{ref} Q_{ref}} \quad (\text{Eq 3})$$

Avec

- Q_{ref} le débit de référence ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
- G_{ref} le gain du détecteur de référence (sans dimension). Il est utilisé pour normaliser les mesures. En pratique, la correction du gain du détecteur se fait à l'aide de la mesure de l'Airbeam. En effet, le rapport G/G_{ref} est égal au rapport AB/AB_{ref} .
- MW_s : masse moléculaire de l'espèce chimique s (g/Mol) ;
- N_a le nombre d'Avogadro.

L'équation 1 se transforme de la manière suivante pour les Q-ACSM :

$$C_s = \frac{CE}{T_{m/z}} \frac{10^{12}}{RIE_s} \frac{1}{RF_{NO_3}} \frac{AB_{ref} Q_{ref}}{AB Q} \sum_i IC_{s,i} \quad (\text{Eq 4})$$

En pratique, bien que le terme IE soit le plus souvent employé, l'étalonnage des Q-ACSM consiste à déterminer le RF en $\text{A}/\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ plutôt que l'IE en ion/molécule. La signification physique de ces deux paramètres est identique, seule l'unité est différente.

Les RIE du chlore et de la matière organique sont dans l'état actuel des connaissances fixées par la littérature scientifique, respectivement à 1,3 et 1,4. Le RIE du nitrate est fixé à 1,05 puisque les deux fragments utilisés pour l'étalonnage de l'IE (m/z 30 et 46) représentent 95% de l'ensemble du signal attribuable au nitrate dans la table de fragmentation. Pour ces trois espèces, la détermination de la concentration massique varie donc uniquement en fonction du paramètre d'étalonnage principale : IE (ou RF). Des variations constatées dans les rapports de ces espèces d'un instrument à l'autre, ne doivent pas être rapportés directement aux résultats de l'étalonnage de l'IE, mais à d'autres paramètres.

Les RIE de l'ammonium et du sulfate sont quant à eux déterminés par étalonnage, réalisé grâce à la génération et la mesure d'aérosols de nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) et du sulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) respectivement. Le résultat de l'étalonnage peut ici influencer les niveaux de concentration mesurée d'un instrument à l'autre.

2.2 Dispositif d'étalonnage

La détermination des IE (ou RF), RIE NH_4 et RIE SO_4 s'effectue en injectant successivement dans l'ACSM des aérosols de nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) et de sulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) dont les concentrations massiques ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) sont mesurées en parallèle. Le dispositif expérimental est présenté sur la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

Ce dispositif d'étalonnage, reporté dans le cahier des charges pour l'étalonnage des ACSM,⁵ a été détaillé dans un rapport LCSQA en 2016.⁶ Il consiste à générer des particules de nitrates d'ammonium (NO_3NH_4) et de sulfate d'ammonium ($\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$), dont la taille est fixée à 300 nm à l'aide d'un analyseur de mobilité électrique (noté DMA pour Differential Mobility Analyser ou MPS pour Mobility Particle Spectrometer) et dont la concentration (cm^{-3}) est mesurée à l'aide d'un compteur à noyau de condensation (CNC ou CPC pour Condensation Particle Counter). Il est ensuite possible en prenant en compte la densité de la particule de calculer la masse du flux de particules entrant dans l'ACSM.

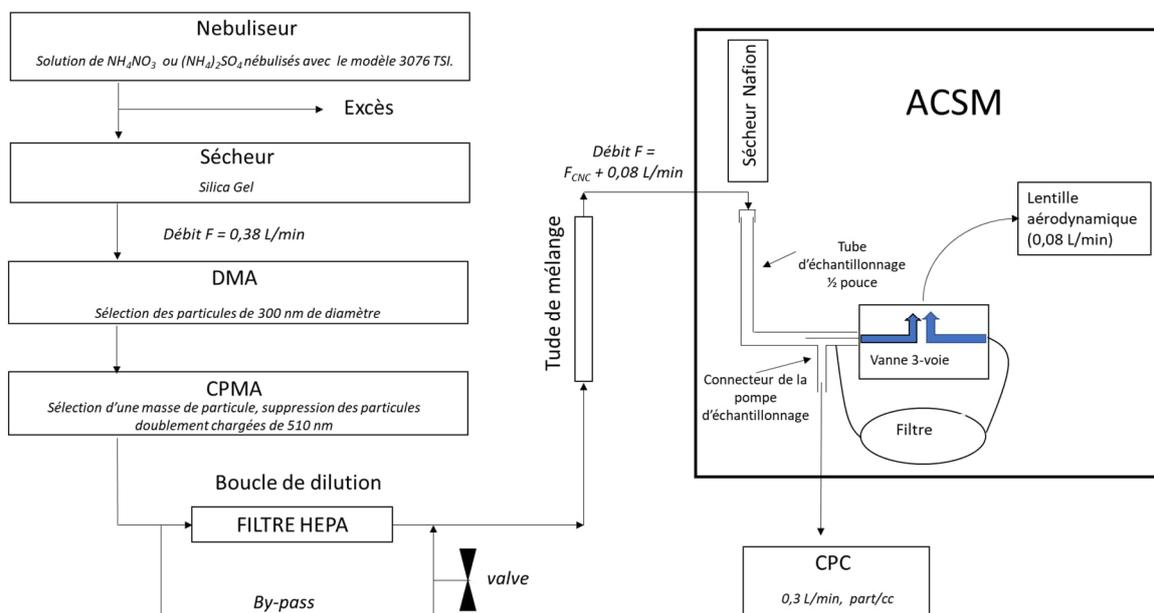


Figure 3 : Schéma du dispositif expérimental d'étalonnage des ACSMs

L'ajout d'un CPMA (Centrifugal Analyse Mass Spectrometer)⁷ à la suite du DMA permet de sélectionner les particules en fonction de leur masse (fg). Le principe de fonctionnement est reporté sur la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** Les particules chargées électriquement passent au travers d'un cylindre en rotation. Les particules sont alors soumises à deux forces, une centrifuge dépendant de la masse et pointée vers l'extérieur ainsi qu'une force électrique dépendant de la charge et dirigées vers l'axe de rotation.

L'utilisation de cet instrument permet de supprimer les particules doublement chargées de 510 nm de diamètre potentiellement générées par le dispositif.

⁵ [Rapport LCSQA 2021](#) : Cahier des charges pour l'étalonnage des ACSM, T.Amodeo

⁶ [Rapport LCSQA 2015](#) : Caractérisation du dispositif d'étalonnage de l'Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM), T.Amodeo, O.Favez

⁷ [Note technique LCSQA 2016](#) : Optimisation et caractérisation du dispositif d'étalonnage pour ACSM, T.Amodeo

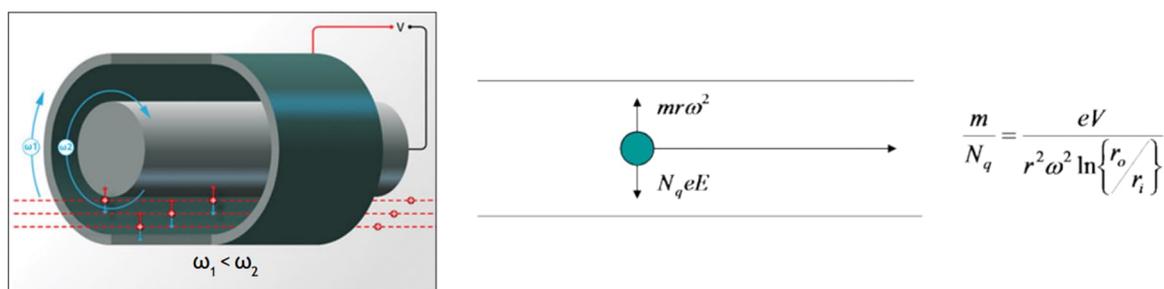


Figure 4 : : Principe de fonctionnement du CPMA.

3. METHODES ET OBJECTIFS

3.1 Déroulement de la campagne

La campagne d'étalonnage et de comparaison inter-laboratoires (CIL) présentée dans ce rapport a été réalisée entre le 25 mai et le 13 juin 2021. Elle a rassemblé dix Q-ACSM du dispositif CARA : huit Q-ACSM AASQA ainsi que deux Q-ACSM du LSCE-Ineris et de l'IMT Nord Europe (NE).

Du 25 au 28 Mai, les huit instruments des AASQA ont été réceptionnés puis installés par groupe de quatre, sur deux lignes de prélèvement chacune équipée d'un cyclone PM_{2,5}. Les Q-ACSMs du LSCE-Ineris et de l'IMT NE ont été installés sur des lignes individuelles équipées de cyclone PM_{2,5}. La période de la campagne était impactée par les mesures sanitaires liées à la Covid 19, par conséquent, contrairement à l'usage qui veut que les participants installent leur analyseur, l'ensemble des installations a été réalisé par le LCSQA-Ineris avec l'appui logistique du Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE). A la suite de leur mise en service, les instruments ont été configurés avec les paramètres d'étalonnages existants, déterminés lors de précédentes campagnes en station, et des premières mesures ont permis d'évaluer le bon état de fonctionnement de chaque instrument. Certaines opérations de maintenances ont été réalisées par le distributeur Addair qui a été mobilisé sur cette période.

Du 31 mai au 04 juin 2021, les instruments ont été étalonnés par le LCSQA-Ineris (IE et RIE) après vérification des critères QA/QC. Les problèmes potentiellement observés ont pu être signalés aux AASQA concernées ainsi qu'au distributeur.

Du 05 au 13 juin 2021, des mesures de l'air ambiant ont été réalisées par l'ensemble des ACSM. L'objectif était de comparer les performances de chaque instrument pour la mesure des cinq espèces chimiques majeures étalonnage et d'évaluer les incertitudes de mesure des ACSM.

La fin de la campagne a été marquée par deux coupures électriques (d'origine inconnue, mais potentiellement liée à un défaut de fonctionnement de la climatisation de la plateforme d'essai) survenues le 13 et le 16 juin. Les mesures ont été redémarrées pendant 24h du 14 au 15 juin. Cependant, étant donnée l'incertitude de l'état du réseau électrique, la campagne a été arrêtée à la suite de la deuxième coupure. Les instruments ont été redémarrés afin de vérifier leur état de bon fonctionnement et la validité des paramètres d'étalonnage. À la suite de cette vérification deux cartes électroniques ont été changées sur deux ACSM.

Le Tableau 2 reporte les différents événements de cette campagne.

