LCSQA

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

Comparaison métrologique d'analyseurs de polluants gazeux atmosphériques - Application aux analyseurs d'ammoniac

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
Liberté
Égalité
Fraternité

INERIS
maîtriser le risque
pour un développement durable

LABORATOIRE NATIONAL DE MÉTROLOGIE ET D'ESSAIS
LNE

IMT Nord Europe
École Mines-Télécom
IMT-Université de Lille

"L'expertise au service de la qualité de l'air"

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

COMPARAISON METROLOGIQUE D'ANALYSEURS DE POLLUANTS GAZEUX ATMOSPHERIQUES

APPLICATION AUX ANALYSEURS D'AMMONIAC
RAPPORT D'ESSAIS

Emmanuel Tison

IMT Nord Europe

Mai 2022

Vérifié par Sabine CRUNAIRE (IMT NE), le 17 mai 2022

Approuvé par Nadine LOCOGE (IMT NE), le 15 juillet 2022

Autres personnes ayant participé à l'étude : François Hanne, Pamela Harb (IMT Nord Europe)

MINISTÈRE
DE LA TRANSITION
ÉCOLOGIQUE
ET DE LA COHÉSION
DES TERRITOIRES
Liberté
Égalité
Fraternité

LE LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE 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 **7**

ABSTRACT **9**

1. INTRODUCTION **10**

2. LES COMPARAISONS METROLOGIQUE D'ANALYSEURS (CMA) **11**

2.1 Contexte général 11

2.2 La CMA NH_3 11

3. LES PARTICIPANTS ET LE MATERIEL UTILISE **12**

4. CHRONOLOGIE DE L'EXERCICE **13**

5. CONFIDENTIALITE DES RESULTATS **14**

6. MATERIELS MIS EN ŒUVRE **14**

6.1 Matériels des participants 14

6.2 Matériels mis en œuvre pour la CMA 14

6.3 Test d'homogénéité de la ligne de prélèvement 17

7. CONDITIONS AMBIANTES **18**

8. RESULTATS **19**

8.1 Droites d'étalonnage 19

8.2 Limite de détection 20

8.3 Temps de réponse 21

8.4 Evaluation de la justesse des niveaux mesurés 23

8.5 Mesures réalisées sur matrice air ambiant 27

8.6 Répétabilité de mesure 30

9. CONCLUSION ET PERSPECTIVES **31**

RESUME

La détermination sélective des polluants atmosphériques dans les phases gazeuse et particulaire apparaît comme d'un grand intérêt pour la compréhension et l'interprétation de la chimie de l'atmosphère et des modes de transfert des polluants.

Parmi les polluants gazeux azotés, l'ammoniac NH_3 est le troisième composé le plus abondant dans l'atmosphère après le diazote N_2 et le monoxyde d'azote NO. Par ailleurs, l'ion ammonium NH_4^+ (associé aux sulfates SO_4^{2-}, nitrates NO_3^- ou chlorures Cl^-), présent en quantité non négligeable dans les dépôts atmosphériques mais aussi dans la fraction particulaire, est issu principalement de la transformation de l'ammoniac NH_3. Ces dépôts d'espèces azotées sous forme de retombées sèches ou humides (précipitations) présentent outre l'impact sanitaire, un rôle important dans les processus d'eutrophisation et d'acidification des sols et donc un impact sur les écosystèmes.

Une des difficultés du suivi de l'évolution à long terme des niveaux de ce polluant réside dans la connaissance partielle des sources d'ammoniac liées essentiellement aux activités agricoles (élevage, culture). L'ammoniac est le plus mal connu des polluants cités dans la Directive NEC-2 (EU-2016/2284) et les cadastres d'émission restent peu précis, ce qui rend la surveillance globale et systématique techniquement difficile.

Il apparait donc important de développer une approche métrologique pour la mesure de l'ammoniac afin de mieux appréhender ce polluant gazeux. Cela permettra de définir l'exactitude des instruments de mesure utilisés et le niveau de confiance à accorder aux résultats de mesure ; lequel se quantifie par l'incertitude de mesure.

Un étalon d'ammoniac dans l'air basé sur la méthode de génération dynamique par perméation en phase gazeuse sur une gamme de fractions molaires allant de 1 à 400 nmol/mol (1 à 400 ppb) a été développé et permet le raccordement et l'étalonnage dans les laboratoires du LCSQA-LNE, des analyseurs automatiques, avec des incertitudes élargies relatives inférieures à 2 % (k=2). Néanmoins, ce raccordement ne peut être délocalisé jusqu'à la station de mesure et l'article 16 de l'arrêté du 16 avril 2021 relatif au dispositif national de surveillance de la qualité de l'air ambiant requiert des AASQA la participation aux comparaisons inter laboratoires (CIL) préconisées par le LCSQA. Or à ce jour, ces essais de comparaison n'existent que pour les polluants réglementés.

Six AASQA, deux laboratoires de recherche et le LCSQA (représenté par IMT Nord Europe) ont participé aux premiers exercices de comparaison dédiés à la mesure spécifique d'ammoniac avec deux objectifs principaux : (i) valider la faisabilité technique de la génération d'un mélange gazeux d'ammoniac dans une ligne spécifique ; (ii) évaluer le biais potentiel en comparant des analyseurs automatiques d'ammoniac utilisant différents principes de mesure.

La ligne de prélèvement des gaz a montré son applicabilité pour la génération de concentrations stables et répétables en ammoniac sur une gamme allant jusqu'à 50 ppb et avec des durées de stabilisation, autant sur gaz de zéro qu'en point d'échelle inférieures à 5 minutes.

Les résultats ont montré une bonne cohérence des mesures pour la majorité des instruments testés et aussi bien sur une matrice synthétique générée avec de l'ammoniac dilué dans de l'air sec que sur les mesures réalisées directement en air ambiant (écarts relatifs systématiques à la médiane jusqu'à plus de 25%). Par ailleurs, certaines technologies semblent plus à même de suivre les variations de la dynamique temporelle des concentrations et d'atteindre des limites de détection inférieures à 0,50 ppb avec des répétabilités de mesure meilleures que 1%.

ABSTRACT

The selective determination of atmospheric pollutants in the gaseous and particulate phases appears to be of great interest for the understanding and interpretation of the atmospheric chemistry and the transfer of pollutants.

Ammonia (NH_3) is the third most abundant nitrogen compound in the atmosphere after dinitrogen N_2 and nitric oxide NO. Furthermore, ammonium ions NH_4^+ (in association with SO_4^{2-}, NO_3^- or Cl^-), are present in significant quantities in atmospheric deposition but also in the particular fraction and come mainly from the transformation of NH_3. These dry or wet deposition have, in addition to the health impact, an important role in eutrophication or soil acidification.

One of the difficulties in monitoring the long-term evolution of pollution levels is due to the lack of knowledge of the sources of ammonia essentially linked to agricultural activities (livestock, soil cultivation).

Ammonia is the most poorly known of the pollutants cited in the NEC-2 Directive (EU-2016/2284) and the emission registers remain imprecise, which makes global and systematic monitoring technically difficult.

It therefore seems important to develop a metrological approach for measuring ammonia in order to better understand this gaseous pollutant. This will define the accuracy of the measuring instruments used and the level of confidence to be given to the measurement results; which is quantified by the measurement uncertainty.

A standard for ammonia in air based on the dynamic generation method by gas phase permeation over a wide range of mole fractions from 1 to 400 nmol/mol (1 to 400 ppb) with relative expanded uncertainties of less than 2% (k=2) has been developed by LNE in France for automatic analyzers. Nevertheless, this control cannot be done in measuring station. In addition, the article 16 of the decree of April 16, 2021 relating to the national ambient air quality monitoring system requires for monitoring networks to participate to intercomparisons exercces. However, to date, these exercices only exist for regulated pollutants.

Six French air quality monitoring networks, two research laboratories and the French reference laboratory (represented by IMT Nord Europe) took part in a first intercomparison exercise for ammonia with two main objectives: (i) validate the technical feasibility of generating a gaseous mixture of ammonia in a specific line; (ii) assess potential bias by comparing automatic ammonia analyzers using different measurement principles.

The gas sampling line has shown its applicability for the generation of stable and repeatable ammonia concentrations over a range of up to 50 ppb and with stabilization times, both on zero gas and at scale points below 5 minutes.

The results showed good consistency of the measurements for the majority of the instruments tested on both synthetic matrix generated with ammonia diluted in dry air and on the measurements carried out in ambient air (systematic relative deviations from the median up to more than 25%). Furthermore, some technologies seem better able to follow variations in the temporal dynamics of concentrations and to achieve detection limits of less than 0.50 ppb with measurement repeatabilities better than 1%.

1. INTRODUCTION

Au niveau national, le Laboratoire Central de surveillance de la qualité de l'air (LCSQA) a pour objectif d'assurer la traçabilité et la qualité des mesures en raccordant les mesures effectuées dans les stations de mesure à des étalons de référence par le biais d'une chaîne ininterrompue de comparaisons appelée "chaîne d'étalonnage".

Le dispositif national de surveillance de la qualité de l'air français est pourvu depuis de nombreuses année de cette chaîne nationale d'étalonnage qui garantit la cohérence des mesures de qualité de l'air sur le long terme pour les principaux polluants atmosphériques gazeux mesurés en automatique dans les stations de meure : monoxyde d'azote, dioxyde d'azote, dioxyde de soufre, monoxyde de carbone, ozone, benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes.

Cependant à l'heure actuelle, la chaine nationale d'étalonnage des appareils de mesure n'est pas complétement adaptée pour d'autres polluants gazeux que les polluants susmentionnés. C'est le cas notamment pour les polluants émergents comme l'ammoniac (NH_3) ou le sulfure d'hydrogène (H_2S) et ce bien que des mesures soient effectuées en routine sur un nombre conséquent de sites de mesures en France. Ceci remet donc en cause la qualité et la crédibilité des valeurs de concentrations mesurées dans l'air ambiant pour ces polluants ainsi que la comparabilité spatio-temporelle des données.

L'étude de faisabilité menée en 2020[1] sur l'adaptabilité de la ligne de prélèvement haut débit utilisée jusqu'à présent pour les polluants gazeux réglementés a permis de vérifier la possibilité d'atteindre des niveaux de concentration en NH_3 compatibles avec les niveaux classiquement mesurés en air ambiant sous influence (gamme de concentrations 10-70 ppb) avec et des débits suffisants pour l'organisation de CIL (entre 5 et 15 L/min). Les résultats ont montré que les temps de réponse en phase de montée et en phase de descente étaient importants (jusqu'à 122 minutes) mais qu'une fois la stabilisation atteinte, l'homogénéité du mélange dans la ligne était satisfaisante (écart maximal entre les deux points de piquage les plus éloignés de 1,3 ppb). Après avoir procédé au remplacement de la ligne en verre par une ligne en acier inoxydable traitée par un revêtement SilcoNert2000® pour améliorer notamment les temps de réponse, le LCSQA-IMT Nord Europe a proposé au dispositif national de surveillance de la qualité de l'air l'organisation d'une première comparaison métrologique d'analyseurs (CMA) dédiée à la mesure spécifique de l'ammoniac. Deux objectifs principaux ont été poursuivis :

- Valider les modalités d'organisation d'essais de comparaison d'analyseurs automatiques utilisés en France pour la mesure « on-line » de ce polluant et éventuellement identifier les leviers d'actions à mettre en place pour pérenniser ces essais et les mettre en œuvre pour d'autres polluants gazeux émergents ;
- Estimer le biais potentiel sur la mesure de l'ammoniac en matrice sèche et dans l'air ambiant en comparant les résultats obtenus par les différents analyseurs participant à l'exercice.

[1] Note technique « Polluants émergents : faisabilité de la réalisation de CIL en laboratoire pour les polluants émergents - Focus sur l'ammoniac (NH_3) » (LCSQA – juin 20), 21 p.

