



Comparaison métrologique d'analyseurs, capteurs et préleveurs passifs de polluants gazeux atmosphériques – Application à l'ammoniac et à l'hydrogène sulfuré

Septembre 2023

Groupement d'intérêt scientifique



Travaux réalisés par l'IMT Nord Europe



dans le cadre du

Laboratoire Central de  
Surveillance de la Qualité de l'Air

**COMPARAISON METROLOGIQUE D'ANALYSEURS, CAPTEURS ET  
PRELEVEURS PASSIFS DE POLLUANTS GAZEUX ATMOSPHERIQUES –  
APPLICATION A L'AMMONIAC ET A L'HYDROGENE SULFURE**

---

Hichem BOUZIDI (IMT Nord Europe)

*Vérification : Crunaire, Sabine, IMT Nord Europe,*

*Approbation : Locoge, Nadine, IMT Nord Europe, le 28/08/2024*

*Liste des personnes ayant participé à l'étude : Tison, Emmanuel, IMT Nord Europe ; Hanne, François, IMT Nord Europe ; Promonet, Florian, IMT Nord Europe ; Crunaire, Sabine, IMT Nord Europe*

## LE LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'AIR

---

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est un groupement d'intérêt scientifique constitué des laboratoires de l'IMT Nord Europe, de l'Ineris et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches en appui au 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). 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

---

<b>RESUME .....</b>	<b>6</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>10</b>
<b>REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS.....</b>	<b>13</b>
<b>1. INTRODUCTION .....</b>	<b>14</b>
<b>2. LES COMPARAISONS INTERLABORATOIRES (CIL) D'ANALYSEURS, CAPTEURS ET PRELEVEURS PASSIFS .....</b>	<b>15</b>
2.1 Contexte général .....	15
<b>3. PROGRAMME DES ESSAIS .....</b>	<b>16</b>
<b>4. CHRONOLOGIE DES EXERCICES.....</b>	<b>17</b>
<b>5. MATERIELS MIS EN ŒUVRE .....</b>	<b>20</b>
5.1 Matériels des participants.....	20
5.2 Matériels mis en œuvre pour la CIL .....	20
<b>6. CONDITIONS AMBIANTES .....</b>	<b>21</b>
<b>7. CONFIDENTIALITE DES RESULTATS .....</b>	<b>23</b>
<b>8. CIL H<sub>2</sub>S.....</b>	<b>23</b>
8.1 Listes des participants et du matériel utilisé .....	24
8.2 Suivi temporel des concentrations en H <sub>2</sub> S.....	26
8.3 Test d'homogénéité de la ligne de prélèvement durant la CIL H <sub>2</sub> S.....	26
8.4 Résultats.....	27
8.4.1 Evaluation de la linéarité des mesures en air sec et air humide des instruments	27
8.4.2 Limite de détection .....	29
8.4.3 Temps de réponse .....	31
8.4.4 Evaluation de la distribution des valeurs des mesures en air sec et en air humide .....	34
8.4.5 Recherche des valeurs isolées et des valeurs aberrantes.....	35
8.4.6 Répétabilité et reproductibilité.....	40
8.4.7 Evaluation des performances des dispositifs en air ambiant dopé .....	41
8.4.8 Statistique de performance pour les mesures air sec, air humide et air ambiant dopé : Estimation de la justesse (z'-score).....	44

8.4.9	Effet d'un flux d'air sec sur la performance des analyseurs Teledyne API modèle T101.....	47
<b>9.</b>	<b>CIL NH<sub>3</sub>.....</b>	<b>49</b>
9.1	Liste des participants et du matériel utilisé.....	49
9.2	Suivi temporel des concentrations en NH <sub>3</sub> .....	51
9.3	Test d'homogénéité de la ligne de prélèvement durant la CIL NH <sub>3</sub> .....	51
9.4	Résultats.....	52
9.4.1	Evaluation de la linéarité des dispositifs pour des mesures en air sec et air humide .....	52
9.4.2	Limite de détection .....	57
9.4.3	Temps de réponse.....	59
9.4.4	Evaluation de la distribution des mesures NH <sub>3</sub> en air sec et air humide .....	61
9.4.5	Evaluation de la distribution des mesures NH <sub>3</sub> en air ambient dopé.....	61
9.4.6	Recherche des valeurs isolées et des valeurs aberrantes pour la CIL NH <sub>3</sub> .....	64
9.4.7	Répétabilité et reproductibilité de la CIL NH <sub>3</sub> .....	65
9.4.8	Statistique de performance pour les mesures air sec, air humide et air ambient dopé : Estimation de la justesse (z'-score).....	66
9.4.9	Mesure d'ammoniac par l'utilisation de préleveurs passifs (Radiello code 168) .	68
<b>10.</b>	<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>75</b>
<b>11.</b>	<b>GLOSSAIRE .....</b>	<b>79</b>
<b>12.</b>	<b>LISTE DES ANNEXES .....</b>	<b>81</b>