Tableau 2 : Déroulement de la campagne

	25→28/05	31/05→04/06	05—12/06	13/06→17/06
1	Installation, démarrage & contrôles	Étalonnage	Mesure air Ambient	Coupures d'électricités Redémarrage, vérification des instruments, Fin de la campagne le 17/06
2	Installation, démarrage & contrôles	Étalonnage	Mesure air Ambient	
3	Nouveaux filaments le 31/05	Étalonnage	Mesure air Ambient	
4	Installation, démarrage & contrôles	Étalonnage	Mesure air Ambient	
5	Installation, démarrage & contrôles	Étalonnage	Mesure air Ambient	
6	Installation, démarrage & contrôles	Étalonnage	Mesure air Ambient	
7	Installation d'un nouveau PC le 03/06	Étalonnage	Mesure air Ambient	
8	Electrovanne en panne jusqu'au 08/05		Étalonnage & Mesure Air Ambient	
9	Installation, démarrage & contrôles	Étalonnage	Mesure air Ambient	
10	Mesure Air Ambient			

3.2 Méthode d'évaluation des performances

L'évaluation des performances des instruments a été réalisée selon une approche consensuelle, c'est-à-dire que les résultats de chaque participant ont été comparés à la moyenne des participants.

Ces comparaisons ont été effectuées (i) d'une part en exprimant les mesures de chaque participant en fonction de la moyenne des participants et ajustées par une relation linéaire du type $y=ax+b$ (la pente de la droite donnant accès à un biais de mesure en %), et (ii) d'autre part, en exprimant les résultats sous la forme d'un score Z qui permet de comparer les biais de mesure de chaque participant par rapport à un critère de performance.

Ce score Z est calculé de la façon suivante :

$$Z_i = \frac{x_i - x_{pt}}{\sigma_{pt}}$$

où σ_{pt} est l'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude, x_i est la concentration mesurée par le participant i et x_{pt} la valeur assignée.

Dans ce travail, la valeur assignée est la moyenne des participants et l'écart-type d'évaluation d'aptitude est l'écart-type calculé à partir des mesures des participants.

Selon la norme NF 13528 traitant des méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaison inter-laboratoires, un score Z compris entre 2 et -2 ($|Z| \leq 2$), traduit des mesures sont considérées comme satisfaisante en regard du critères choisis. Un participant dont le score Z est supérieur ou égal à 3,0 ou inférieur ou égal à -3,0 ($|Z_i| \geq 3$) donne lieu à un signal d'action et nécessite une action corrective. Un score Z compris entre 2 et 3 ou -2 et -3 ($2 < |Z| < 3$) donne lieu à un signal d'avertissement et une surveillance des résultats ou une action préventive sont nécessaires.

Selon cette même norme, les scores de performances doivent être évalués pour différents niveaux de concentrations. Ici, s'agissant de mesure de l'air ambiant qui varient dans le temps, le choix a été fait de calculer un score Z pour chaque point de mesure puis de présenter l'ensemble des scores Z obtenus sous la forme d'une boîte à moustache indiquant les plages de variations des scores Z pour chaque instrument.

4. ASSURANCE QUALITE ET CONTROLES QUALITE

4.1 Température du vaporiseur

Depuis 2019, selon les préconisations du constructeur, la tension appliquée au vaporiseur de chaque instrument doit être maintenue à sa valeur d'origine (i.e., « paramétrage d'usine ») afin d'assurer une température proche de 600°C. En effet, selon Aerodyne, la relation entre la tension paramétrée et la température effective du vaporiseur ne varie pas dans le temps. Ainsi une évolution de la mesure de la température du vaporiseur (souvent une diminution) résulte selon le constructeur d'une mesure erronée, liée à une connexion dégradée entre le thermocouple et le vaporiseur.

La relation d'étalonnage entre la tension et la température de chaque instrument est disponible dans le document XXX_XXX_performance_and_calibration.odp', dans le répertoire C:/ACSM/Settings.

Le Tableau 3 présente les tensions d'origine des instruments ainsi que les températures mesurées par les thermocouples pendant la CIL. Certains instruments ont vu la mesure de la température lue par le thermocouple chuter depuis leurs mises en service, pour d'autres ces mesures de température restent assez proches de 600°C. Au cours de la campagne 2021, seul l'ACSM n°6 a été installé avec une valeur de tension de vaporiseur différente de sa tension d'origine (i.e. 6,4 V au lieu de 5,8 V), telle qu'elle était paramétrée par l'AASQA sur site en amont de la campagne. L'instrument a été laissé dans cette configuration pendant la campagne de mesure. Cependant, pour cet ACSM, la température réelle devait

être supérieure à 600°C. Il convient de modifier cette tension, pour revenir à la valeur d'origine, pour les mesures post-campagne en AASQA et lors des étalonnages futurs.

Tableau 3 : Tensions d'origine des vaporiseurs ACSM

ACSM n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Tension d'origine (V)	6.1	6	5.1	5.2	6.6	5.8	5.2	5.4	6.7	5.5
Température mesurée correspondante lors de la CIL de 2021 (°C)	565	607	489	461	580	553	578	600	588	604

4.2 Mesure des débits

Les débits des ACSM ont été mesurés en connectant un débitmètre à l'entrée de l'ACSM. Ces débits ont été comparés à ceux obtenus à l'aide de la sonde de pression qui assure une mesure de débit en continu au niveau des lentilles aérodynamique. Les résultats sont reportés dans le Tableau 4.

Pour des ACSM équipés de lentille aérodynamique PM₁ la mesure de la pression se situe entre 1,2 et 1,4 Torr. Cette mesure est convertie en débit (L/min) à l'aide de coefficients d'étalonnage disponibles dans le document *XXX_XXX_performance_and_calibration.odp* et paramétrés dans le logiciel.

La comparaison entre la mesure du débit à l'entrée de l'ACSM celui mesuré au niveau de la lentille aérodynamique permet d'identifier d'une part des fuites potentielles située dans la ligne de l'ACSM et, d'autre part, que les paramètres d'étalonnage de la sonde de pression sont toujours corrects. Aucune différence notable n'a été détectée dans ce travail.

Tableau 4 : Débits d'échantillonnage de l'ACSM mesurés par débitmètre et comparés à ceux mesurés par la sonde de pression

ACSM n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Débit mesuré au débitmètre (L/min)	0,085	0,083	0,084	0,07	0,09	0,079	0,080	-	0,084	0,087
Débit mesurée par la sonde de pression de l'ACSM (L/min)	0,084	0,080	0,085	0,07	0,087	0,082	0,081	-	0,084	0,088

*L'ACSM n°8 était à l'arrêt lors des mesures de débit.

4.3 Test de fuite et blanc d'instrument

Afin d'identifier une fuite dans la ligne de prélèvement, un blanc d'instrument a été réalisé en plaçant un filtre total en tête de ligne, sur le toit de la station, pendant trois heures.

Le Tableau 5 reporte les valeurs des blancs. Ils correspondent à la somme des espèces chimiques non réfractaires mesurées par l'ACSM (NR-PM) sur cette période, sur des pas de temps d'environ 28 minutes. Le blanc est jugé valide si la mesure est inférieure à 0,5 µg/m³, selon les préconisations du guide méthodologique LCSQA.⁴ Ici, l'ensemble des valeurs des blancs sont inférieures à 0,5 µg/m³.

Tableau 5 : Valeur des blancs, concentration moyenne des sommes des 5 espèces.

ACSM n°	1	2	3	4	5	6	7	8*	9	10
NRPM1	-0,02	0.03	-0.02	0.00	-0.01	-0.02	0.00	-	0.00	-0.01

*L'ACSM n°8 était à l'arrêt lors des mesures du blanc.

Une mesure du bruit d'instrument a été estimée pour chaque espèce chimique en calculant, pour chaque instrument, l'écart-type des mesures sur la période du blanc puis en réalisant la moyenne des neuf valeurs ainsi mesurées. Les valeurs des incertitudes sont reportées dans le Tableau 6 et comparées à celles de la campagne de 2019. Des limites de détection (LD) de l'ACSM peuvent être estimées en les définissant comme étant égales à trois fois l'écart-type (3σ). Les écart-types mesurés dans cette campagne pour chaque espèce chimique sont cohérents avec ceux mesurés lors de la précédente campagne, deux ans auparavant.

Tableau 6 : Ecart-types moyens de chaque espèce mesurée pendant le blanc

	Espèce chimique ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	NO_3^-	OM	SO_4^{2-}	NH_4^+	Cl^-	NR-PM
8 Q-ACSM CIL 2019	Ecart-type σ	0,03	0,27	0,08	0,17	0,02	0,28
10 Q-ACSM CIL 2021	Ecart-type σ	0,02	0,2	0,07	0,19	0,02	0,16
	3σ	0,06	0,6	0,21	0,58	0,05	0,47

Les mesures des blancs de chaque instrument sont reportées sur la Figure 55.

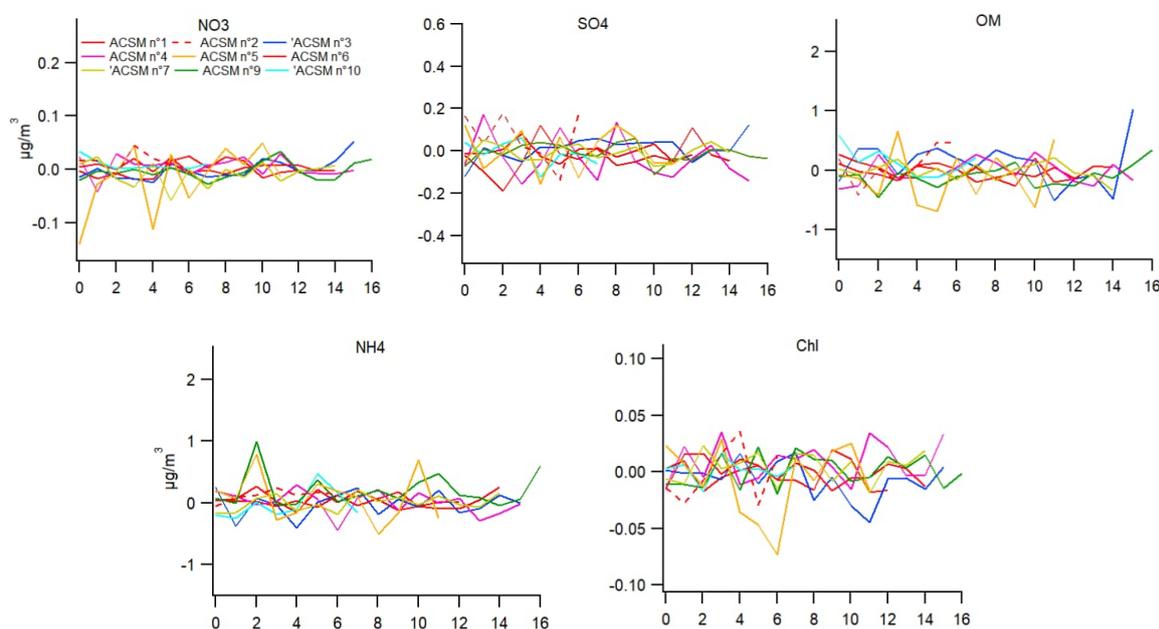


Figure 5 : Présentation des mesures des blancs pour chaque espèce chimique.

Le Tableau 7 présente la mesure du bruit de chaque instrument calculé comme l'écart-type de la période. Les valeurs de bruits de l'ACSM n°5 sont plus élevées que les autres instruments avec un écart-type supérieur à deux ou trois fois l'écart-type moyen reporté dans le Tableau 6. Ceci est en accord un bruit observé plus important sur cet instrument.