Cette CMA a donc été proposée à toutes les AASQA mais aussi à plusieurs laboratoires de recherche nationaux équipés d'au moins un analyseur automatique de NH_3, tous fabricants confondus. Il est à noter que par « analyseur automatique » on entend ici des systèmes de mesure autonome, à lecture directe et fonctionnant par prélèvement d'un échantillon d'air à un débit maximum de 2 L/min.

Compte tenu du nombre important de candidats intéressés et du nombre limité de connexions simultanées à la ligne de 8 mètres de longueur, les essais ont été réalisés sur deux semaines distinctes du 22 au 26 novembre et du 29 novembre au 3 décembre 2021. Un total de 9 participants dont 6 AASQA, deux laboratoires de recherche et un membre du LCSQA ont participé finalement, pour un total de 12 analyseurs différents. Les manifestations d'intérêt qui ne se sont pas concrétisées étaient soit pour des raisons d'indisponibilité du matériel sur la période concernée soit pour des raisons techniques (pannes, débit de prélèvement trop important, etc.).

2. Les Comparaisons Metrologique d'Analyseurs (CMA)

2.1 Contexte général

Une Comparaison Métrologique d'Analyseurs, comparable à une comparaison interlaboratoires est un exercice d'aptitude mettant en comparaison plusieurs instruments de mesure du même mesurande et s'inscrivant dans la démarche qualité des laboratoires.

Les comparaisons interlaboratoires correspondent aussi à un besoin en matière de :

- évaluation des performances analytiques des laboratoires sur un même échantillon homogène ;
- identification des problèmes au sein d'un laboratoire et éventuellement le lancement d'actions d'amélioration ;
- comparaison de méthodes ;
- amélioration de la confiance (en interne pour le laboratoire mais aussi en externe vis à vis de ses clients) ;
- détection des différences entre laboratoire ;
- validation des incertitudes de mesure.

La nécessité d'une confiance permanente dans la performance des laboratoires est non seulement essentielle pour les laboratoires et leurs clients, mais également pour les autres parties prenantes, comme les organismes d'accréditation des laboratoires.

2.2 La CMA NH_3

L'organisateur de cette CMA est le Laboratoire de Métrologie des Polluants Atmosphériques (LMPA) du LCSQA-IMT Nord Europe.

La CMA NH_3 a été réalisée sur deux semaines distinctes entre le 22 novembre et le 3 décembre 2021, dans les locaux du **C**entre d'**E**nseignement, de **R**echerche et d'**I**nnovation **E**nergie **E**nvironnement (CERI – EE) de l'IMT Nord Europe, site de Douai.

Le but pour le participant a consisté à mesurer (avec ses propres moyens) différentes concentrations d'ammoniac générées à l'aide d'une source spécifique (dispositif de génération par perméation et dilution sur gaz sec par régulation de débit massique) et distribuées à l'aide d'une ligne d'échantillonnage adaptée aux CIL et élaborée par le LCSQA-IMT Nord Europe[2]. La notion de « *gaz sec* » correspond à une valeur en Humidité Relative inférieure ou égale à 10 % (mesure faite par l'organisateur) à température ambiante.

Une mesure en air ambiant a aussi été réalisée.

Les profils temporels sur 4 jours de mesure continue ont été tracés pour chacun des appareils en calculant la moyenne glissante sur 1 minute de mesure.

Le point zéro consiste en une mesure **sur air de zéro provenant d'une bouteille d'air type ALPHAGAZ2** (pureté 99,9999 % vol. abs).

Le déroulement de la CMA a été répartie en 4 phases de mesure et est détaillée dans le paragraphe 4.

3. LES PARTICIPANTS ET LE MATERIEL UTILISE

Six AASQA, deux laboratoires de recherche et le LCSQA (représenté par IMT Nord Europe) ont participé à l'exercice de comparaison après avoir reçu le détail du protocole proposé (voir Annexe 2). La répartition des participants sur les semaines 47 et 48 ainsi que les instruments mis en place pour la comparaison sont détaillés dans le Tableau 1 ci-après :

Tableau 1 : Répartition des participants à la CMA NH_3 2021 et analyseur mis en œuvre

	PARTICIPANT	MARQUE et REFERENCE	N° DE SERIE	PRINCIPE DE MESURE
S47	LCSQA - IMT NORD EUROPE	PICARRO G2103	4050-AHDS2192	cw-CRDS / cavité 3 miroirs
	LISA	PROCESS AP2E	SN20200698	OF-CEAS / cavité 2 miroirs
	ATMO NORMANDIE	PICARRO G2103	4005-ADHS2187	cw-CRDS / cavité 3 miroirs
	ATMO GRAND EST 3	PICARRO G2103	3290-AHDS2122	cw-CRDS / cavité 3 miroirs
	ATMO GRAND EST 2	PICARRO G2103	2477-AEDS2067	cw-CRDS / cavité 3 miroirs
	ATMO GRAND EST 1	LGR 907-0016-0000	15-0039	ICOS off-axis / cavité 2 miroirs / pompe interne
	AIR BREIZH	PICARRO G2103	3572-ADHS2158	cw-CRDS / cavité 3 miroirs
	ATMO SUD	PICARRO G2103	2356-AEDS2064	cw-CRDS / cavité 3 miroirs

[2] Note technique « Polluants émergents : faisabilité de la réalisation de CIL en laboratoire pour les polluants émergents - Focus sur l'ammoniac (NH3) » (LCSQA – juin 20), 21 p.

	PARTICIPANT	MARQUE et REFERENCE	N° DE SERIE	PRINCIPE DE MESURE
S48	LCSQA-IMT NORD EUROPE	PICARRO G2103	4050-AHDS2192	cw-CRDS / cavité 3 miroirs
	AIRPARIF	PICARRO G2103	3724-AHDS2169	cw-CRDS / cavité 3 miroirs
	ATMO HAUTS-DE-FRANCE 2	PICARRO G2103	3998-AHDS2184	cw-CRDS / cavité 3 miroirs
	ATMO HAUTS-DE-FRANCE 1	TELEDYNE-API T201	70240000	Chimiluminescence avec conversion catalytique
	IMT NORD EUROPE - EQUIPE CAPTEURS	LGR 907-0016-0000	15-0087	ICOS off-axis / cavité 2 miroirs / pompe externe

4. CHRONOLOGIE DE L'EXERCICE

La CMA NH_3 a été réalisée sur deux semaines S47 et S48 du 22 novembre et 3 décembre 2021. Les profils temporels sur 4 jours de mesure continue ont été tracé pour chacun des appareils en calculant la moyenne sur 1 minute de mesure. Un exemple de suivi de la concentration de NH_3 sur la semaine 47 est présenté dans la Figure 1 ci-après.

La CIL a été répartie sur 4 phases de mesure :

- Phase 1 - *Mesure d'air zéro laboratoire* : cette phase a permis la stabilisation et le calcul de la limite de détection (LD) de chacun des instruments.
- Phase 2 - *Mesure de cinq niveaux de concentrations en NH_3 générés par un tube à perméation* : les temps de réponse à la montée et à la descente ont été ainsi déterminés et les droites d'étalonnage des appareils mis en place ont été établies.
- Phase 3 - *Mesure air ambiant* : cette phase a permis de comparer les réponses des différents instruments en présence du matrice air ambiant réelle (incluant notamment de l'humidité).
- Phase 4 - *Scénario de 5 séquences avec 30 minutes de génération NH_3 par perméation et 30 minutes de retour à zéro* : la répétabilité de la mesure pour chaque instrument a été évaluée.

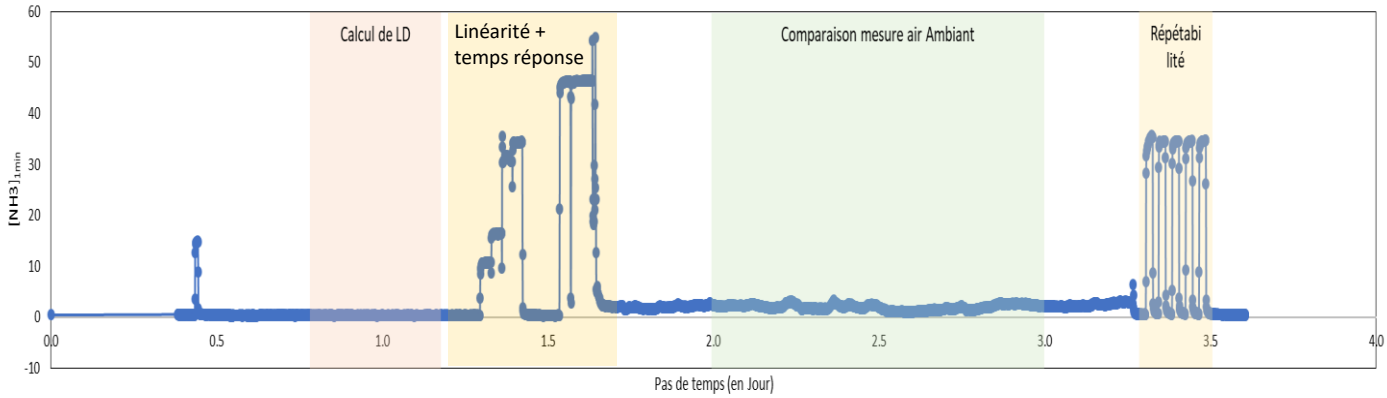


Figure 1: Exemple de suivi de concentrations en NH_3 - profil type d'un participant à la CMA NH_3 2021 (T0 = début campagne)

5. CONFIDENTIALITE DES RESULTATS

Lors de la validation des conditions de l'exercice, il a été décidé à l'unanimité la confidentialité des résultats pour chacun des participants impliqués.

Pour la suite une lettre a été attribuée aléatoirement à chaque instrument participant.

Celle-ci a été transmise par courriel avec accusé de réception aux personnes impliquées dans l'exécution du programme.

6. MATERIELS MIS EN ŒUVRE

6.1 Matériels des participants

Chaque participant a mesuré par ses propres moyens les concentrations en NH_3. Le tableau 1 ci-dessus donne les informations sur les matériels de mesure et leurs principes de mesure.

6.2 Matériels mis en œuvre pour la CMA

La génération d'ammoniac par la CMA est basée sur le principe de dilution d'un mélange gazeux à haute concentration (HC) en polluant par un gaz épuré (air ou diazote).

Comme le montre la Figure 2 ci-dessous, le LMPA est divisé en deux parties. La première est appelée « *zone de génération* » et la seconde « *zone de mesures* ».