## RESUME

---

La mesure sélective des polluants atmosphériques, gazeux et particulaires, est essentielle pour comprendre la chimie de l'atmosphère et les mécanismes de transfert des polluants. L'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) est le troisième composé azoté gazeux le plus abondant dans l'atmosphère, après le diazote ( $\text{N}_2$ ) et le monoxyde d'azote ( $\text{NO}$ ). Il joue un rôle clé dans les processus physico-chimiques atmosphériques et, une fois déposé, dans les processus biogéochimiques avec des impacts sur les écosystèmes tels que l'acidification des sols et l'eutrophisation. De plus, l'ammoniac réagit rapidement avec les composés acides présents dans l'atmosphère comme l'acide sulfurique ou les acides nitrique ou nitreux, contribuant ainsi à la formation de particules fines. La nécessité de mieux comprendre le rôle de l'ammoniac relève d'une grande importance, alors que les émissions de ce composé provenant majoritairement du secteur agricole sont relativement constantes depuis ces dernières années et que le pays s'efforce d'élaborer des stratégies de gestion efficaces pour les particules fines, dans le but d'atténuer les préoccupations liées aux impacts sur la santé publique et sur l'environnement.

Les émissions de sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ) proviennent de sources d'origine humaine telles que la production de gaz naturel ou le traitement des déchets, ou de sources naturelles telles que les émissions volcaniques ou la décomposition des algues dans les zones d'échouement. La présence de ce gaz dans l'atmosphère a des conséquences sur la santé humaine et les écosystèmes en participant notamment aux processus d'acidification des sols et des eaux.

Afin d'étudier les phénomènes physico-chimiques dans lesquels interviennent le  $\text{H}_2\text{S}$  et le  $\text{NH}_3$  dans l'atmosphère et de rendre compte de l'efficacité des mesures d'atténuation mises en place, une détermination fiable et traçable des concentrations dans l'air pour ces composés est nécessaire.

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) permet le raccordement et l'étalonnage des analyseurs automatiques dans les laboratoires du LCSQA-LNE, avec des incertitudes élargies relatives inférieures à 2 % ( $k=2$ ). De plus, le LNE travaille également sur le développement d'étalon de référence pour le  $\text{H}_2\text{S}$  afin de répondre aux différents besoins exprimés par les AASQA. Cette référence pourrait dans un premier temps être basée sur la méthode de génération dynamique par perméation gazeuse, comme dans le cas de l'ammoniac. Cependant, ces raccordements ne peuvent être délocalisés jusqu'à la station de mesure ce qui pose la question de l'impact du déploiement sur le terrain des instruments de mesure.

Par ailleurs, l'article 16 de l'arrêté du 16 avril 2021 relatif au dispositif national de surveillance de la qualité de l'air ambiant exige des AASQA qu'elles participent aux comparaisons interlaboratoires (CIL) préconisées par le LCSQA dans le but de garantir l'exactitude et la qualité des données produites par le dispositif national de surveillance mais aussi d'améliorer les pratiques et d'identifier les axes des progrès à mettre en œuvre. Ces deux derniers objectifs étant encore plus importants pour la surveillance des polluants

émergents ou d'intérêt national pour lesquels les méthodologies de surveillance ne font pas nécessairement l'objet d'un référentiel normatif.