Tableau 7 : Mesure du bruit pour chaque ACSM (écart-type du blanc)

	NO ₃ ⁻	OM	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Cl ⁻
ACSM n°1	0.02	0.11	0.07	0.12	0.01
ACSM n°2	0.02	0.32	0.12	0.09	0.02
ACSM n°3	0.01	0.29	0.05	0.20	0.02
ACSM n°4	0.02	0.20	0.10	0.19	0.02
ACSM n°5	0.06	0.45	0.10	0.39	0.03
ACSM n°6	0.01	0.16	0.05	0.10	0.01
ACSM n°7	0.02	0.12	0.04	0.13	0.01
ACSM n°8	-	-	-	-	-
ACSM n°9	0.02	-0.01	0.04	0.27	0.01
ACSM n°10	0.00	0.16	0.06	0.25	0.01

4.4 Autres contrôles QA/QC

Les tensions appliquées au détecteur de chaque instrument (Heater Bias et tension SEM) ont également été paramétrées tel que préconisé dans le guide méthodologique LCSQA,⁴ à l'installation, avant les opérations d'étalonnage et à chaque fois que cela a été jugé nécessaire. Les étalonnages de l'axe m/z ont également été vérifiés pour chaque instrument avant le début des opérations d'étalonnage.

Certains instruments ont fait l'objet de maintenances spécifiques : les filaments de l'ACSM n°3 ont été changés après l'installation et un nouveau PC a été installé sur l'ACSM n°7.

Une panne est également survenue sur l'ACSM n°8, pour lequel les deux électrovannes ne se sont pas activées lors du démarrage de l'instrument. Une intervention d'Addair a dû être programmée pour résoudre cette panne en accord avec l'AASQA concernée.

Les étalonnages des IE, RIE NH₄ et RIE SO₄ ont ensuite été réalisés sur chaque instrument en suivant le protocole détaillé dans le cahier des charges pour l'étalonnage des ACSM.⁵ L'ensemble des résultats a été sauvegardé dans les PC d'acquisition des participants et les nouveaux paramètres d'étalonnages ont été enregistrés dans les logiciels d'acquisition. Ils sont reportés en Annexe 1 et comparés aux valeurs utilisées en station avant envoi de l'instrument pour la CIL.

4.5 Vérifications préalables des mesures de la station

Avant le début de campagne, les données de la station de mesure du SIRTA ont été validées. Les maintenances et contrôles QA/QC des différents analyseurs PM ont été réalisés et la somme des concentrations mesurées par l'ACSM et du Black Carbon (BC, mesuré par AE33) ont été comparées aux concentrations de PM₁. Les résultats sont reportés sur les figures ci-dessous. La Figure 6 présente l'évolution de la somme des concentrations mesurées par l'ACSM et l'AE33 du SIRTA entre le 17 avril et le 13 juin 2021, ainsi que les PM₁ mesurées par TEOM FDMS et FIDAS 200. La plage de temps sélectionnée regroupe deux mois de mesures dont la dernière quinzaine recouvre la campagne de comparaison inter-laboratoires.

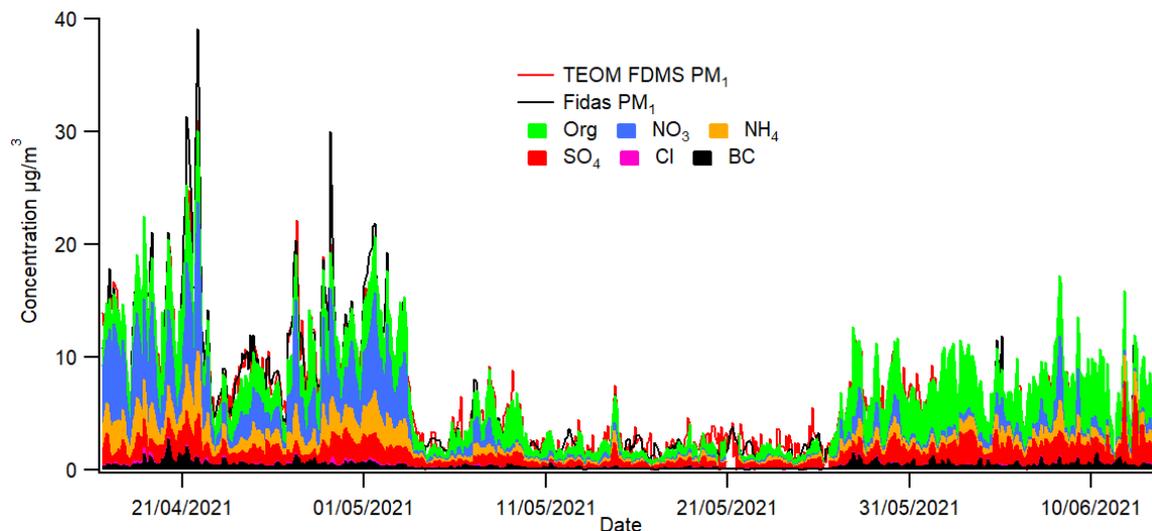


Figure 6 : Mesures ACSM et BC du SIRTA du 17/04/2021 au 13/06/2021. Comparaison aux mesures FIDAS PM1 et TEOM-FDMS PM1.

La Figure 7 présente les comparaisons entre ces mesures sous la forme de régression linéaire. La comparaison des PM₁ reconstituées à l'aide des mesures ACSM et AE33 avec le TEOM-FMDS PM₁ est très satisfaisante. La pente de la régression linéaire est de 0,98, ce qui montre une bonne équivalence entre les deux méthodes. La pente issue de la comparaison avec le FIDAS est un peu plus faible et provient notamment des points de plus fortes concentration rencontrés fin avril.

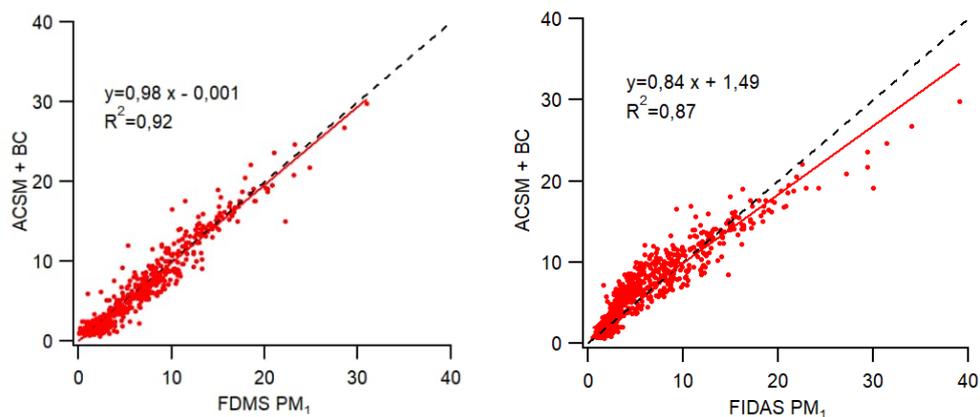


Figure 7 : Comparaison des PM1 reconstitués (ACSM + BC) avec les mesures TEOM FMDS PM1 et FIDAS PM1 entre le 17/04/2021 au 13/06/2021.

5. COMPARAISON DES MESURES DES ACSM AASQA REALISEES APRES ETALONNAGE

5.1 Présentation des mesures

La Figure 8 présente les mesures de chaque espèce chimique (OM, NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ et Cl^-), obtenues par chaque ACSM lors des mesures de l'air ambiant réalisées entre le 05 et le 13 juin après les opérations d'étalonnage. Les données sont présentées avec un pas de temps de 30 minutes. Le pas de temps usuel des ACSM est d'environ 28 minutes et les instruments ne sont pas synchronisés entre eux. Une procédure d'interpolation a donc été utilisée afin de fixer l'ensemble des instruments sur un même pas de temps de mesure de 30 minutes.

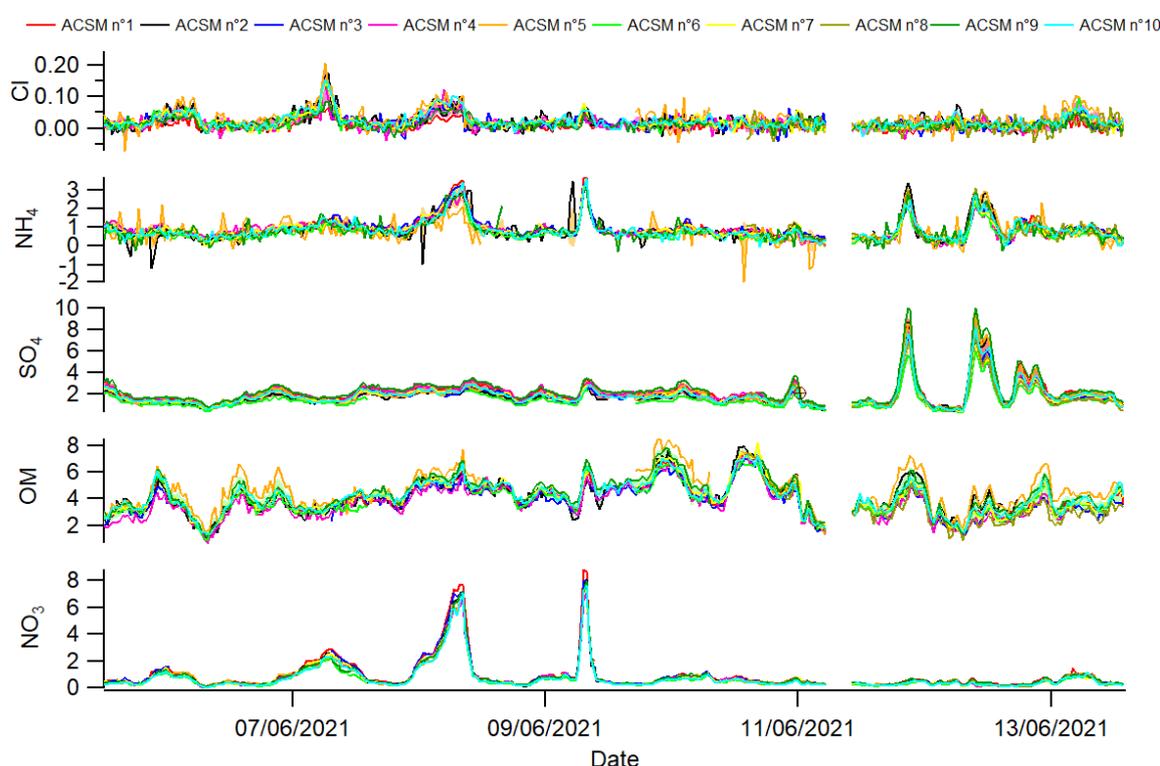


Figure 8 : Evolution temporelle des espèces chimiques mesurées par les dix ACSM entre les 05 et 13 juin 2021.