Zone de génération *Zone de mesures*

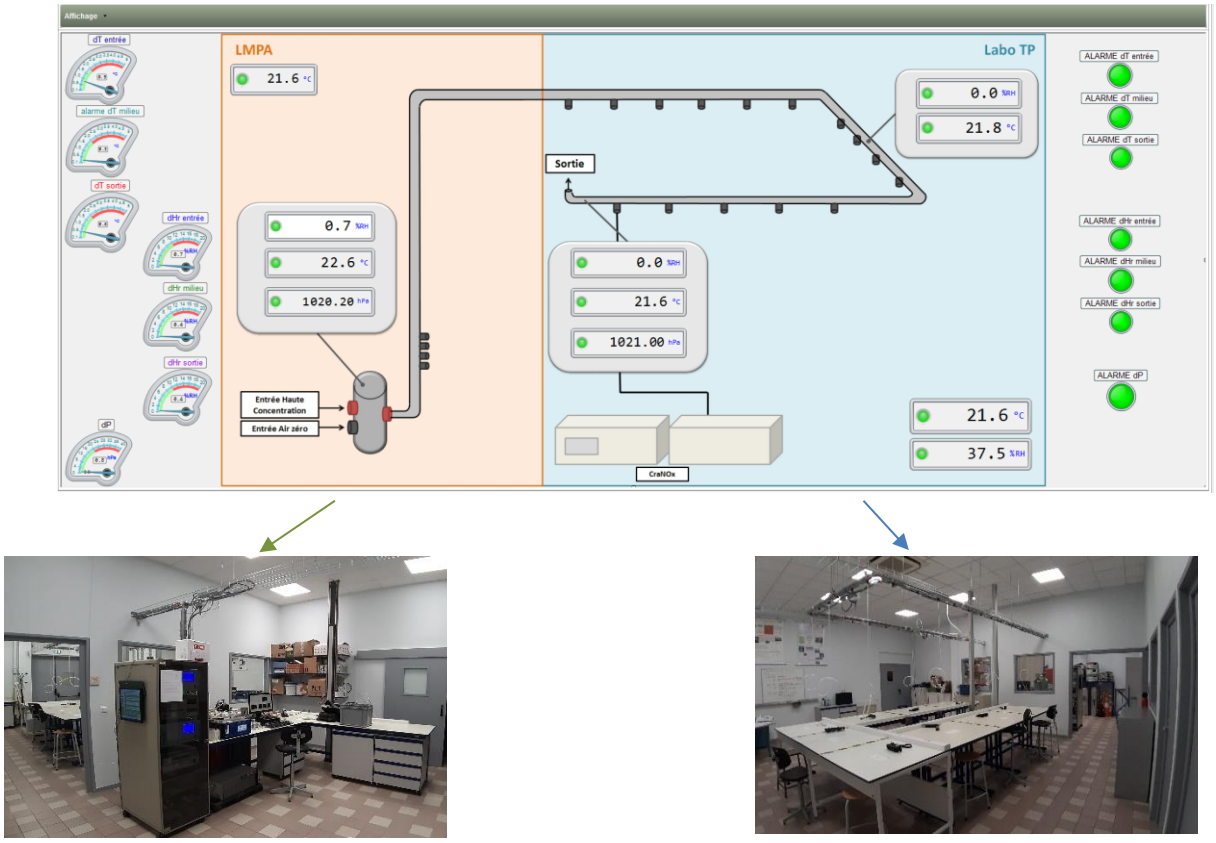


Figure 2 : Zones de génération et de mesures du LMPA

Dans le cas présent, le gaz de dilution (Gaz Epuré Haut Débit, GEHD) est un air épuré chimiquement conformément à la norme NF X 43-055[3]. Durant cette CMA, le débit de gaz haute concentration (HC) est contrôlé un perméamètre et les concentrations générées sont dans une gamme spécifique dépendant du taux de perméation initial. L'ensemble du banc de génération est contrôlé par un logiciel réalisé sous LabVIEW® (voir Figure 3).

[3] NF X43-056 Février 2017 - Air ambiant - Métrologie appliquée au mesurage des polluants atmosphériques gazeux - Raccordement des résultats de mesurage aux étalons

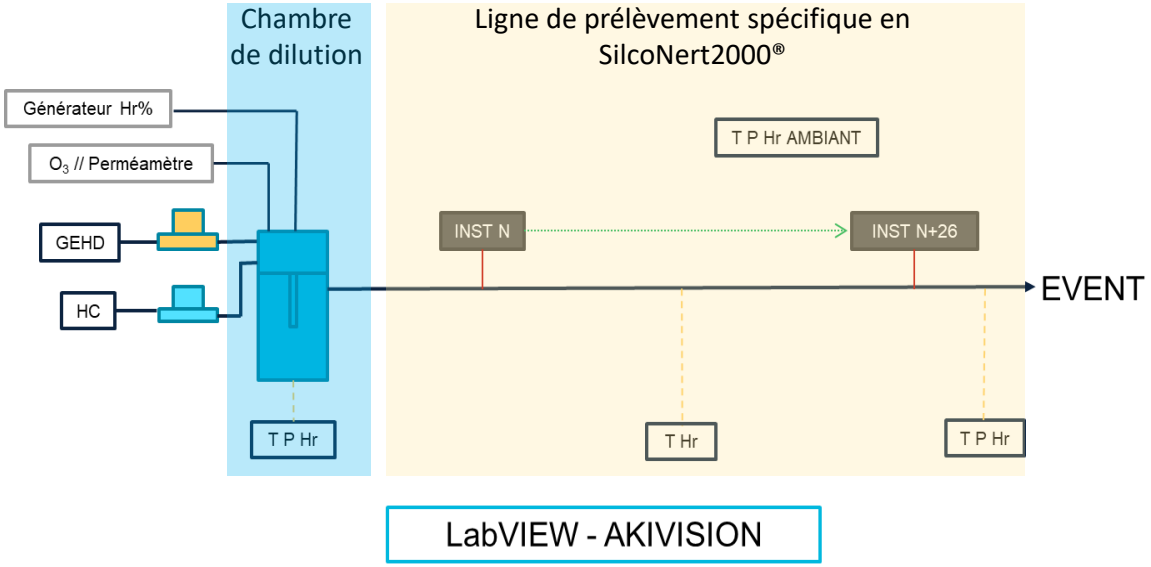


Figure 3 : Schéma de principe utilisé pour la mise en œuvre des gaz d'essais au LMPA (GEHD : Gaz Epuré Haut Débit ; HC : Gaz Haute Concentration)

L'air en sortie de chambre de dilution est diffusé dans une ligne de prélèvement spécifique en acier inoxydable revêtu d'un traitement SilcoNert2000® de 8 m de long et ½'' de diamètre (cf. Figure 4) sur lequel chaque participant est connecté à un emplacement dédié pour l'ensemble de l'exercice, à raison d'une connexion fournie par l'organisateur et constituée par un tube passivé de diamètre 4/6 mm en PFA. Le remplacement de la ligne haut débit, jusqu'à présent en verre borosilicaté, par une ligne en acier traité a permis de réduire les temps de réponse de la ligne à moins de 5 minutes contre plus de 100 auparavant.

Figure 4 : Ligne de prélèvement

Les paramètres physiques tels que la température et la pression sont mesurés, et enregistrés. Différents points de mesure ont été disposés dans la ligne mais aussi dans l'air ambiant du laboratoire.

Le taux d'humidité dans la ligne n'est dans cette exercice pas inclus. Les instruments soumis à la CMA ont cependant la possibilité d'indiquer cette valeur.

6.3 Test d'homogénéité de la ligne de prélèvement

L'homogénéité et la stabilité de la génération dans la ligne de prélèvement ont été contrôlées avant le début de la CMA. Pour cela, une permutation a été opérée entre trois des participants, placés de part et d'autre de la ligne de prélèvement. Cet échange a été effectué sur une mesure à une concentration de NH_3 de 50 ppb en génération air sec.

Le Tableau 2 ci-dessous reprend les différents emplacements des connexions sur la ligne de prélèvement des participants. L'annexe 1 présente schématiquement la position des participants sur la ligne.

Tableau 2 : Emplacement des participants sur la ligne de prélèvement avant et après permutation effectuée pour vérifier l'homogénéité

	Participants	N° piquage avant permutation	N° piquage après permutation
Semaine 47	A	2	2
	B	4	4
	C	5	5
	D	8	6
	E	7	7
	F	9	8
	G	6	9
	H	10	10
Semaine 48	I	2	
	J	4	
	K	7	
	L	8	
	M	9	

Le graphique présenté sur la Figure 5 reprend les mesures de concentrations avant (points bleus) et après (points rouges) changement de position sur la ligne de prélèvement des participants D, F et G, dans des conditions inchangées de génération de NH_3 à environ 50 ppb. Ce test a permis de valider l'homogénéité de la ligne de prélèvement puisque aucun écart significatif n'apparait lors des changements de position des participants D et G. Il est à noter que les valeurs de concentration reportées par le participant F ne sont pas directement comparables à la médiane des valeurs de l'ensemble des participants. Pour cette raison, ces valeurs n'ont pas été prises en compte.

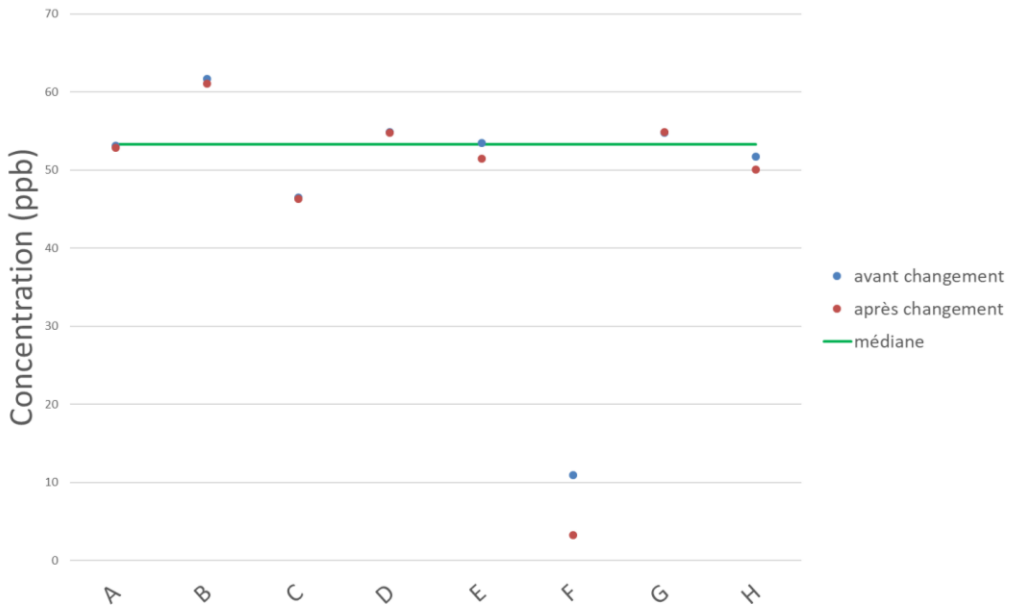


Figure 5 : Vérification de l'homogénéité de la ligne de prélèvement (NH_3 à 50 ppb). Les points bleus représentent les valeurs de concentration obtenues avant permutation des participants D, F et G sur la ligne de prélèvement et les points rouges représentent les valeurs de concentration obtenues après permutation

En complément, les mesures de concentration au niveau 50 ppb en NH_3 (air sec) réalisées en fonction de la position des participants par ordre de position de connexion sur la ligne (du participant A en début de ligne au participant H en fin de ligne) montrent une répartition aléatoire autour de la valeur médiane. La position du participant sur la ligne de distribution n'a donc pas d'influence sur son résultat de mesure et qu'il n'y a pas dans la ligne un gradient de concentration qui pourrait être induit par de l'adsorption en surface des parois de la ligne de prélèvement spécifique.

7. Conditions ambiantes

L'exercice a eu lieu dans un laboratoire sous air conditionné. La Figure 6 reprend le suivi des conditions ambiantes au LMPA durant la CMA des semaines 47 et 48 (période initiale identique soit les lundis).