Dans ce contexte, le LCSQA-IMT Nord Europe a organisé deux CIL pour évaluer la mesure spécifique du H<sub>2</sub>S et de l'ammoniac. Ces CIL ont été réalisées du 28 novembre au 8 décembre 2022 au Centre d'Enseignement, de Recherche et d'Innovation Energie Environnement (CERI EE) de l'IMT Nord Europe à Douai. Les objectifs principaux de ces comparaisons étaient les suivants : (i) Valider la capacité technique de l'IMT Nord Europe à générer des mélanges gazeux de H<sub>2</sub>S et NH<sub>3</sub> dans des matrices sèches et humides ( $H_r \approx 55\%$ ) en utilisant une ligne spécifique à haut débit revêtue en SilcoNert®2000 ; (ii) Estimer les éventuels biais entre les différents types d'analyseurs, capteurs et préleveurs passifs utilisés par les AASQA, les industriels et les laboratoires de recherche nationaux, basés sur des technologies de mesure différentes ; (iii) Tester la faisabilité de l'utilisation d'une chambre d'exposition pour accueillir des systèmes capteurs ou des préleveurs passifs pour les CIL à venir.

Pour la CIL dédiée à la mesure du H<sub>2</sub>S, il s'agit d'un premier exercice regroupant six AASQA et l'IMT Nord Europe en tant que représentant du LCSQA, avec un total de sept analyseurs et deux capteurs électrochimiques. Les résultats de la comparaison dans une plage de mesure allant de 0 et 100 ppb ont permis d'évaluer la linéarité des dispositifs. Les réponses des analyseurs Teledyne API-T101 et des capteurs électrochimiques ont été fortement influencées par l'humidité, avec un écart relatif entre les pentes déterminées en air humide par rapport à celles déterminées en air sec pouvant atteindre +64%. Il est apparu que les performances de la majorité des analyseurs TAPI-T101 ont été influencées par la matrice sèche. En témoigne (i) une dispersion plus importante des données obtenues en air sec par rapport aux mesures en matrice humide (air humide et ambiant), et (ii) des z'-score plus satisfaisants (< 2) pour les mesures en air humide par rapport à l'air sec. Les mesures en air ambiant montrent des résultats satisfaisant pour tous les participants.

La CIL pour l'ammoniac a impliqué huit AASQA, un industriel, deux laboratoires de recherche et l'IMT Nord Europe en tant que représentant du LCSQA. Cette étude a révélé une bonne cohérence des mesures pour la majorité des instruments, que ce soit dans une matrice synthétique (air sec ou humide) ou dans les mesures réalisées en air ambiant dopé avec des z'-score satisfaisants (< 2) pour la majorité des participants. Globalement, une grande homogénéité des données a été observée lors des mesures en air sec par rapport à celles en air humide. Cela est probablement dû au fait que les analyseurs équipés d'un filtre PM en entrée non chauffé semblent être davantage impactés par l'humidité, ce qui se traduit également par des temps de réponses nettement plus longs pour ces appareils. Les mesures en air ambiant dopé à 60 ppb d'ammoniac ont révélé des sous-estimations au regard de la concentration théorique générée d'ammoniac. Des travaux futurs seront axés sur l'amélioration de la génération de concentrations ciblées, stables dans le temps et reproductibles de polluants en air ambiant dopé.

L'exploitation des données des deux CIL a permis de déterminer les variances de répétabilité et de reproductibilité associées aux mesures fournies par l'ensemble des participants. Les CIL dédiées au H<sub>2</sub>S et au NH<sub>3</sub> ont également permis de confirmer l'opérationnalité de la chambre d'exposition en SilcoNert®2000 utilisée pour accueillir les

systèmes capteurs et les préleveurs passifs. La comparaison entre les résultats obtenus par l'ensemble des analyseurs et les préleveurs Radiello® code 168 a montré une différence significative en matrice air sec et air ambiant dopé, contrairement à un bon accord en air humide. Cependant, des travaux sont en cours afin de mieux caractériser cette chambre avant l'organisation de futurs CIL. Les résultats préliminaires ont montré une adsorption de l'ammoniac sur les ventilateurs utilisés pour l'homogénéisation dans la chambre, ce qui pourrait expliquer les sous-estimations des préleveurs Radiello® code 168 par rapport à la concentration moyenne déterminée par l'ensemble des analyseurs en air sec. Pour finir, la ligne spécifique à haut débit d'une longueur de 16 m, traitée en SilcoNert®2000 a démontré son applicabilité pour générer des concentrations stables et reproductibles de H<sub>2</sub>S et NH<sub>3</sub> pour des concentrations allant jusqu'à 100 ppb, avec une humidité relative d'environ 55 % et à température de 23 °C ± 1 °C.