La période de mesure entre le 05 et le 13 juin 2021 est caractérisée par des niveaux de concentration relativement faibles avec des niveaux de PM_{10} inférieurs à $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$. La composition des particules est dominée par la matière organique avec une contribution de plus de 50 % en moyenne sur la période. Les concentrations de nitrate, sulfate et ammonium durant cette période sont très faibles en moyenne, cependant, des hausses de la concentration de nitrate d'ammonium les 08 et 09 juin et de sulfate d'ammonium les 11 et 12 juin, autour de 8 et $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivement, ont permis de comparer les mesures des ACSM sur des gammes de concentration plus étendues.

Sur l'ensemble de la période de mesure, la Figure 8 montre des mesures ACSM très bien corrélées et assez peu dispersées. L'observation des courbes d'ammonium montre de manière cohérente avec les mesures de bruit reportés dans le Tableau 7, un signal un peu plus bruité de l'ACSM n°5.

La

Figure 9 présente pour chaque espèce chimique, les évolutions temporelles des moyennes et des dispersions des mesures calculées à partir de l'ensemble des participants. La dispersion des données a été calculée pour chaque point comme l'écart-type (SD) des valeurs obtenues par chaque participant. Elle est représentée sur la

Figure 9 afin d'encadrer la moyenne avec un intervalle de deux écart-types (i.e. \pm SD)

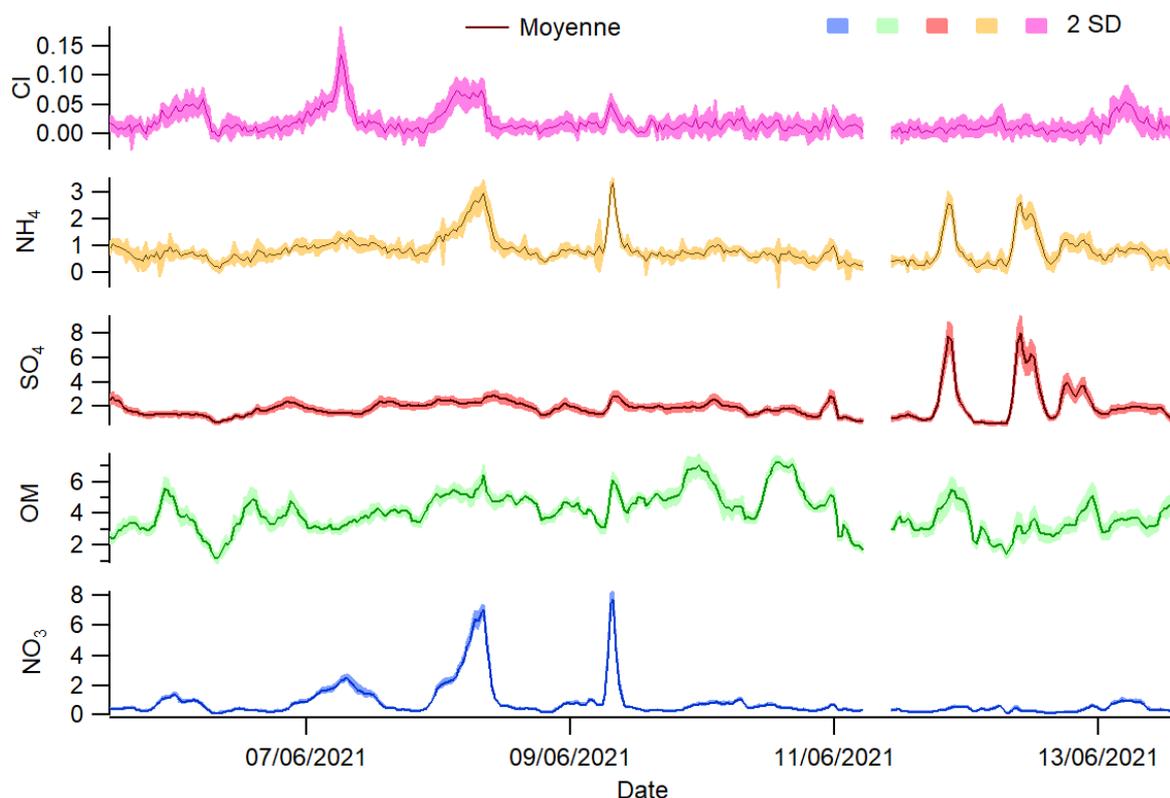


Figure 9 : Evolution temporelle des moyennes et de l'intervalle de 2 écart-types (\pm SD) calculées à partir des 10 ACSM participants pour chaque espèce chimique, entre les 05 et 13 juin 2021.

Les écarts-types (SD) mesurés pour chaque espèce chimique et pour chaque point de mesure, présentés sur la

Figure 9 en fonction du temps, sont reportés sur les figures ci-après en fonction de la concentration moyenne. La Figure 10 présente les écart-types en concentration massique ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) et la Figure 11 en valeur relatives (%). Les courbes de l'écart-type exprimées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ont été ajustées avec une régression linéaire de type $y=ax+b$. Les coefficients de régression linéaires a et b ont été utilisés pour reporter sur la Figure 11 des ajustements du type $y=(ax+b)/x$.

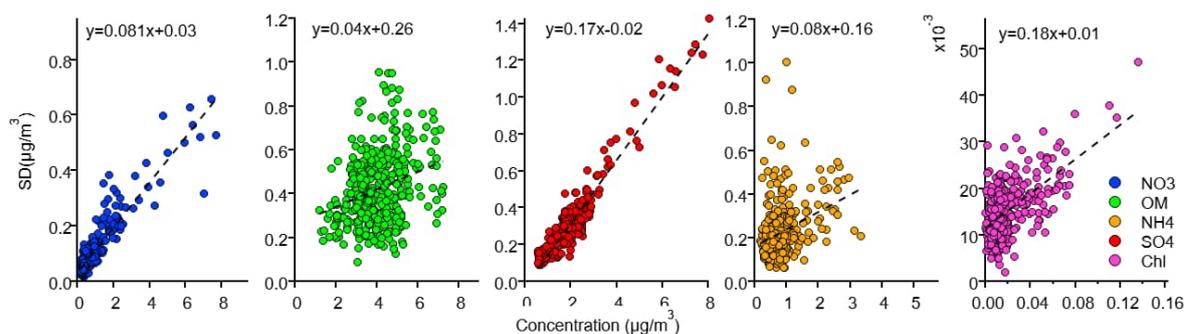


Figure 10 : Evolution de l'écart-type (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) des mesures de l'ensemble des instruments entre le 05 et le 13 juin 2021 en fonction des niveaux de concentration.

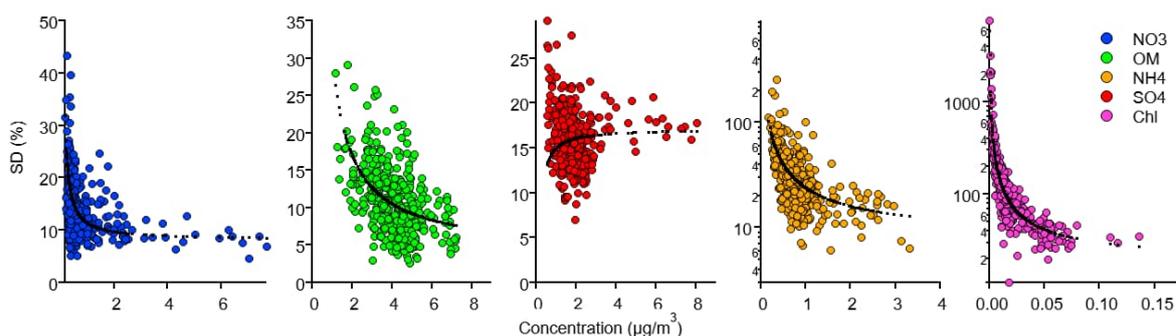


Figure 11 : Evolution de l'écart-type (SD) relatif (en %) des mesures de l'ensemble des instruments entre le 05 et le 13 juin 2021 en fonction des niveaux de concentration.

Des incertitudes-types ont été calculées pour chaque espèce chimique à l'aide des coefficients de la droite de régression linéaire. Elles sont reportées dans le tableau 8.

Tableau 8 : Calcul des incertitudes-types de chaque espèce chimique calculées à partir des mesures des dix participants, en utilisant la régression linéaire pour les valeurs de concentrations hautes mesurées.

Espèces chimiques	NO_3^-	OM	NH_4^+	SO_4^{2-}	Cl^-
Incertitude calculée à partir de la régression linéaire ($y=ax+b$) pour les valeurs de concentrations \gg LD	9%	8%	13%	17%	30%

Exprimée en %, l'incertitude des ACSM évolue en fonction de la concentration selon une loi de type $1/x$. Cette évolution est assez nette pour NO_3^- , OM, NH_4^+ et Cl^- , sur la Figure 11. Avec cette approche, les incertitudes convergent vers 9, 8, 13, 17 et 30% respectivement pour NO_3^- , OM, NH_4^+ , SO_4^{2-} et Cl^- pour les concentrations les plus élevées rencontrées pendant cette campagne, en bon accord avec les observations précédentes.^{8,9}

5.2 Comparaison par rapport à la moyenne des instruments

La Figure 12 présente les concentrations de nitrate mesurées par chaque ACSM participant en fonction de la moyenne des instruments et ajustées à l'aide d'une relation linéaire $y=ax+b$. Ce travail a été effectué pour chaque espèce chimique, les résultats sont reportés

⁸ [Rapport LCSQA 2018](#) : Campagne d'étalonnage des ACSM : application d'une nouvelle méthode d'étalonnage et comparaison des mesures, T.Amodeo

⁹ Crenn et al. , ACTRIS ACSM intercomparaison, Atmos. Meas. Tech., 8, 5063–5087, 2015

dans le Tableau 9 : Résultats des comparaisons entre les ACSM participants et la moyenne des instruments : valeur des ajustements linéaires $y=ax+b$. Tableau 9. Les graphes des autres espèces chimiques sont présentés en annexe n°2.