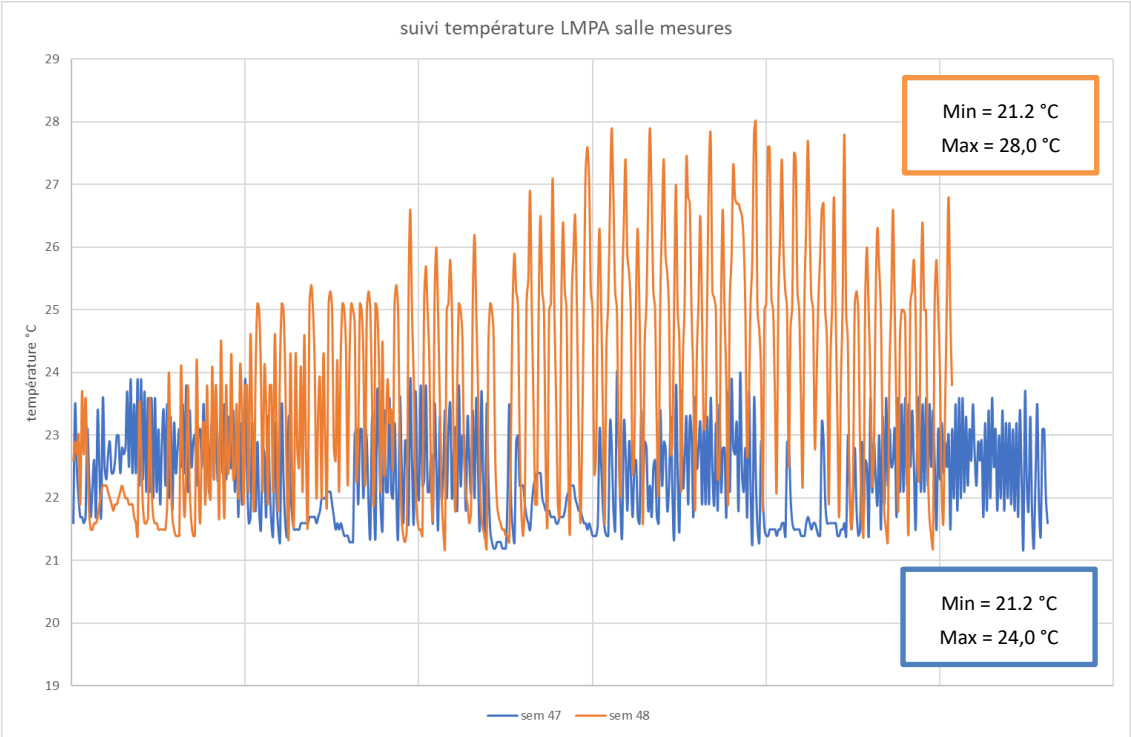


Figure 6 : Suivi de la température ambiante du LMPA pour les semaines 47 (bleu) et 48 (orange)

Pendant la semaine 47 de la CMA, la température moyenne ambiante était de 22,3°C. Elle est restée dans une plage de variation inférieure à 3°C (coefficient de variation de 3,3%). On remarque que pour la semaine 48 et notamment à partir du 3ème jour (mercredi), la régulation de la climatisation semble avoir fait défaut. La température moyenne sur la période complète était de 23,8°C et de 24,6°C sur la période du mercredi au vendredi avec une amplitude max-min de 6,8°C (coefficient de variation de 7,3%). Sur cette période, ce sont surtout les essais des phases « air ambiant » et « répétabilité » qui auraient donc pu être impactés.

8. RESULTATS

8.1 Droites d'étalonnage

Les droites d'étalonnage ont été établies en traçant la concentration mesurée pour chaque niveau de concentration en fonction de la concentration théorique calculée en tenant compte des mesures de débits réalisées au cours de l'expérimentation et du taux de perméation donné sur le certificat d'étalonnage du tube à perméation (voir Annexe 3). Les pentes des droites, les ordonnées à l'origine et les valeurs des coefficients de détermination (R^2) obtenus pour chacun des participants sont donnés dans le Tableau 3 ci-après.

Les valeurs des pentes varient entre 0,8401 et 1,2038 avec des coefficients de détermination ≥ 0,9986 mettant en avant un bon accord entre la concentration théorique et la concentration mesurée par les instruments et une excellente linéarité.

Tableau 3 : Pentes, ordonnées à l'origine et coefficients de détermination obtenus lors de l'établissement des droites d'étalonnage de chacun des participants. Les valeurs en couleur rouge représentent des valeurs extrêmes.

		Pente	Ordonnée à l'origine (ppb)	R^2
S47	A	1,0336	0,0038	0,9998
	B	1,2038	-0,6345	1,0000
	C	0,9014	0,5508	0,9987
	D	1,0652	0,2711	0,9998
	E	1,1058	-3,2991	0,9994
	F	-	-	-
	G	1,0644	0,2409	0,9998
	H	1,0043	-1,4268	0,9986
S48	I	1,0531	-0,8813	0,9999
	J	1,0100	-0,3436	0,9999
	K	1,0972	2,8216	0,9999
	L	0,8401	-5,5589	0,9999
	M	1,0754	-6,2032	0,9999

On remarque que la pente est proche de 1,000 pour l'ensemble des participants, hormis pour le participant L pour lequel un défaut a été constaté sur le fonctionnement de l'appareil et le participant B qui semble surestimer les mesures sur l'ensemble de l'exercice.

8.2 Limite de détection

La limite de détection est définie comme la plus petite concentration d'un mesurande qui peut être détectée de manière fiable par un processus de mesurage spécifique. Selon les normes utilisées pour le mesurage de la concentration en polluants gazeux réglementés[4], la limite de détection est calculée comme suit :

$$\mathrm{LD} = 3{,}3 * \frac{\mathrm{Ecart-type}}{\mathrm{pente\ de\ la\ droite\ d'étalonnage}}$$

La valeur pour l'écart-type de la réponse de l'analyseur à la concentration zéro a été déterminée sur l'intervalle de temps compris entre 0,8 et 1,2 jour comme indiquée sur la . Les valeurs obtenues pour les limites de détection de chacun des participants sont données dans le Tableau 4 ci-après. A l'exception des participants M et F, pour lesquels les limite de détection respectives sont de 14,56 et 2,08 ppb, les limites de détection déterminées pour les autres appareils testés sont inférieures à 0,50 ppb.

[4] Ex. : NF EN 14211 - Octobre 2012 - Air ambiant - Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en dioxyde d'azote et monoxyde d'azote par chimiluminescence

Tableau 4 : Limites de détection déterminées pour les instruments participants à la CMA NH_3 2021. Les valeurs représentées en couleur rouge représentent les limites de détection de l'ammoniac > 0,50 ppb.

		LD_{NH3} (ppb)
S47	A	0,08
	B	0,22
	C	0,19
	D	0,22
	E	0,32
	F	2,08
	G	0,10
	H	0,15
S48	I	0,07
	J	0,07
	K	-
	L	0,25
	M	14,60

8.3 Temps de réponse

La procédure de test utilisée durant la CMA pour déterminer les temps de réponse de chacun des participants à consister à appliquer 5 créneaux de concentration compris allant jusqu'à 51,0 ppb. La détermination des temps de réponse à la montée et à la descente est représentée sur la Figure 7 ci-après.

Le temps de réponse à la montée comprend le temps mort et le temps de montée. Le temps mort est le temps qui s'écoule entre la génération et le début de la réponse de l'instrument. Le temps de montée est le temps nécessaire pour atteindre 90% de la concentration maximale.

Le temps de réponse à la descente comprend le temps mort et le temps de descente. Le temps mort correspond à la durée passée entre l'arrêt de la génération et le début de la réponse de l'instrument. Le temps de descente est le temps nécessaire pour atteindre 10% de la concentration maximale comme le montre la Figure 7.

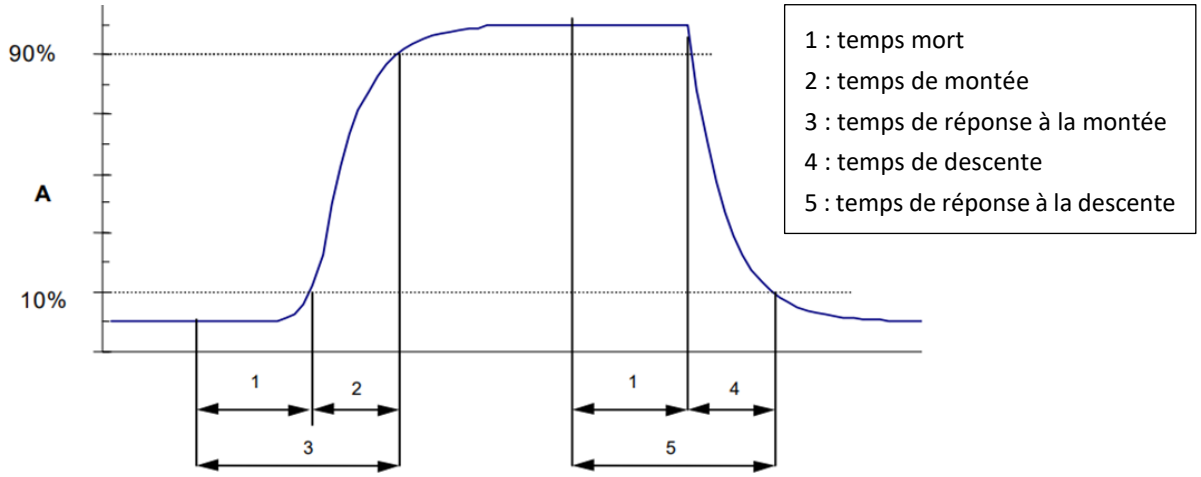


Figure 7 : Représentation des temps pris en compte dans le calcul des temps de réponse d'un instrument de mesure soumis à un créneau de concentration en polluant (adapté du Guide de démonstration d'équivalence des méthodes de surveillance de l'air ambiant[5])

Les temps de réponse à la montée et à la descente déterminés pour chacun des instruments ayant participé à la CMA 2021 sont présentés dans le Tableau 5 ci-dessous.

Tableau 5 : Temps de réponse à la montée et à la descente déterminés pour les analyseurs ayant participé à la CMA 2021. Les données représentées en couleur rouge représentent les temps de réponse > 10 minutes et en orange les temps de réponse ≤ 10 minutes et > 5 minutes

		Temps de réponse à la montée (hh:mm:ss)					**Temps de réponse à la descente (hh:mm:ss)**
		Essai n°1	Essai n°2	Essai n°3	Essai n°4	Essai n°5	
S47	A	00:06:04	00:03:02	00:03:02	00:03:02	00:04:03	00:02:00
	B	00:05:00	00:03:00	00:03:00	00:03:00	00:04:00	00:04:00
	C	00:03:09	00:02:00	00:04:05	00:02:07	00:01:17	00:02:00
	D	00:26:09	00:06:49	00:06:03	00:02:32	00:15:36	00:17:09
	E	00:08:24	00:02:23	00:01:27	00:10:00	00:04:01	00:04:00
	F	-	-	-	-	-	-
	G	00:02:04	00:01:21	00:04:00	00:02:02	00:01:27	00:04:00
	H	00:18:26	00:12:09	00:01:39	00:01:23	00:09:40	00:09:00
S48	I	00:18:12	00:08:05	00:02:02	00:02:00	00:02:58	00:02:02
	J	-	-	00:13:28	00:07:02	00:29:13	00:07:50
	K	00:02:00	00:05:00	00:01:00	00:02:00	00:01:00	00:01:00
	L	-	-	00:01:30	00:02:00	00:02:12	00:35:00
	M	00:20:00	00:20:00	00:20:00	00:31:00	01:25:00	00:48:00

[5] Guide to the demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods, Report by an EC Working Group on Guidance for the Demonstration of Equivalence, January 2010, 92 p., disponible : https://ec.europa.eu/environment/air/quality/legislation/pdf/equivalence.pdf.

D'après le Tableau 5, des temps de réponse très variables et compris entre 1 minute (analyseur K, 3ème essai) et 85 minutes (analyseur M, 5ème essai) ont été déterminés. Avec un temps de réponse moyen, tout essai confondu d'environ 8 minutes.

On note que pour la majorité des instruments, les temps de réponse déterminés lors du premier essai de la série sont supérieurs aux suivants. Ceci pourrait être provoqué par la passivation des lignes de prélèvement ou du circuit fluidique à l'intérieur des appareils. En supprimant ce premier essai, le temps de réponse moyen passe à environ 7,5 minutes. Les analyseurs D, J et M présentent des temps de réponse moyens très supérieurs à cette valeur (entre 9'38'' et 39'). Par ailleurs, concernant le participant M, l'ensemble des temps de réponse déterminés sont supérieurs à 20 minutes ce qui laisse à penser à des interactions fortes de l'ammoniac sur les parois du circuit fluidique traversé par le gaz à mesurer.