## ABSTRACT

---

The selective measurement of atmospheric pollutants, both gaseous and particulate, is essential for understanding atmospheric chemistry and pollutant transfer mechanisms. Ammonia (NH<sub>3</sub>) is the third most abundant gaseous nitrogen compound in the atmosphere, after nitrogen (N<sub>2</sub>) and nitric oxide (NO). It has long played a crucial role in atmospheric chemical processes and, upon deposition, in biogeochemical processes such as soil acidification and eutrophication, impacting ecosystems. Moreover, ammonia rapidly reacts with atmospherically-formed sulfuric and nitric acids, contributing to fine particle formation. The need for a better understanding of its role has become evident in recent years, with increasing ammonia emissions from intensive livestock facilities are on the increase and the Nation works to craft effective management strategies for fine particles to address concerns about public health and environmental impacts.

Hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) emissions, whether from anthropogenic sources such as natural gas production or natural sources like volcanic emissions or algae decomposition in coastal areas, contribute to the presence of this gas in trace amounts in the atmosphere. H<sub>2</sub>S is concerning due to its detrimental effects on health. Moreover, it significantly contributes to the formation of atmospheric aerosols and participates in soil and water acidification processes. These H<sub>2</sub>S emissions have consequences for ecosystems and require accurate monitoring and measurement to assess their environmental impact.

To study the physicochemical phenomena involving H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub> in the atmosphere and to assess the effectiveness of mitigation measures, a reliable and traceable determination of air concentrations for these compounds is necessary. In this context, LCSQA-IMT Nord Europe organized two interlaboratory comparisons (ILCs) to evaluate measurements of H<sub>2</sub>S and ammonia. These ILCs were conducted from November 28 to December 8, 2022, at the Centre for Education, Research and Innovation in Energy Environment (CERI EE) of IMT Nord Europe in Douai. The main objectives of these comparisons were to:

1. validate the technical capability of IMT Nord Europe to generate H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub> gas mixtures in dry and humid matrices (Hr ≈ 55%) using a high-flow SilcoNert®2000 coated specific line.
2. estimate potential biases between different types of analyzers, sensors, and passive samplers used by AASQAs, industries, and national research laboratories, based on different measurement technologies.
3. test the feasibility of using an exposure chamber to accommodate sensor systems or passive samplers for future ILCs.

For the H<sub>2</sub>S measurement ILC, it involved six AASQAs and IMT Nord Europe as a representative of LCSQA, with a total of seven analyzers and two electrochemical sensors. The comparison results in a measurement range from 0 to 100 ppb allowed for evaluating the linearity of the devices. The responses of Teledyne API-T101 analyzers and electrochemical sensors were strongly influenced by humidity, with a relative difference in humid-air to dry-air slopes reaching up to "+64%" compared to dry-air measurements. It was evident that the majority of TAPI-T101 analyzer performances were influenced by the dry matrix. This was evidenced by (i) a larger dispersion of data obtained in dry air

compared to measurements in humid matrix (humid and ambient air), and (ii) more satisfactory z'-scores ( $< 2$ ) for measurements in humid air compared to dry air. Ambient air measurements showed satisfactory results for all participants.

The ammonia ILC involved eight AASQAs, one industry, two research laboratories, and LCSQA. This study revealed good measurement consistency for most instruments, both in synthetic matrices (dry or humid air) and in measurements taken in doped ambient air, with satisfactory z'-scores ( $< 2$ ) for the majority of participants. Overall, a high level of data consistency was observed in dry air measurements compared to humid air. This is likely due to the fact that analyzers equipped with non-heated inlet PM filters appear to be more affected by humidity, leading to significantly longer response times for these devices. Measurements in doped ambient air at 60 ppb of ammonia revealed underestimations compared to the theoretically generated ammonia concentration. Future work will focus on improving the generation of targeted, stable, and reproducible pollutant concentrations in doped ambient air.