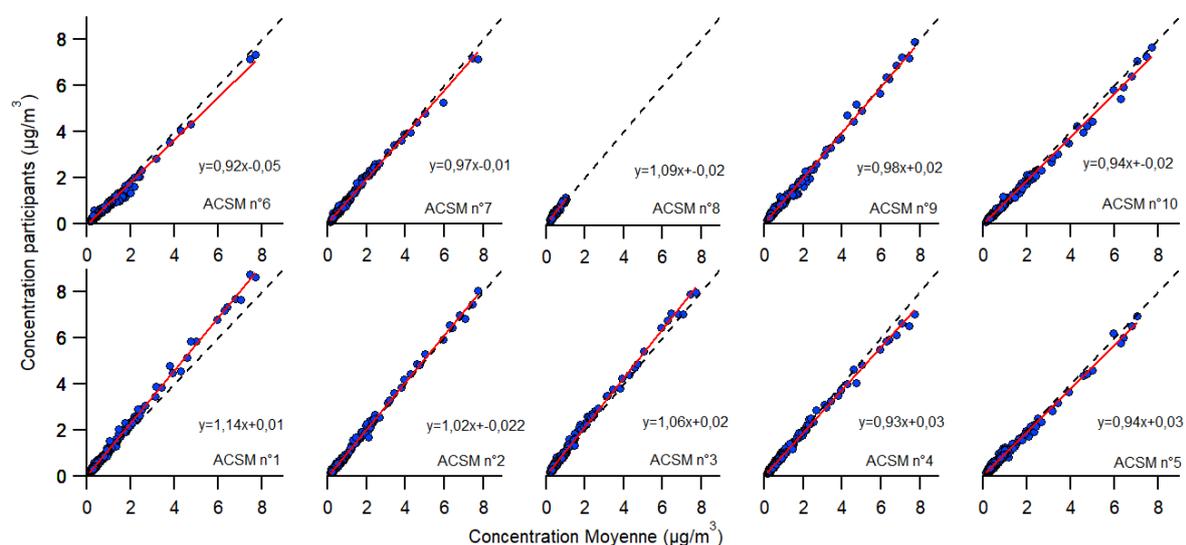


Figure 12 : Concentration de nitrate de chaque ACSM participant par rapport à la moyenne des instruments. Les lignes noires pointillées représentent la droite $y=x$.

Tableau 9 : Résultats des comparaisons entre les ACSM participants et la moyenne des instruments : valeur des ajustements linéaires $y=ax+b$.

ACSM n°		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
NO ₃ ⁻	a	1.14	1.02	1.06	0.93	0.94	0.92	0.97	1.09	0.98	0.94
	b	0.01	-0.02	0.02	0.03	0.03	-0.05	0.01	-0.02	0.03	-0.02
	R ²	0.998	0.998	0.998	0.997	0.995	0.994	0.997	0.971	0.997	0.997
OM	a	0.99	1.00	0.94	1.00	1.10	0.92	1.04	1.00	1.09	0.97
	b	-0.03	0.03	-0.09	-0.36	0.32	0.13	-0.10	-0.47	-0.05	0.21
	R ²	0.990	0.955	0.974	0.970	0.941	0.981	0.987	0.949	0.987	0.984
SO ₄ ²⁻	a	1.17	1.13	0.91	0.91	1.14	0.73	0.85	0.87	1.28	1.00
	b	-0.08	-0.37	0.04	0.32	-0.20	0.03	0.19	0.05	-0.09	-0.04
	R ²	0.995	0.980	0.992	0.973	0.985	0.992	0.990	0.990	0.996	0.993
NH ₄ ⁺	a	1.13	1.12	1.06	0.89	0.91	0.85	0.96	1.04	0.98	0.99
	b	-0.04	-0.10	0.03	0.11	0.00	-0.02	0.06	0.04	0.01	-0.01
	R ²	0.975	0.877	0.950	0.926	0.730	0.950	0.952	0.938	0.902	0.945
Cl ⁻	a	0.53	1.23	0.94	0.91	1.40	1.04	1.10	0.89	0.68	1.18
	b	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	R ²	0.707	0.833	0.700	0.776	0.814	0.861	0.886	0.416	0.767	0.904

L'expression des mesures de nitrate en fonction de la moyenne des instruments sur la Figure 12 montre une excellente corrélation des mesures pour cette espèce chimique avec des valeurs de R² comprises entre 0,97 et 0,99. Les coefficients directeurs des pentes

permettent d'apprécier de manière quantitative les biais de chaque ACSM par rapport à la moyenne. Les pentes de la mesure du nitrate sont comprises respectivement entre 0,92 et 1,14.

Les résultats relatifs à la mesure de la matière organique sont assez similaires avec des coefficients de corrélation R^2 compris entre 0,94 et 0,99 et des pentes entre 0,94 et 1,1. Les pentes du sulfate présentent de plus grands écarts car compris entre 0,73 et 1,28 mais avec de très bons coefficients de corrélation. Les pentes de l'ammonium sont plus resserrées entre 0,89 et 1,13 mais avec des coefficients de corrélation plus faibles. Ceci s'explique en partie par le fait que les concentrations mesurées sont souvent proches des limites de détection (dont 25% sont inférieures à $LD=0,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Enfin les résultats du chlore sont beaucoup plus variables que pour les autres espèces avec des pentes comprises entre 0,5 et 1,4 et des coefficients de corrélation R^2 compris entre 0,4 et 0,9. Pour cette espèce, 80 % des mesures sont inférieures à la LD.

5.3 Score Z

Des scores Z ont été calculés à partir des mesures de l'air ambiant obtenues entre le 05 et le 13 juin. Il est courant de présenter des scores Z calculés à partir de concentrations moyennes obtenues sur différents paliers de concentration. Ici, s'agissant de mesure de l'air ambiant dont les concentrations varient rapidement dans le temps, il est difficile de réaliser des moyennes sur des paliers de concentrations relativement stables. Le choix a été fait de ne pas présenter un score Z moyen pour toute la période mais d'évaluer le score Z pour chaque point de mesure puis de présenter l'ensemble des scores Z obtenus sous la forme d'une boîte à moustaches indiquant les plages de variations des scores Z pour chaque instrument. Cette méthode a pour avantage de présenter la variabilité des mesures au pas de temps usuel, c'est-à-dire environ 30 minutes.

A titre d'exemple, la Figure 13 présente la méthode utilisée pour l'obtention de la boîte à moustache pour la concentration de matière organique de l'ACSM n°1.

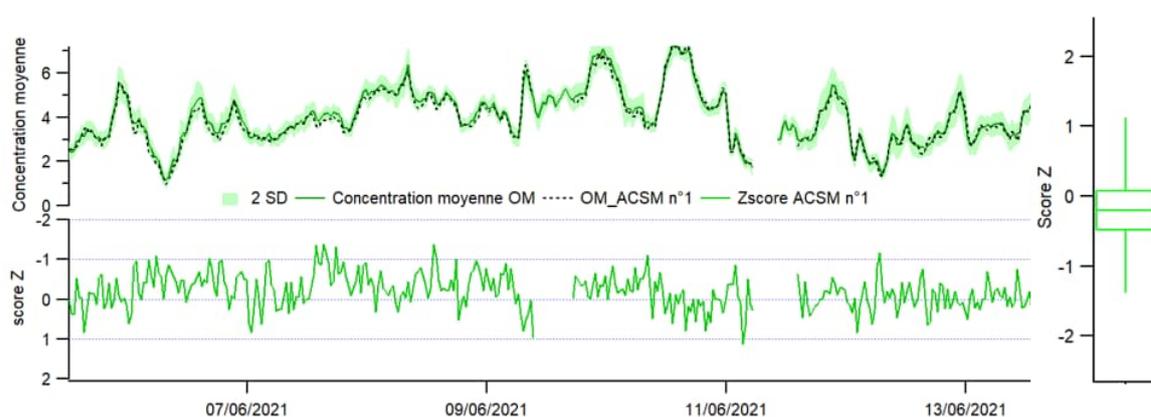


Figure 13 : Score Z en fonction du temps (en bas), concentration de matière organique en fonction du temps pour la moyenne des participants et l'ACSM n°1 (en haut). Distribution des valeurs de score Z sous forme de boîte à moustache (Min, Max, percentile 25%, percentile 75% et Médiane) (à droite)

L'ensemble des scores Z ainsi obtenus est présenté sur la Figure 14 pour chaque ACSM participant et pour chaque espèce chimique.

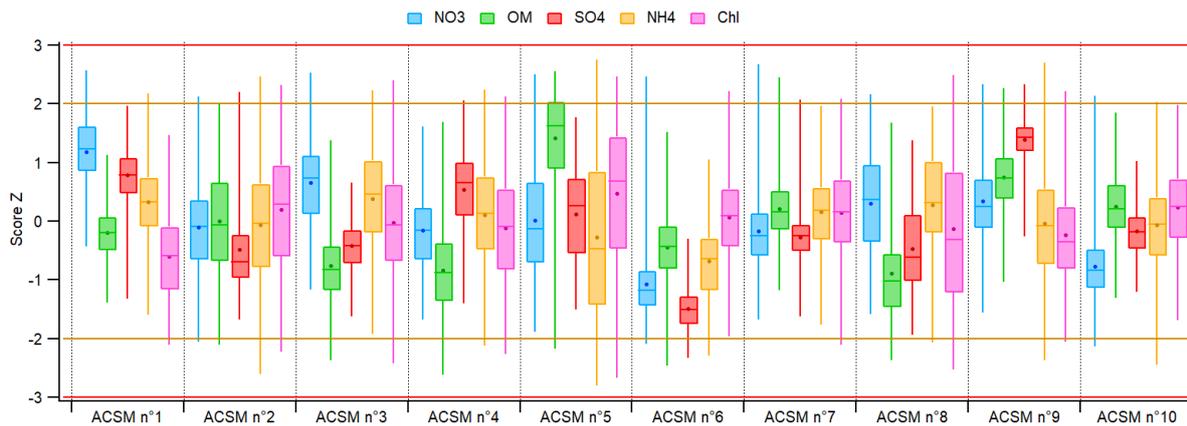


Figure 14 : Distribution des scores Z calculés à partir des mesures 30 minutes, pour chaque participant et chaque espèce chimique, sur la période du 05 au 13 juin 2021. Représentation sous forme de boîtes à moustaches (min, max, percentile 25%, percentile 75%, médiane et moyenne (points))

Les moyennes des scores Z sont reportées dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Moyenne des scores Z mesurés entre le 5 et le 13 juin pour l'ensemble des ACSM participants

ACSM n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
NO ₃	<u>1.19</u>	-0.10	0.66	-0.16	0.01	<u>-1.08</u>	-0.17	0.30	0.34	-0.78
OM	-0.20	0.00	-0.76	-0.84	<u>1.41</u>	-0.44	0.21	<u>-0.89</u>	0.75	0.25
SO ₄	0.78	-0.49	-0.42	0.54	0.12	<u>-1.50</u>	-0.27	-0.47	<u>1.38</u>	-0.18
NH ₄	0.33	-0.06	<u>0.37</u>	0.11	-0.27	<u>-0.68</u>	0.16	0.28	-0.05	-0.07
Chl	<u>-0.60</u>	0.19	-0.02	-0.12	<u>0.47</u>	0.07	0.14	-0.13	-0.24	0.23

Pour toutes les espèces, l'ensemble des scores Z moyens sont largement compris entre 2 et -2 avec des extrema de 1,38 et -1,50 mesurés pour le sulfate. Ceci indique que les biais de mesure de chaque instrument sont satisfaisants vis-à-vis de la dispersion des mesures de l'ensemble des instruments. En observant les distributions des scores Z pour chaque point de mesure sur la Figure 14, il apparaît que pour l'ensemble des instruments, les percentiles 25% et 75% (soit 50% des points de mesures) des scores Z sont compris entre -2 et 2, de plus aucun extremum n'est égal ou ne dépasse le critère -3 ou 3.

Les scores Z moyens du **nitrate** sont compris entre 1,19 pour l'ACSM n°1 et -1,08 pour l'ACSM n°6, ceci est assez cohérent avec l'évolution des pentes des régressions linéaires présentées sur la Figure 12 entre 1,14 et 0,92 pour les mêmes instruments.