8.4 Evaluation de la justesse des niveaux mesurés

La justesse[6] de 5 niveaux de concentration en ammoniac, compris entre 11,4 et 51,0 et mesurée par les participants, a été déterminée au regard de la valeur de la concentration de référence générée par le perméamètre. La concentration mesurée pour chacun des 5 niveaux considérés a été calculée à partir de la moyenne des données individuelles enregistrées pendant 10 minutes après un temps équivalent au temps de réponse à la montée de l'instrument allongé de 10 minutes pour s'assurer de la bonne stabilisation des mesures. Les valeurs sont données dans le Tableau 6 suivant :

[6] Selon le VIM (Vocabulaire International de Métrologie), la justesse est définie comme l'étroitesse de l'accord entre la moyenne d'un nombre infini de valeurs mesurées répétées et une valeur de référence.

Tableau 6 : Justesses calculées pour 5 niveaux de concentration en ammoniac et pour les analyseurs ayant participé à la CMA 2021. Les valeurs indiquées en couleur rouge correspondent à des écarts absolus par rapport à la mesure dite de référence > 10ppb et les valeurs en orange à des écarts relatifs ≥ 10ppb et <5ppb

		Justesse exprimée comme la différence entre concentration dite de référence et concentration moyenne mesurée (en ppb)				
		Niveau 1 = 11,41 ppb	Niveau 2 = 17,64 ppb	Niveau 3 = 33,37 ppb	Niveau 4 = 37,79 ppb	Niveau 5 = 50,97 ppb
S47	A	-0,20	-0,64	-1,42	-1,29	-1,52
	B	-1,64	-3,03	-6,23	-6,95	-9,79
	C	0,76	1,31	1,82	3,52	4,73
	D	-0,83	-1,42	-2,79	-2,83	-3,34
	E	1,96	1,19	0,39	-0,51	-2,53
	F	-	-	-	-	-
	G	-0,80	-1,40	-2,67	-2,78	-3,29
	H	1,98	1,02	1,07	0,56	1,85
S48	I	0,27	0,04	-1,16	-0,99	-,178
	J	0,16	0,27	-0,20	0,20	-0,22
	K	-	-4,46	-6,32	-6,36	-7,74
	L	6,75	8,56	12,85	10,44	13,37
	M	-	-	3,62	3,44	2,34

Seuls les 3 participants, A, I et J, présentent des données justes à 5 ppb près par rapport à la valeur de concentration prise en référence pour l'ensemble des niveaux considérés. A l'opposé les participants B, K et L présentent un écart relatif de justesse > 10 ppb pour l'ensemble des niveaux considérés.

Les graphiques de type « boîtes à moustaches » (ou « boxplot ») représentés sur la Figure 8 permettent de comparer pour chacune des 2 séries d'essais la distribution des concentrations mesurées par les participants et pour chacun des 5 niveaux considérés. Ces représentations permettent notamment d'estimer la dispersion des réponses (hauteur de la boîte), l'accord entre moyenne et médiane ainsi que les valeurs extrêmes (« moustaches »).

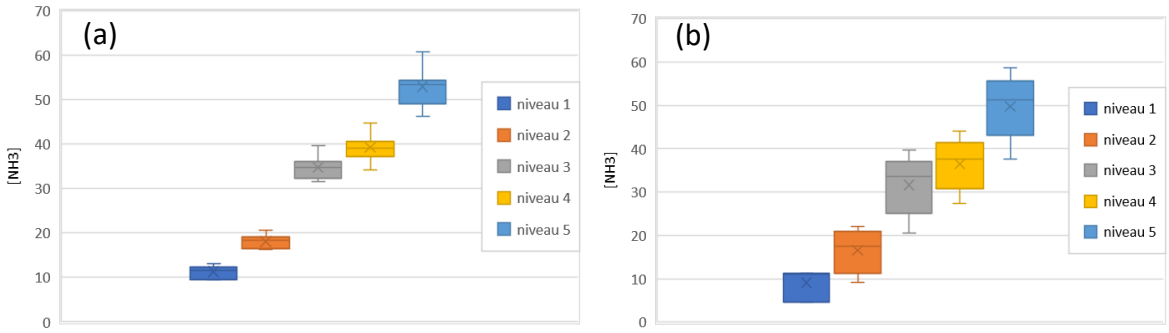
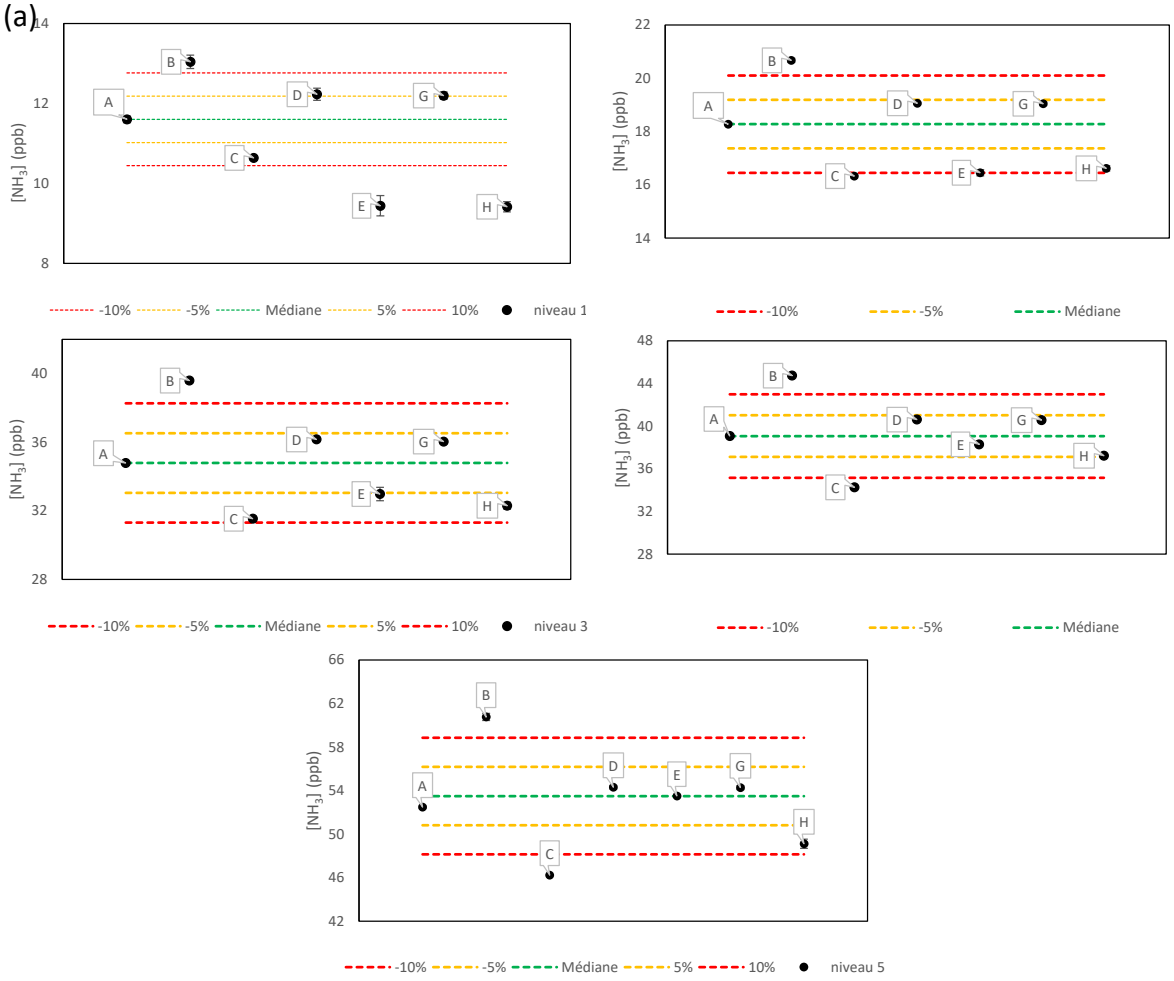


Figure 8 : Représentation type « boites à moustaches » présentant les valeurs de concentrations mesurées par les participants de la semaine 47 (a) et de la semaine 48 (b) de la CMA2021 et pour 5 niveaux de concentrations différents

Sur la semaine 47, le graphique montre une homogénéité des concentrations mesurées avec des valeurs centrées autour de la médiane. Sur cette semaine se sont essentiellement des appareils Picarro qui ont été testés. La variabilité plus importante sur la semaine S48 pourrait être expliquer par la variabilité instrumentale et les différents principes de mesure.

Les répartitions des participants par rapport à la médiane ont été tracées pour chaque niveau de concentration et sont présentées sur la Figure 9.

(a)



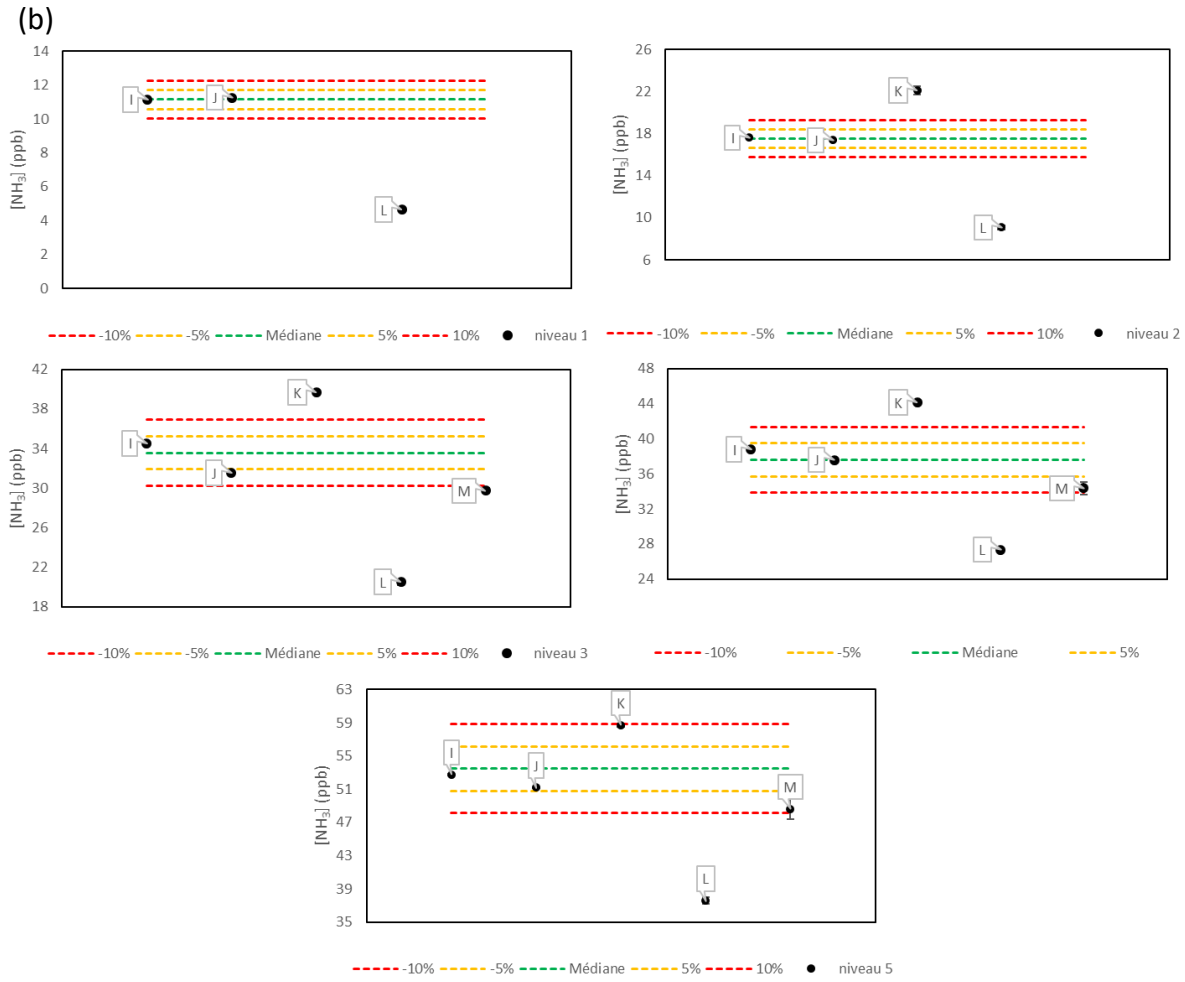
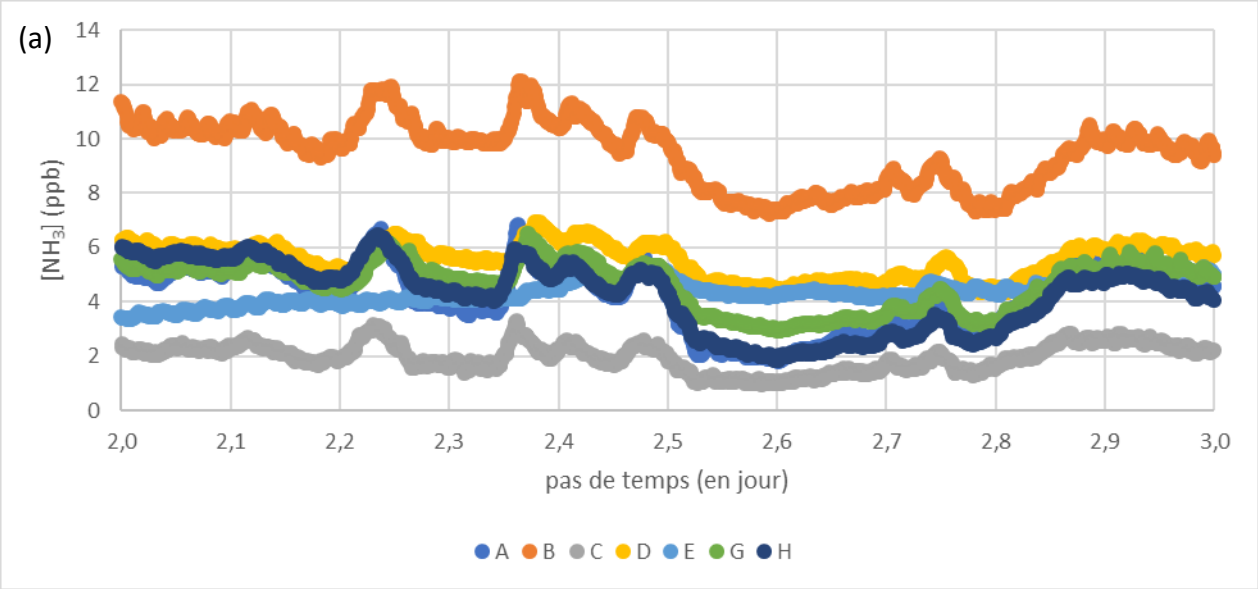


Figure 9 : Répartitions des concentrations mesurées pour 5 niveaux de concentrations par rapport à la médiane des séries correspondant aux semaines S47 (a) et S48 (b) de la CMA2021. Les barres d'erreur correspondent à ± 1σ.

Pour la semaine 47, les graphiques montrent que 4 participants se trouvent dans un intervalle correspondant à la médiane±10% pour chacun des niveaux testés. Pour les autres participants, l'écart reste <±20%. Pour la semaine 48, le participant L sous-estime les niveaux mesurés avec un écart relatif par rapport à la médiane compris entre 27% pour les niveaux les plus concentrés jusqu'à 60% environ pour les niveaux les moins concentrés. En revanche le participant K surestime les concentrations avec des écarts relatifs par rapport à la médiane allant de 10% pour le niveau 5 à 26% pour le niveau 2.

8.5 Mesures réalisées sur matrice air ambiant

Le suivi de la concentration en ammoniac mesurée par les instruments sur une matrice air ambiant injectée directement dans le ligne haut débit ainsi que les graphiques en « boîtes à moustaches » correspondants sont présentés ci-après pour les deux semaines de la CMA2021 sur respectivement les Figures 10 et 11.



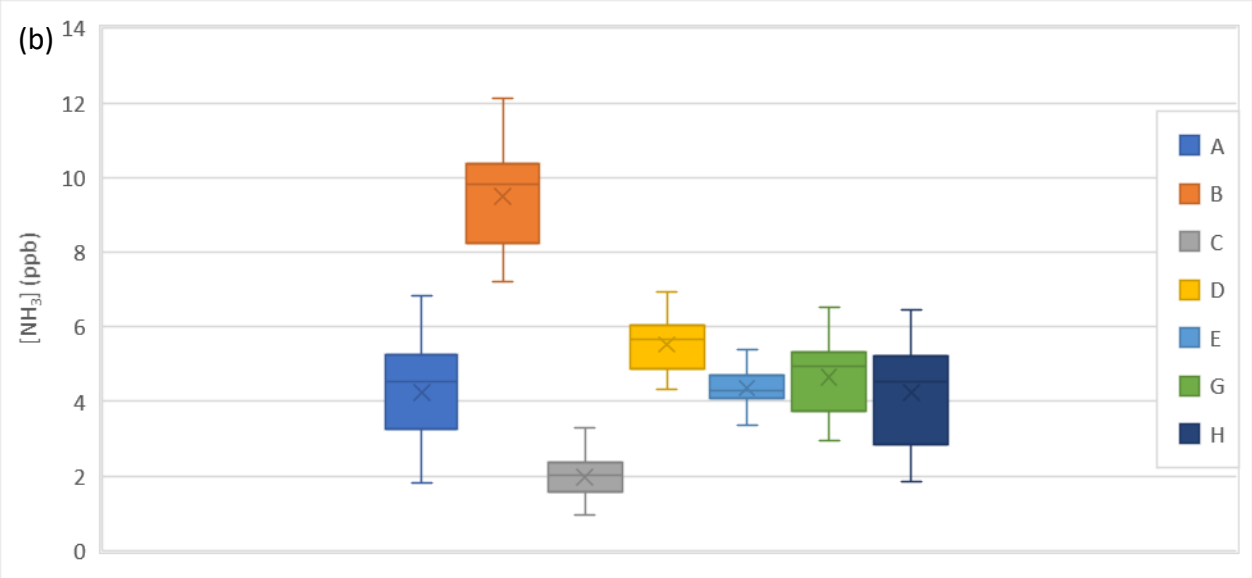


Figure 10 : Mesures réalisées en matrice air ambiant durant la semaine 47 de la CMA2021. (a) Suivi temporel des concentrations mesurées. (b) Graphiques « boîtes à moustaches » pour chacun des participants.

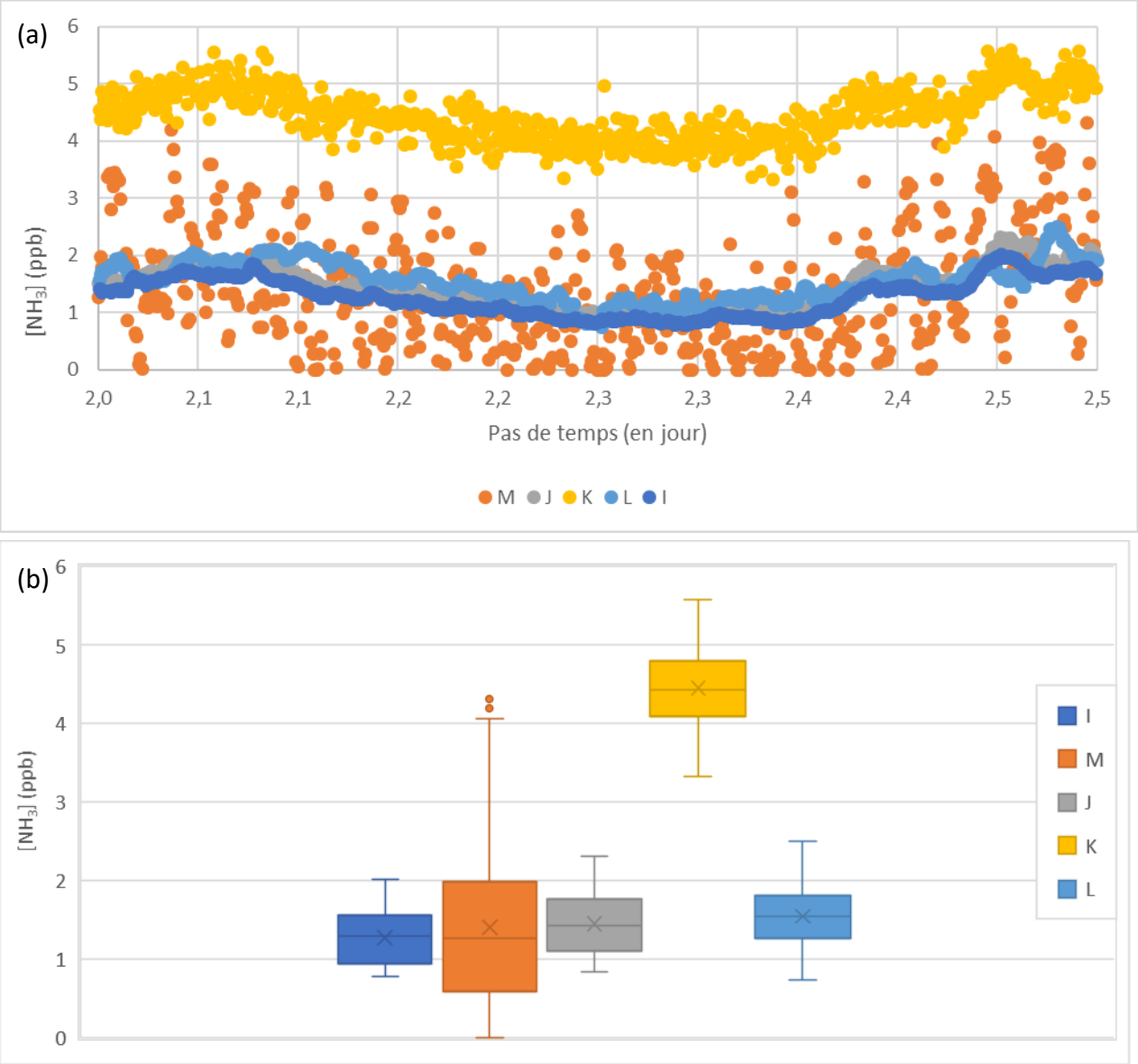


Figure 11 : Mesures réalisées en matrice air ambiant durant la semaine 48 de la CMA2021. (a) Suivi temporel des concentrations mesurées. (b) Graphiques « boîtes à moustaches » pour chacun des participants

Pour la semaine 47 et hormis pour le participant E, la Figure 10-a montre que les mêmes variations de concentration sont bien mesurées par les participants. Concernant le participant E, il semble que la dynamique de cencentration soit très lissée. Ceci se note également sur la Figure 10-b puisque c'est le participant pour lequel le graphique boîte à moustaches est le moins étendu (amplitude interquartile < 1 ppb). Par ailleurs, comme noté précédemment, les participants B et C conservent leurs tendances respectives à la surestimation et à la sous-estimation au regard des autres participants.

Pour la semaine 48 (voir Figure 11), les variations de concentrations en ammoniac dans l'air ambiant semblent avoir été moinis marquées et la concentration moyenne moins élevée que lors de la semaine 47. Le participant K semble surestimer les niveaux de concentration en NH_3 mesurés dans l'air ambiant d'en moyenne +3 ppb. Le participant M est celui qui présente la plus forte dispersion avec même la présence de queslques valeurs jugées comme abérrentes. Les participants I, J et L dont les appareils sont basés sur le même principe de mesure ont des réponses qui sont très semblables.

8.6 Répétabilité de mesure

La répétabilité de la mesure à été évaluée en répétant 5 séquences de 30 minutes de génération d'ammoniac par perméation et 30 minutes de retour à zéro. La concentration maximale atteinte a été déterminée pour chacune des séquences et le coefficient de variation correspondant à la répétabilité de la mesure à été ainsi détérminé pour chaque participant (voir Tableau 7). A l'exception des participants L et M, le coefficient de variation est inférieur à 5% pour l'ensemble des participants et même inférieur à 1% pour 5 d'entre-eux (A, C, G, I et J) utilisant le même principe de mesure et mettant en avant une bonne répétabilité de mesure.