Il est intéressant de constater que les scores Z de la **matière organique** sont assez décorrélés des scores Z du nitrate et varient d'un instrument à l'autre. Pour rappel, la matière organique ne fait pas l'objet d'un étalonnage du RIE ; il serait donc attendu que sa variation d'un instrument à l'autre se comporte comme celle du nitrate.

Par exemple, l'ACSM n°1 possède la mesure de nitrate la plus importante avec un score Z de 1,19, laissant présager d'une valeur d'IE trop faible. Pourtant, les concentrations de matière organique sont très proches de la moyenne avec un score Z égal à 0,20. De manière inverse, l'ACSM n°8 présente une mesure du nitrate très proche de la moyenne avec un score Z égal à 0,30 mais le score Z le plus faible pour la matière organique, soit -0,89.

Les observations sont assez similaires pour les mesures de **sulfate**, cependant cette espèce chimique a fait l'objet d'un étalonnage du RIE. Cette variation peut donc théoriquement être attribuée en partie à l'erreur d'étalonnage.

Les mesures d'**ammonium** sont assez rapprochées sur le graphique de la Figure 14 avec des valeurs moyennes comprises entre 0,37 et -0,68 pour les ACSM n°3 et n°6 respectivement, mais une répartition des valeurs plus étendue. Ceci est cohérent avec les résultats du Tableau 9 montrant des pentes de régression proches de 1 et dans le même temps des données assez dispersées avec des coefficients de corrélation assez faibles induit par les faibles concentrations mesurées. Le constat est similaire pour le chlore.

De manière générale, l'analyse des scores Z ne montre pas de tendance particulière d'un instrument à surestimer ou sous-estimer l'ensemble des espèces excepté pour l'ACSM n°6. Celui-ci semble être le seul à présenter une sous-estimation systématique sur l'ensemble des espèces chimiques (excepté le chlore).

5.4 Répartition des espèces chimiques

Cette section présente une comparaison de la répartition des espèces chimiques mesurées par chaque ACSM participant. Le choix a été fait de présenter ici la répartition moyenne des concentrations sur quatre périodes pour lesquelles la répartition des espèces est différente. Les périodes ont été sélectionnées pour être représentatives de différents cas de figure où les proportions de nitrate, de sulfate ou de matière organique sont différentes. Les périodes ont également été sélectionnées de telle sorte que chaque instrument présente 100% de taux de recouvrement. Les périodes sélectionnées sont présentées sur la Figure 15.

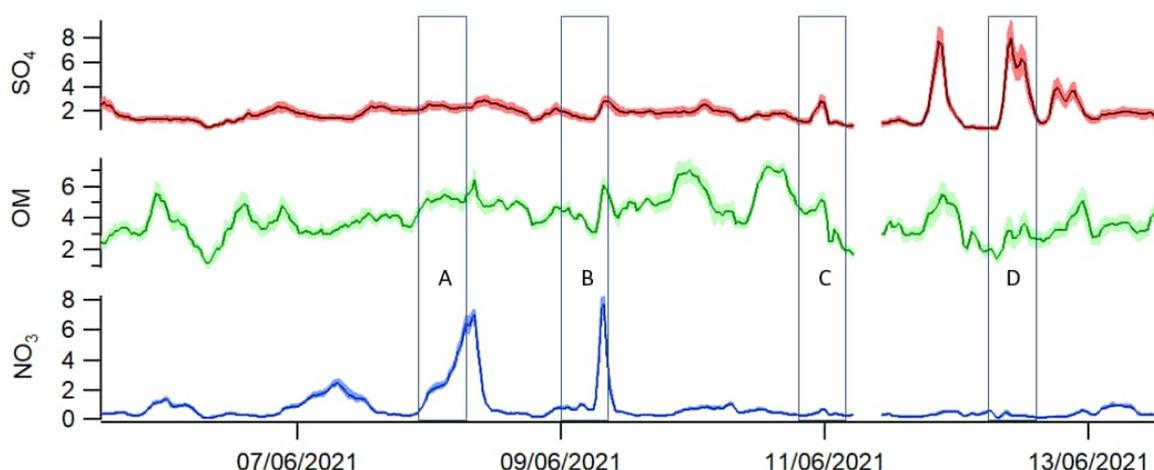


Figure 15 : Périodes utilisées pour le calcul de la répartition des espèces.

La Figure 16 présente les répartitions des espèces chimiques pour chaque ACSM et pour chacune des périodes de mesure A, B C et D présentées sur la Figure 15.

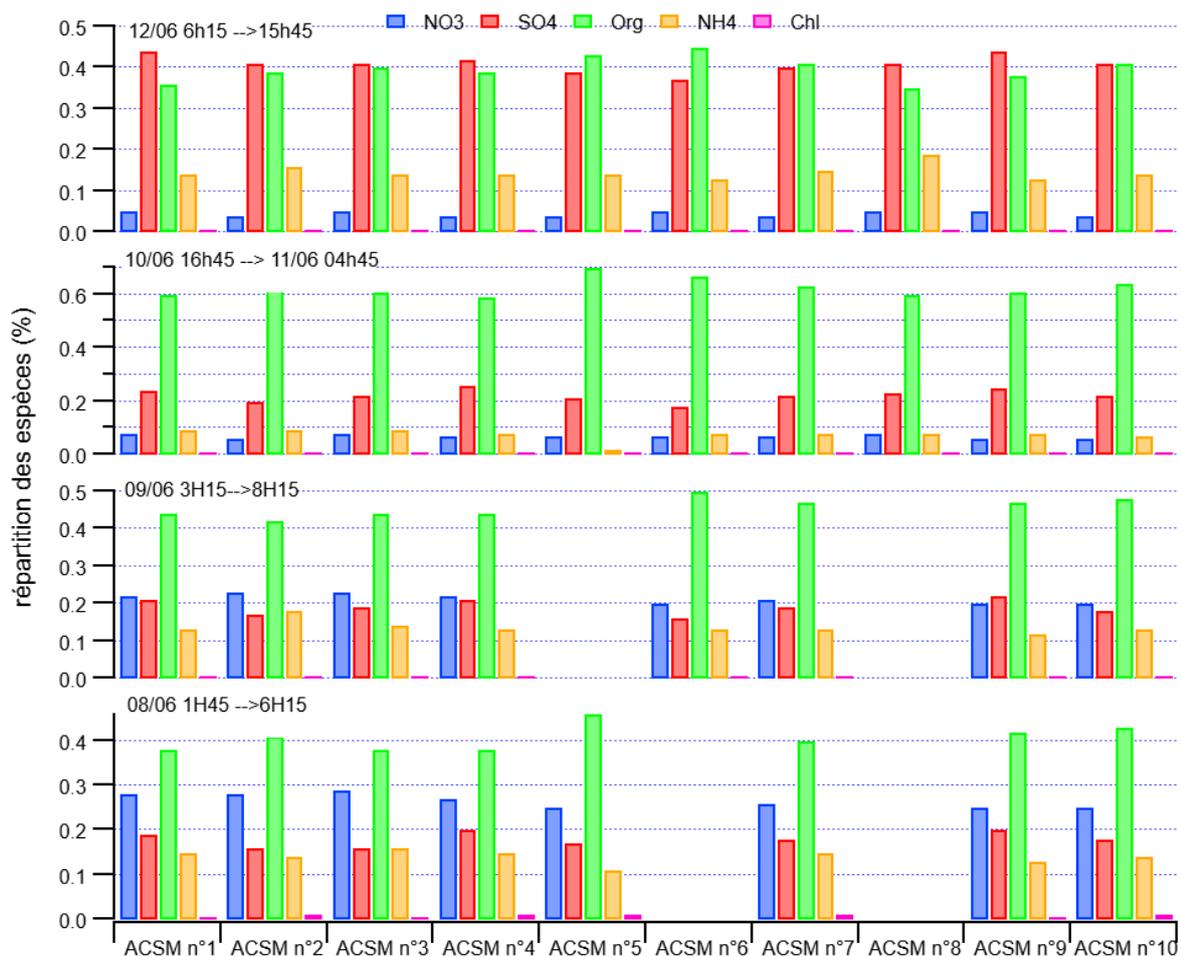


Figure 16 : Répartition des espèces chimiques mesurées par chaque instrument, en %, moyennée sur quatre périodes (représentés sur la Figure 15).

Le Tableau 11 : Répartition moyenne des espèces mesurées par l'ensemble des instruments, sur quatre périodes sélectionnées entre le 05 et le 13 juin 2022. Valeur moyenne, maximale, minimale et 2 écart-type (2σ). Tableau 11 reporte les valeurs moyennes des taux de répartition des 10 instruments pour chaque période A, B, C et D, ainsi que les valeurs minimales, maximales et les incertitudes correspondantes. Les incertitudes élargies ont été calculées comme deux fois l'écart-type (2σ) et représentent la plage de variation des taux de répartition autour de la moyenne calculée à partir de l'ensemble des participants.

Les périodes A et B présentent les proportions de nitrate les plus fortes, obtenues sur la période de mesure, avec des taux respectifs de $26,7\pm 3,4\%$ et de $21,5\pm 2,5\%$. Sur ces périodes, la matière organique reste majoritaire avec des proportions de $40,7\pm 5,9\%$ et $45,9\pm 5,5\%$. La période C est caractérisée par une large majorité de matière organique avec une proportion de $62,9\pm 6,9\%$. La période D est caractérisée par une forte proportion de sulfate évaluée à $41,0\pm 4,6\%$.

Pour chaque période de mesure considérée, la mesure de la répartition des espèces varie peu d'un instrument à l'autre puisque les plages de variations les plus importantes sont observées pour la matière organique avec des variations entre 5,5 et 6,9 points de pourcentage pour des niveaux de contribution entre 45 et 60%. Les plus faibles sont

calculées pour le nitrate avec des plages de variations entre 1 et 3,4 points de pourcentage pour des niveaux de contributions entre 4 et 25%. Le chlore présente en réalité les variations les plus faibles mais les niveaux de concentrations sont très bas et souvent inférieurs aux limites de détection, ce qui rend la discussion difficile.

Tableau 11 : Répartition moyenne des espèces mesurées par l'ensemble des instruments, sur quatre périodes sélectionnées entre le 05 et le 13 juin 2022. Valeur moyenne, maximale, minimale et 2 écart-type (2 σ).

Périodes	A : du 08/06 1h45 au 6h15					B : du 09/06 3h15 au 8h15				
Espèces	NO ₃	SO ₄	OM	NH ₄	Cl	NO ₃	SO ₄	OM	NH ₄	Cl
Min	24.7%	16.0%	37.8%	10.9%	0.2%	19.9%	16.1%	42.1%	11.5%	0.1%
Max	29.1%	20.1%	46.5%	16.4%	0.7%	23.3%	21.6%	50.3%	17.8%	0.4%
Moyenne	26.7%	18.0%	40.7%	14.2%	0.5%	21.5%	19.0%	45.9%	13.4%	0.2%
2 σ	3.4	3.2	5.9	3.3	0.3	2.5	4.0	5.5	3.7	0.2
Périodes	C : du 10/06 16h45 au 11/06 04h45					D : du 12/06 6h15 au 15h45				
Min	6.3%	18.0%	59.2%	2.4%	0.1%	3.8%	36.5%	35.4%	13.2%	0.1%
Max	8.1%	25.6%	69.7%	9.5%	0.3%	5.5%	44.2%	45.4%	18.8%	0.2%
Moyenne	7.1%	22.1%	62.9%	7.7%	0.2%	4.5%	41.0%	39.8%	14.6%	0.1%
2 σ	1.3	4.4	6.9	4.0	0.1	1.0	4.6	6.1	3.3	0.1

5.5 Artefacts m/z 44 et m/z 30

Les résultats des différentes comparaisons inter-laboratoires sur les ACSM menées dans le cadre d'ACTRIS (infrastructure de recherche européenne distribuée, en support des recherches sur le climat et la qualité de l'air (<https://www.actris.eu>) ont permis d'illustrer que le signal de la masse 44 (m/z 44) était, parmi les signaux contribuant le plus au signal global de la matière organique, celui montrant le plus de variabilité d'un instrument à l'autre.¹⁰

Cette variabilité du signal m/z 44 serait principalement liée à un artefact de mesure qui consiste en une libération de dioxyde de carbone (CO₂) durant le processus de mesure de sels inorganiques contenant du nitrate.¹¹ Selon cette hypothèse, l'existence de matière carbonée réfractaire sur le vaporiseur affecterait les processus de désorption et de décomposition du nitrate ainsi que les réactions chimiques à la surface du vaporiseur. Ces réactions pourraient générer du CO₂ à partir du carbone déposé sur le vaporiseur et de l'oxygène contenu dans les produits de décomposition du nitrate d'ammonium. Ainsi, le signal m/z 44 est augmenté et, de manière erronée, attribué à la mesure de matière organique.

Cet artefact peut être détecté par le biais de l'existence d'un signal de matière organique durant les étalonnages des ACSM au nitrate d'ammonium. L'impact de cet artefact sur la mesure de la matière organique ainsi que sa correction font aujourd'hui l'objet de travaux

¹⁰ Freney, E. et al. The second ACTRIS inter-comparison (2016) for Aerosol Chemical Speciation Monitors (ACSM): Calibration protocols and instrument performance evaluations. *Aerosol Science and Technology*. 2019, Vol.53, n°7, 830-842.

¹¹ Pieber, S. et al. 2016., Inorganic salt interference on CO₂+ in aerodyne AMS and ACSM organic aerosol composition studies. *Environ. Sci. Technol.* 50 (19):10494–503.

de recherche. Dans ce rapport, l'artefact a été quantifié grâce au rapport $m/z44 / NO_3$. L'objectif ici est de pouvoir suivre l'évolution de ce paramètre dans le temps.

Les rapports $m/z 44 / NO_3$ des ACSM participants sont reportés sur la Figure 17. Durant les travaux de la CIL ACTRIS 2016, ce rapport a été évalué sur quinze instruments entre 0,02 et 0,25.

En comparaison, la valeur du rapport évolue ici entre 0,02 et 0,12.

Il est également à noter qu'aucune corrélation évidente n'a pu être établie dans ce travail entre les valeurs de ce paramètre et les résultats des performances présentés dans ce rapport.

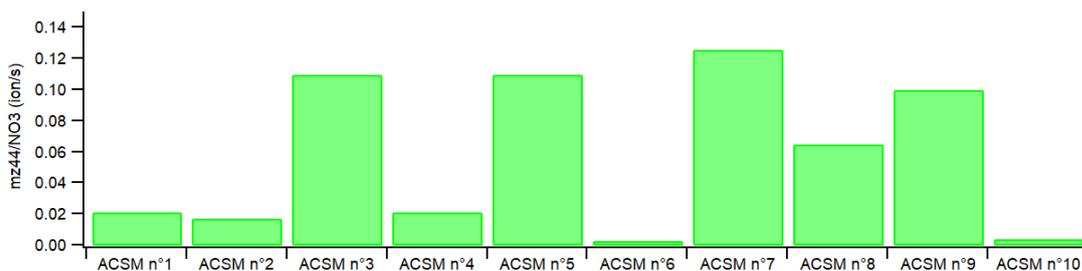


Figure 17 : Rapport $m/z44 / NO_3$ pour chaque ACSM participant

Les travaux de la CIL ACTRIS 2016,⁵ ont également permis d'identifier un artefact qui consiste en l'apparition d'un signal à la masse $m/z30$ lors des étalonnages au sulfate d'ammonium. Pendant l'étalonnage de l'ACSM au sulfate d'ammonium, les signaux sont enregistrés aux masses $m/z = 15 (NH^+)$, $16 (NH_2^+)$, $17 (NH_3^+)$ pour le signal d'ammonium et $m/z = 48 (SO^+)$, $64 (SO_2^+)$, $80 (SO_3^+)$, $81 (HSO_3^+)$, $98 (H_2SO_4^+)$, pour le signal de sulfate. Or, un signal inattendu est parfois observé sur certains instruments à la masse $m/z 30$.

La résolution des spectromètres de masse utilisés au sein des ACSM n'est pas suffisante pour identifier la nature exacte de ce signal. En effet, il pourrait correspondre à la «production» de NO^+ mais également à celle de matière organique (ex : $C_2H_6^+$ ou CH_2O^+) au cours de l'étalonnage. En attendant plus d'explication sur ce processus et sur son impact éventuel sur la mesure, ce type d'artefact peut être quantifié comme le rapport de la masse $m/z 30$ au signal brut de sulfate. L'objectif ici est de pouvoir suivre son évolution dans le temps.

Les rapports $m/z30 / SO_4^{2-}$ des ACSM participants sont reportés sur la Figure 18. Durant les travaux de la CIL ACTRIS 2016, ce rapport a été évalué sur quinze instruments entre 0,010 et 0,173. En comparaison, la valeur dans ce rapport évolue entre 0,002 et 0,110. De manière similaire aux résultats de la CIL ACTRIS, les rapports les plus forts sont corrélés avec des RIE SO_4^{2-} faibles. Cependant, aucune corrélation évidente n'a été établie avec les performances.

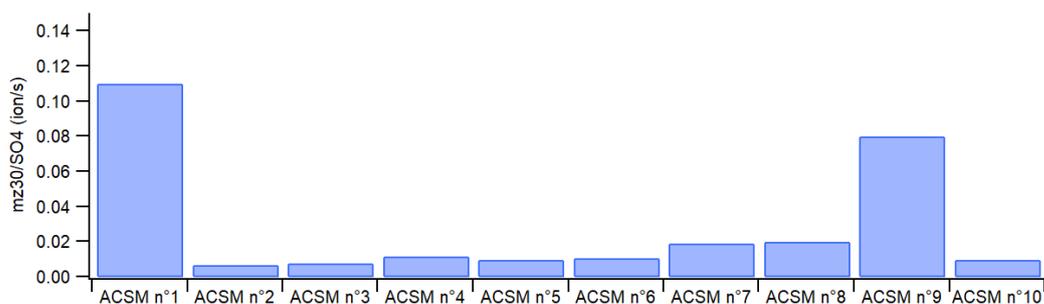


Figure 18 : Rapport $m/z30 / SO_4^{2-}$ pour chaque ACSM participant

6. CONCLUSIONS

Ce rapport synthétise les résultats de la campagne d'étalonnage et de comparaison des Q-ACSM (Quadrupole Aerosol Chemical Speciation Monitor) organisée par le Laboratoire central de la surveillance de la qualité de l'air (LCSQA) pour les associations agréées de surveillance de la qualité de l'air (AASQA) qui s'est déroulée entre le 25 mai et le 13 juin 2021 à l'ACMCC (Aerosol Chemical Monitor Calibration Center). Elle a rassemblé dix Q-ACSM du programme CARA, dont huit Q-ACSM mis à disposition par les AASQA, un par le LSCE-Ineris et un par l'IMT Nord Europe.

Cette campagne a rassemblé quasiment l'ensemble des ACSM présent sur le territoire national afin de procéder à leur étalonnage annuel, de comparer leurs performances de mesure et d'évaluer les incertitudes de mesure de la méthode. Une telle campagne permet également de réaliser des maintenances conjointes et des mises à jour groupées, mais aussi de valider le bon état de fonctionnement de l'instrument ou au contraire de détecter des problèmes. Elle permet enfin l'amélioration des procédures d'étalonnage et une meilleure compréhension des processus physique à l'œuvre dans la chaîne de mesure via l'évaluation d'artefacts de mesure par exemple. Sans l'application des règles sanitaire liées à la Covid 19, cette campagne aurait permis l'évaluation des bonnes pratiques des laboratoires.

Les performances des ACSM ont été évaluées sous la forme de score Z. Les résultats des participants ont été utilisés pour calculer la valeur de référence et le critère de performance. Les résultats sont très satisfaisants puisque l'ensemble des scores Z moyen sont compris entre -2 et 2 et des incertitudes de mesures ont été évaluées 9 % pour NO_3^- , 8% pour OM, 13% pour NH_4^+ , 17% pour SO_4^{2-} et 30% pour Cl^- .

7. LISTE DES ANNEXES

Annexes	Titres
Annexe 1	Valeurs des paramètres d'étalonnage (IE, RIE) avant et après la campagne de comparaison interlaboratoires
Annexe 2	Graphiques des résultats des participants en fonction de la moyenne pour la matière organique, le sulfate, l'ammonium et le chlore

ANNEXE 1 : VALEURS DES PARAMETRES D'ETALONNAGE (IE, RIE) AVANT ET APRES LA CAMPAGNE DE COMPARAISON INTERLABORATOIRES

Tableau 12 : Valeurs des paramètres d'étalonnage avant et après la campagne de comparaison inter-laboratoire.

ACSM n°		1	2	3*	4	5	6	7**	8	9***	10
Avant	IE (10 ⁻¹¹)	4,49	7,33	3,90	2,74	3,61	5,51	3,86	3,02	x	3,86
	RIE NH4	5,51	4,37	4,63	5,54	2,44	4,83	4,74	5,28	x	4,41
	RIE SO4	0,58	1,14	0,54	0,43	0,59	0,69	0,56	0,48	x	0,54
	AB _{ref} (10 ⁻⁹)	1,02	1,12	1,01	0,95	0,98	1,03	1,06	0,98	x	1,01
Après	IE (10 ⁻¹¹)	4,48	5,5	3,45	2,54	3,59	4,45	5,61	3,26	5,32	3,86
	RIE NH4	4,8	5,6	5,03	5,9	4,28	4,9	4,82	5,4	4,05	4,41
	RIE SO4	0,32	0,8	0,5	0,49	0,91	0,57	0,76	0,6	0,46	0,54
	AB _{ref} (10 ⁻⁹)	0,99	1,0	1,1	0,95	1,01	1,00	1,03	9,98	1,04	1,01

* Changement des filaments avant étalonnage

**Nouveau détecteur

***Non communiqués

ANNEXE 2 : GRAPHIQUES DES RESULTATS DES PARTICIPANTS EN FONCTION DE LA MOYENNE POUR LA MATIERE ORGANIQUE, LE SULFATE, L'AMMONIUM ET LE CHLORE

Les figures 19 à 22 présentent les concentrations de matière organique, de sulfate, d'ammonium et de chlore mesurées par chaque ACSM participant en fonction de la moyenne des instruments. Elles sont ajustées à l'aide d'une relation linéaire $y=ax+b$. Ces graphes complètent les résultats présentés dans la section 5.2. Les coefficients des régressions linéaires sont présentés dans le Tableau 9.