Tableau 7 : Répétabilité de mesures pour un niveau de concentration en ammoniac généré par perméation d'environ 40 ppb. Les valeurs indiquées en couleur rouge correspondent à un coefficient de variation > 5% et les valeurs en orange à des coefficients de variation ≥ 5% et <1%

		Moyenne des concentrations maximales atteintes pour 5 séquences de mesure (ppb)	**Répétabilité exprimée comme le coefficient de variation (en %)**
S47	A	39,18	0,30
	B	43,12	1,91
	C	34,71	0,66
	D	37,40	3,38
	E	40,28	3,72
	F	-	-
	G	40,35	0,92
	H	34,89	3,76
S48	I	39,12	0,62
	J	38,02	0,21
	K	-	-
	L	21,26	24,21
	M	32,20	6,89

La répétabilité des participants A et I (même analyseur) est moins bonne sur la semaine 48. Ceci pourrait confirmer l'impact de la régulation de température ambiante dans le laboratoire. Néanmoins pour cet instrument l'impact est modéré et du même ordre de grandeur que la répétabilité déterminée pour les autres participants utilisant le même modèle d'instrument. En revanche pour les participants L et M, la répétabilité est médiocre. Ceci est à mettre en regard notamment des temps de réponse qui sont supérieurs à la durée de 30 minutes de stabilisation utilisée ici.

9. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Le LCSQA-IMT Nord Europe a organisé une comparaison métrologique d'analyseurs (CMA) dédiée à la mesure spécifique d'ammoniac du 22 novembre et 3 décembre 2021, dans les locaux du **C**entre d'**E**nseignement, de **R**echerche et d'**I**nnovation **E**nergie **E**nvironnement (CERI EE) de l'IMT Nord Europe, site de Douai, avec deux objectifs principaux :

- De valider la faisabilité technique d'IMT Nord Europe à générer un mélange gazeux d'ammoniac dans une ligne spécifique
- D'estimer un biais potentiel en comparant différents analyseurs du dispositif national et de laboratoires de recherche nationaux, basés sur des technologies de mesure différentes

Six AASQA, deux laboratoires de recherche nationaux et le LCSQA (représenté par IMT Nord Europe) ont participé à cet exercice de comparaison.

Concernant la comparaison d'analyseurs, celle-ci a montré une bonne cohérence des mesures pour la majorité des instruments et aussi bien sur une matrice synthétique générée avec de l'ammoniac dilué dans de l'air sec que sur les mesures réalisées en air ambiant. La CMA a ainsi permis de mettre en relief des sous-estimations ou surestimations systématiques pour certains participants s'écartant parfois de plus de 10% par rapport à aux valeurs médianes déterminées pour l'ensemble des instruments considérés. Par ailleurs, certaines technologies semblent plus à même de suivre les variations de la dynamique temporelle des concentrations et d'atteindre des limites de détection inférieures à 0,50 ppb avec des répétabilités de mesure meilleures que 1%. C'est notamment le cas des participants A, C, G, I et J. Il serait intéressant pour la suite des expérimentations d'évaluer jusqu'à quel niveau ces instruments sont similaires (principe de mesure, matériaux constitutifs, numéro de soft) et dans quelles sont les pratiques QA/QC qui leurs sont appliquées en routine (filtres particules, nettoyage, vérification du débit d'échantillonnage, choix de la ligne de prélèvement, etc.).

Concernant la ligne de prélèvement des gaz, elle a montré son applicabilité dans la génération de concentrations stables et répétables en ammoniac sur une gamme jusqu'à 50 ppb. En comparaison aux premiers essais menés avec une ligne en verre borosilicaté, le remplacement par une ligne en acier inoxydable traitée par un revêtement SilcoNert® 2000 a permis de réduire considérablement les temps de stabilisation, autant sur gaz de zéro qu'en point d'échelle (T_R < 5 minutes).

Pour les travaux à venir, il est prévu de doubler la longueur de ligne actuelle afin de porter le nombre de participants par CMA à environ 15 (ajustement possible en fonction du débit total de prélèvement). Par ailleurs, jusqu'à présent et à l'exception des essais menés sur l'air ambiant, les matrices synthétiques générées étaient en matrice sèche ce qui n'est pas représentatif des conditions de mesure usuelles et ne permet pas de vérifier l'influence de l'humidité relative sur la mesure ou sur les corrections appliquées. Des travaux futurs vont donc porter sur la réalisation conjointe de matrices avec des niveaux contrôlés d'ammoniac et d'humidité. Pour finir, pour s'approcher encore plus des conditions usuelles de mesure, des essais de génération à des niveaux de concentration bas et inférieurs à 10 ppb vont être testés.

Annexe 1 : Position des points de piquage sur la ligne de prélèvement en SilcoNert® 2000

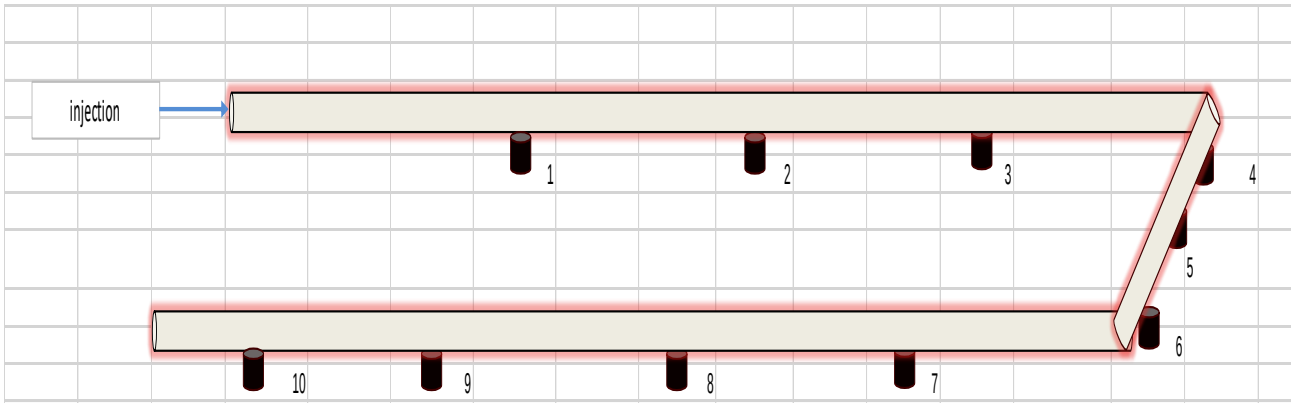


Figure A1-1 : Numérotation des points de piquage sur la ligne de prélèvement à haut débit

Annexe 2 : Programme de l'exercice de Comparaison Mesures Ammoniac 2021

1. Introduction

La détermination sélective des polluants atmosphériques dans les phases gazeuse et particulaire apparaît comme d'un grand intérêt pour la compréhension et l'interprétation de la chimie de l'atmosphère et du mode de transfert des polluants.

L'ammoniac NH_3 est le troisième composé azoté le plus abondant dans l'atmosphère après le diazote N_2 et l'oxyde d'azote NO.

Plus spécifiquement, l'ion ammonium NH_4^+ (associé aux sulfates SO_4^{2-}, nitrates NO_3^- et chlorures Cl^-), présent en quantité non négligeable dans les dépôts atmosphériques mais aussi dans la composition chimique des particules en suspension dans l'air ambiant, est issu principalement de la transformation de l'ammoniac NH_3.

Ces dépôts d'espèces azotées sous forme de retombées sèches ou humides (précipitations) présentent outre l'impact sanitaire, un rôle important dans l'équilibre des différents écosystèmes comme l'eutrophisation ou l'acidification des sols.

Une des difficultés du suivi de l'évolution à long terme des niveaux de pollution est due à la méconnaissance des sources d'ammoniac liées essentiellement aux activités agricoles et à l'élevage. L'ammoniac est en effet le plus mal connu des polluants réglementés par la législation européenne : ses cadastres d'émission sont peu précis et sa surveillance globale et systématique est techniquement difficile.

Il apparait donc important de développer une métrologique pour la mesure de l'ammoniac afin de mieux appréhender ces phénomènes.

Cela permettra de définir l'exactitude des instruments de mesure utilisés et le niveau de confiance à accorder au résultat de mesures ; lequel se quantifie par l'incertitude de mesure.

Un étalon d'ammoniac dans l'azote basé sur la méthode de génération dynamique par perméation en phase gazeuse sur une gamme de fractions molaires allant de 1 à 400 nmol/mol (1 à 400 ppb) a été développé et permet le raccordement et l'étalonnage dans les laboratoires du LCSQA-LNE, des analyseurs automatiques, avec des incertitudes élargies relatives inférieures à 2 % (k=2). Néanmoins, ce raccordement ne peut être délocalisé jusqu'à la station de mesure et l'article 16 de l'arrêté du 16 avril 2021 relatif au dispositif national de surveillance de la qualité de l'air ambiant requiert des AASQA la participation aux comparaisons inter laboratoires (CIL) préconisées par le LCSQA. Or à ce jour, ces essais de comparaison n'existent que pour les polluants réglementés.

2. les Comparaisons Inter Laboratoires (CIL)

2.1 Contexte général

Une Comparaison Inter Laboratoires (CIL) est un exercice d'aptitude mettant en comparaison plusieurs laboratoires et s'inscrivant dans leur démarche qualité.

Les CIL correspondent aussi à un besoin en matière :

- d'évaluation des performances analytiques des laboratoires sur un même échantillon homogène ;
- d'identification des problèmes au sein d'un laboratoire et éventuellement le lancement d'actions d'amélioration ;
- de comparaison de méthodes ;
- d'amélioration de la confiance (en interne pour le laboratoire mais aussi en externe vis à vis de ses clients) ;
- de détection des différences entre laboratoires ;
- de validation des incertitudes de mesure.

La nécessité d'une confiance permanente dans la performance des laboratoires est non seulement essentielle pour les laboratoires et leurs clients, mais également pour les autres parties prenantes, comme les organismes d'accréditation des laboratoires.

2.2 La CMA de Douai

L'organisateur de cette Comparaison de Mesures en Ammoniac (CMA) est le Laboratoire de Métrologie des Polluants Atmosphériques (LMPA) de l'IMT Nord Europe.

Elle aura lieu fin novembre-début décembre 2021 dans les locaux du Centre d'Enseignement, de Recherche et d'Innovation Energie Environnement (CERI – EE) de l'IMT Nord Europe, site de Douai. Une enquête sera envoyée aux potentiels participants début octobre afin de définir une période précise comprise entre les semaines 47 et 48.

Le but pour le participant consistera à mesurer (avec ses propres moyens) différentes concentrations d'ammoniac dans une matrice générées par le LMPA à l'aide d'une source spécifique (dispositif de dilution sur gaz sec par régulation de débit massique). La notion de « *gaz sec* » correspond à une valeur en Humidité Relative inférieure ou égale à 10 % (mesure faite par l'organisateur).

Une mesure d'air ambiant extérieur sera effectuée durant cette CMA.

Compte tenu de la difficulté de génération de l'ammoniac, la mesure de génération sera en continu sur une période d'environ deux jours non-stop. Les résultats correspondants à cette période devront être fournis au LMPA le lendemain de la fin des essais (jusqu'à 17 h, Heure de Paris) et dans tous les cas dans un délai n'excédant pas 7 jours après la fin des essais dans le cas où la désinstallation et le retour du

matériel seraient gérés par l'organisateur. Les pas de temps d'acquisition demandés sont de 1 minute et/ou de 5 minutes[1].

Chaque participant viendra installer et reprendre son matériel ou pourra le faire expédier, à ses frais, au LMPA qui se chargera de son installation et du démontage.

Chaque participant devra préalablement avoir étalonné ses moyens de mesure avec ses propres étalons.