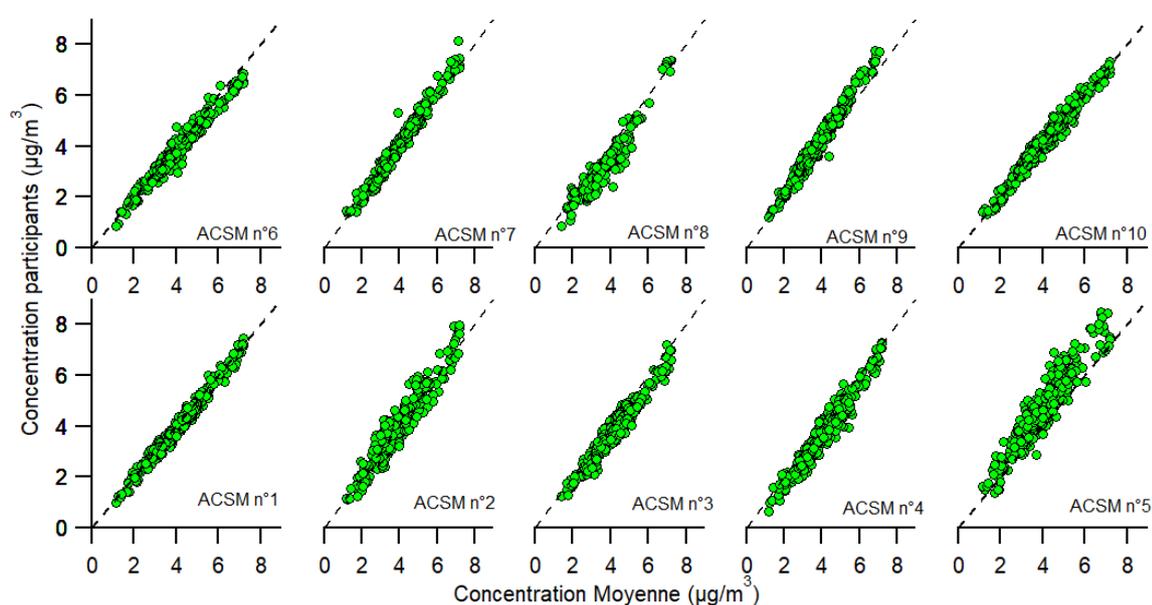


Figure 19 : Concentration de matière organique de chaque ACSM participant par rapport à la moyenne des instruments. Les lignes noires pointillées représentent la droite $y=x$.

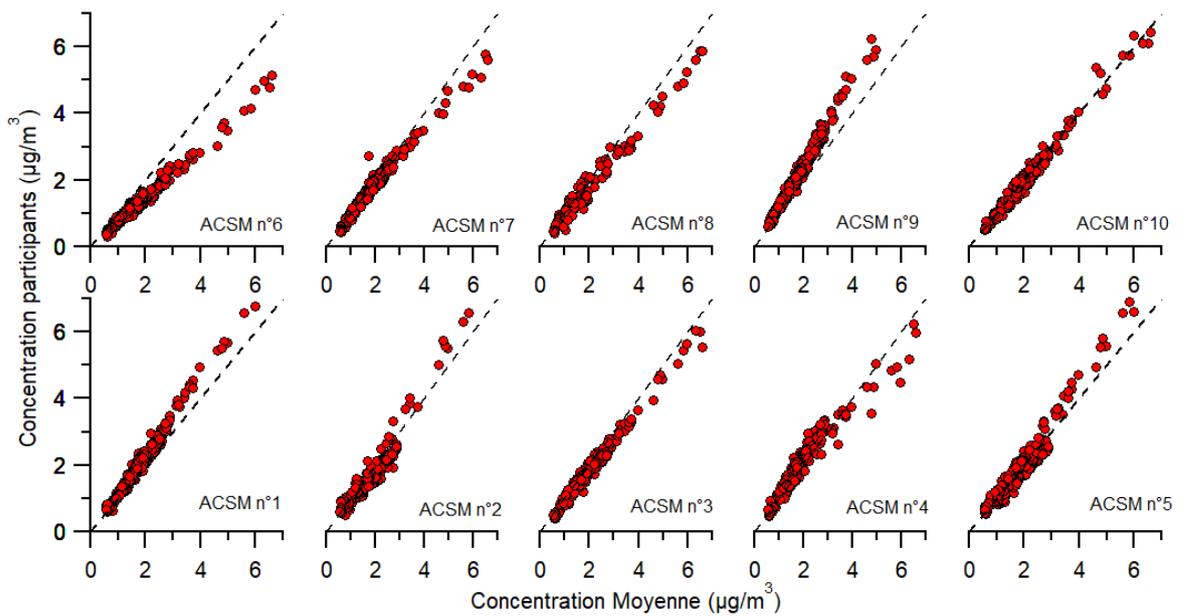


Figure 20 : Concentration de sulfate de chaque ACSM participant par rapport à la moyenne des instruments. Les lignes noires pointillées représentent la droite $y=x$.

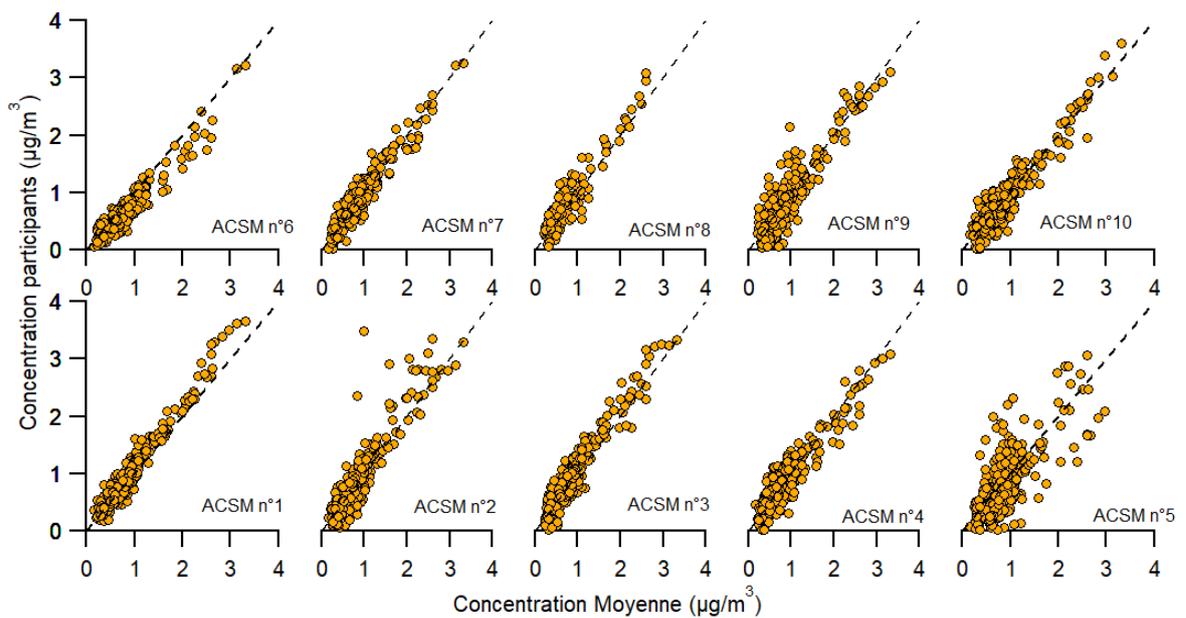


Figure 21 Concentration d'ammonium de chaque ACSM participant par rapport à la moyenne des instruments. Les lignes noires pointillées représentent la droite $y=x$.

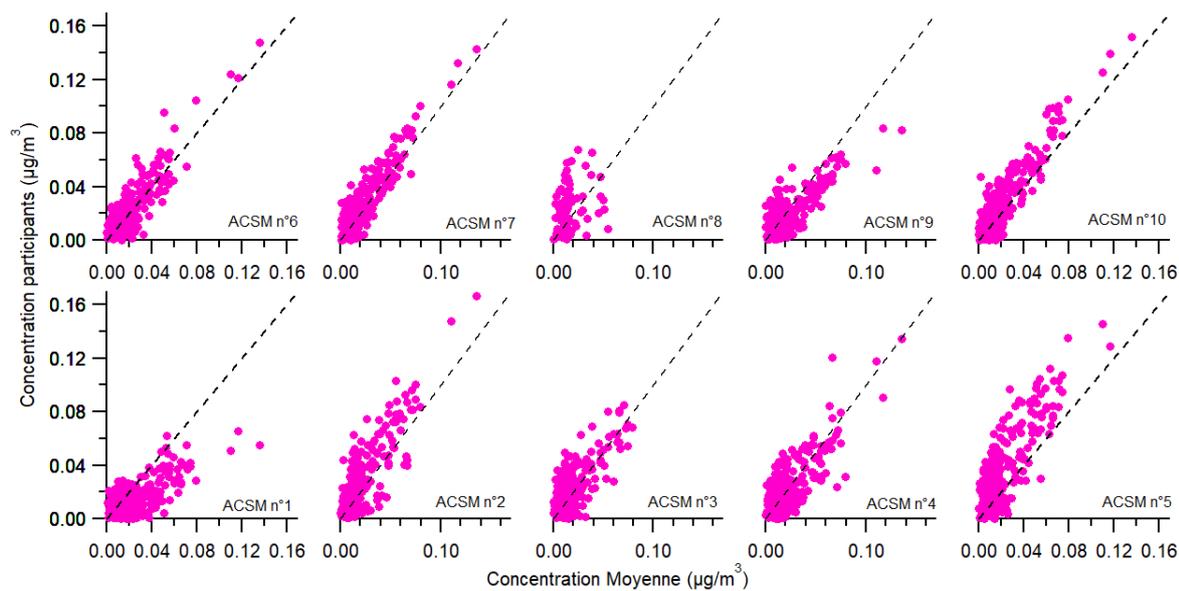


Figure 22 Concentration de chlore de chaque ACSM participant par rapport à la moyenne des instruments. Les lignes noires pointillées représentent la droite $y=x$.



direction et secrétariat du LCSQA

INERIS - parc technologique Alata - BP 2 - F60550 Verneuil-en-Halatte
tél. 03 44 55 69 16 - www.lcsqa.org