Le point zéro consistera en une mesure **sur air de zéro provenant d'une bouteille d'air type alpha gaz 2 (ou équivalent)**.

Le tableau 1 ci-dessous reprend les points nominaux de génération des concentrations et les conditions de génération par polluant de la CIL :

Tableau 1 : paliers de concentrations gaz et conditions de génération

Gaz	Gaz de dilution (*gaz sec*)	Paliers nominaux couverts (ppb)
NH_3	Air	0 - 20 - 40 - 60 - 100
NH_3 / ambiant	-	Suivant conditions ambiantes

L'ajout éventuel de paliers sera décidé en concertation avant le démarrage de la CMA.

3. Participants

Compte tenu du système de génération actuel développé au LMPA un nombre limité de participants doit être mis en place afin de garantir des mesures dans les conditions optimales définies lors des essais de préqualification menés en 2020[2].

Le LMPA participera à cet exercice en tant laboratoire externe et sélectionnera sur la base des retours reçus 7 autres participants (AASQA, membres LCSQA, laboratoires nationaux et privés). La sélection se fera principalement sur la base du type de métrologie associée à l'instrument candidat et afin de favoriser la plus grande diversité de type.

[1] Les séries temporelles devront si possible être fournies avec ces 2 pas de temps d'acquisition/intégration afin de permettre la comparaison sur l'ensemble des systèmes de mesure pouvant potentiellement participer à l'exercice
[2] E. Tison, « Polluants émergents : faisabilité de la réalisation de cil en laboratoire pour les polluants émergents - Focus sur l'ammoniac (NH_3) », Note technique LCSQA, à paraître.

4. Calendrier de l'exercice

L'exercice se déroulera soit semaine 47 ou 48 comme suit :

Lundi avant 16h00	Installation et mise en chauffe des matériels
16h00	Présentation et validation des conditions de l'exercice
Mardi – Mercredi	Génération paliers de concentration et mesure air ambiant
Jeudi 09h00	Bilan – envoi données au LMPA Désinstallation des matériels
Vendredi	Expédition (si matériel envoyé par le participant)

5. Matériel mis en œuvre

La génération d'ammoniac couvert par la CMA est basée sur le principe de dilution par régulation de débit massique, d'un mélange gazeux généré par perméation gazeuse, par un gaz épuré. Ce gaz épuré sera sec, c'est-à-dire que la valeur en Humidité Relative sera inférieure ou égale à 10 %.

Le gaz de dilution sera un air épuré chimiquement conformément à la norme NF X 43-055 [2].

L'ordre de grandeur des concentrations sera convenu avant l'essai en concertation avec les participants.

Le schéma 1 ci-dessous donne le principe général de mise en œuvre du gaz généré :

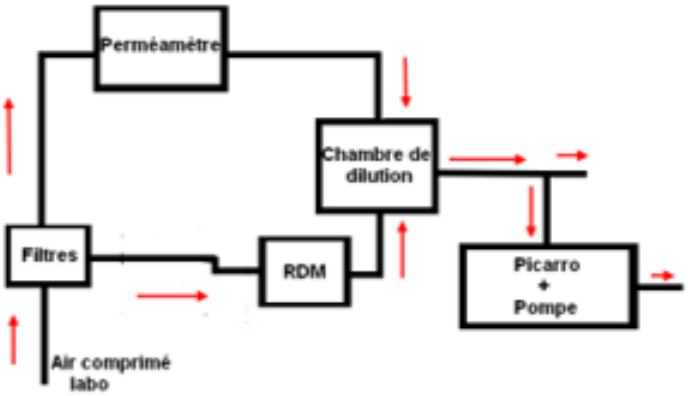


Figure 1 : Principe utilisé pour la mise en œuvre des gaz d'essais au LMPA

Le débit de gaz haute concentration est généré par perméation. Un RDM est dédié au gaz de dilution (ici air).

La température et l'humidité du gaz généré sont contrôlées en continu.

En sortie de la chambre de dilution est mis en place un manifold 27 voies sur lequel chaque participant viendra se connecter à un emplacement dédié pour l'ensemble de l'exercice, à raison d'une connexion par gaz à l'aide d'un tube 4/6 mm en PFA passivé et fourni par l'organisateur.

L'homogénéité et la stabilité de la génération sont contrôlées par le LMPA. Un changement sera opéré entre deux participants pour vérifier et valider ces deux caractéristiques.

Chaque participant mesure par ses propres moyens la concentration générée et s'assure de sa propre stabilité de signal lors du relevé de mesure.

Tous les paramètres physiques du LMPA sont contrôlés, mesurés, et enregistrés.

6. Conditions ambiantes

L'exercice a lieu dans un local sous air conditionné du CERI - EE de l'IMT Lille Douai.

La température ambiante est contrôlée à l'aide d'une sonde étalonnée et traçable.

7. Analyse des données et évaluation des résultats

A minima, le test de Grubbs, appliqué aux valeurs issues du programme d'essais, a pour objet de déterminer des valeurs dites « aberrantes ».

Une valeur est déclarée comme étant aberrante lorsque la statistique du test de Grubbs est supérieure à sa valeur critique à 1%.

Dans le cas où le test de Grubbs ne détecte aucune valeur individuelle aberrante, toutes les valeurs sont prises en compte dans la suite du processus. Dans le cas contraire, les valeurs aberrantes sont écartées lors du traitement des données.

Comme précisée dans la norme NF ISO 5725-2 [3], la statistique de Grubbs G_p est donc en appliquant la formule ci-après :

Soient les résultats des participants x_i avec i = 1, 2,3, …, p

$$\boxed{G_p = \frac{(x_p - \bar{x})}{s}}$$

Où :

$$\bar{x} = \frac{1}{p}\sum_{i=1}^{p} x_i$$

Et

$$s = \sqrt{\frac{1}{p-1}\sum_{i=1}^{p}(x_i - \bar{x})^2}$$

La médiane est ensuite calculée (après application du test de Grubbs) et **est prise comme référence** pour les différentes concentrations mesurées pour chaque polluant.

8. Rapport

Un rapport d'essai est rendu à chaque participant sous un délai de 2 (deux) mois maximum à compter de la fin de la CIL, contenant les données relatives aux résultats de tous les participants, ainsi qu'une indication de la performance comme définie au § 7.

Il convient aux participants d'indiquer le degré de confidentialité et si l'identité doit être stipulée.

Annexe 3 : Certificat d'étalonnage du tube à perméation NH_3 utilisé durant la CMA2021

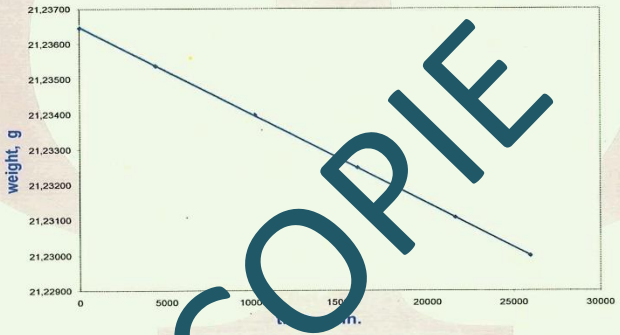
Calibration Certificate

This is to certify that the permeation tube **code D110 serial n. 23924** has the parameters recorded below:

- **chemical fill: Ammonia**
- **calibration temperature: 40,0 °C**
- **permeation rate: 245 ng/min ±5%**
- **average useful life expected at 245 ng/min: 2 year**

Calibration has been performed, using the method described in the protocol **U.S. EPA-600/R-12/531, Section 3, procedure P3**, by keeping the permeation tube in a constant temperature chamber purged by a zero gas weighing periodically until a stable weight loss per unit of time has been achieved. Temperature is measured with a thermoresistance traceable to national and international standards of the **International System Units (SI)** (certificate LAT 051 C11920AEC0 by Trescal S.r.l., Italy) and controlled with ±0.05 °C accuracy. The weight loss is determined on a semi-micro analytical balance accurate to ±0.01 mg (Sartorius BP210D s/n 70505503) and calibrated using masses traceable to national and international standards of the **International System Units (SI)** (S.I.T. certificates n. 543/07, n. 544/07, n. 545/07 by CIBE S.r.l., Italy). Gravimetric permeation rate determinations are continued until the standard error reaches 95% confidence level.

Following graphic shows weight loss versus time, the slope of the best fitting straight line gives the permeation rate.



COPIE

C(ppm) = **C** (ng /cc) x **1,439** 29[illegible],15 °K; 101,3 kPa

Spadafora 5 March 2021

ORDINE DEI CHIMICI E FISICI DELLA PROVINCIA DI MESSINA n. 241

Ph. D. Salvatore Ipsale
European Chemist

DOTT. IPSALE SALVATORE CHIMICO n. 241 ORDINE DEI CHIMICI DELLA PROVINCIA DI MESSINA

EurChem — EuCheMS — European Chemical Sciences

Certificate n. 550 by
European Chemist Registration Board

fine metrology S.r.l.s.
Via Vincenzo Monti, 14 98048 Spadafora (ME) ITALY
☎ 0039 090-9941643 🖷 0039 090-9943700
http://www.finepermeation.it e-mail: fine@finepermeation.it

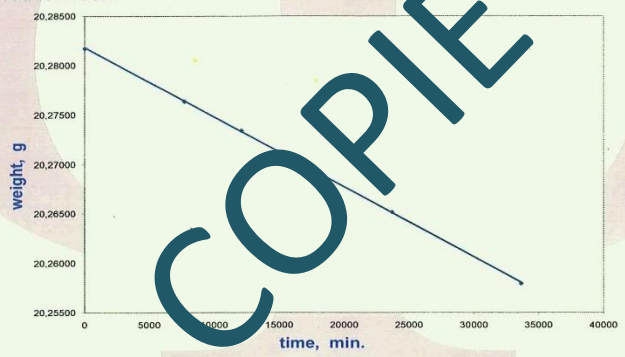
Calibration Certificate

This is to certify that the permeation tube **code D075L serial n. 23926** has the parameters recorded below:

- **chemical fill: Ammonia**
- **calibration temperature: 40,0 °C**
- **permeation rate: 709 ng/min ±5%**
- **average useful life expected at 709 ng/min: 1 year**

Calibration has been performed, using the method described in the protocol **U.S. EPA-600/R-12/531, Section 3, procedure P3**, by keeping the permeation tube in a constant temperature chamber purged by a zero gas weighing periodically until a stable weight loss per unit of time has been achieved. Temperature is measured with a thermoresistance traceable to national and international standards of the **International System Units (SI)** (certificate LAT 051 C11920AEC0 by Trescal S.r.l., Italy) and controlled with ±0.05 °C accuracy. The weight loss is determined on a semi-micro analytical balance accurate to ±0.01 mg (Sartorius BP210D s/n 70505503) and calibrated using masses traceable to national and international standards of the **International System Units (SI)** (S.I.T. certificates n. 543/07, n. 544/07, n. 545/07 by CIBE S.r.l., Italy). Gravimetric permeation rate determinations are continued until the standard error reaches 95% confidence level.

Following graphic shows weight loss versus time, the slope of the best fitting straight line gives the permeation rate.



COPIE

C(ppm) = **C** (ng /cc) x **1,439** at 298,15 °K; 101,3 kPa

Spadafora 5 March 2021

ORDINE DEI CHIMICI E FISICI DELLA PROVINCIA DI MESSINA n. 241

Ph. D. Salvatore Ipsale
European Chemist

DOTT. IPSALE SALVATORE CHIMICO n. 241 — ORDINE DEI CHIMICI DELLA PROVINCIA DI MESSINA

EurChem — EuCheMS — European Chemical Sciences

Certificate n. 550 by
European Chemist Registration Board

fine metrology S.r.l.s.
Via Vincenzo Monti, 14 98048 Spadafora (ME) ITALY
☎ 0039 090-9941643 🖷 0039 090-9943700
http://www.finepermeation.it e-mail: fine@finepermeation.it

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