The exploitation of data from the two ILCs allowed for determining the repeatability and reproducibility variances associated with measurements provided by the participants. The ILCs dedicated to H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub> also confirmed the operational effectiveness of the SilcoNert® 2000 coated exposure chamber used to accommodate sensor systems and passive samplers. The comparison between results obtained by all analyzers and Radiello® code 168 passive samplers showed a significant difference in dry air matrix and doped ambient air, while demonstrating good agreement in humid air. However, efforts are underway to better characterize this chamber before organizing future ILCs. Preliminary results indicated ammonia adsorption on the fans used for homogenization in the chamber, which might explain the underestimations of Radiello® code 168 passive samplers compared to the average concentration determined by all analyzers in dry air. Lastly, the high-flow specific line of 16 meters in length, treated with SilcoNert® 2000, demonstrated its applicability in generating stable and reproducible concentrations of H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub> for concentrations up to 100 ppb, with a relative humidity of approximately 55% and a temperature of  $23\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ .



## REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS

---

Le LCSQA-IMT Nord Europe remercie pour leur contribution, les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air, les industriels et les laboratoires académiques qui ont participé à ces campagnes de comparaison interlaboratoires pour les mesures d'ammoniac et d'hydrogène sulfuré.

## 1. INTRODUCTION

---

Au niveau national, le Laboratoire Central de surveillance de la qualité de l'air (LCSQA) a pour mission 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 années d'une 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 mesure tels que le monoxyde d'azote, le dioxyde d'azote, le dioxyde de soufre, le monoxyde de carbone, l'ozone, le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes.

Cependant à l'heure actuelle, la chaîne nationale d'étalonnage des appareils de mesure n'est pas complètement adaptée pour d'autres polluants gazeux que ceux mentionnés ci-dessus. C'est notamment le cas pour les polluants émergents tels que l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) et le sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ), bien que des mesures soient effectuées en routine sur un nombre conséquent de sites de mesure en France. Ceci peut remettre en question 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'exercice de comparaison LCSQA-IMT Nord Europe des analyseurs automatiques d'ammoniac organisé en 2021<sup>1</sup>, a montré l'applicabilité du système de génération et de la ligne spécifique à haut débit en acier inoxydable revêtue par du SilcoNert®2000 pour la génération en matrice air sec de niveaux contrôlés et stables d'ammoniac sur une gamme comprise entre 11,4 et 51,0 50 ppb, avec des temps de montée et de descente < 5 min quel que soit le niveau de concentration considéré dans cette gamme.

Des travaux menés en 2022 ont permis (i) l'extension de la ligne spécifique à haut débit actuelle afin d'augmenter le nombre de participants à 16, et (ii) la génération de niveaux contrôlés d'ammoniac (jusqu'à 100 ppb) en matrice air humide ( $H_r \approx 55\%$ ) avec des débits jusqu'à  $40 \text{ L min}^{-1}$  suffisants pour l'organisation de Comparaisons Interlaboratoires (CIL). Suite à ces travaux, le LCSQA-IMT Nord Europe a proposé au dispositif national de surveillance de la qualité de l'air l'organisation d'une première et d'une deuxième comparaison métrologique des différents dispositifs (analyseurs, capteurs et préleveurs passifs), respectivement dédiées à la mesure spécifique de l'hydrogène sulfuré ( $\text{H}_2\text{S}$ ) et de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ). Trois objectifs principaux ont été poursuivis :

1. Valider les modalités d'organisation d'essais de comparaison d'analyseurs automatiques utilisés en France pour la mesure « on-line » de ces 2 polluants, et éventuellement identifier les leviers d'actions à mettre en place pour pérenniser ces essais et les étendre à d'autres polluants gazeux émergents ;
2. Estimer le biais potentiel sur la mesure de l'ammoniac et du sulfure d'hydrogène en matrices sèche, humide et air ambiant en comparant les résultats obtenus par les différents analyseurs participant à l'exercice ;

---

<sup>1</sup>Rapport d'étude « Comparaison métrologique d'analyseurs de polluants gazeux atmosphériques - Application aux analyseurs d'ammoniac » (LCSQA – mai 2022), 43 p.

3. Tester la faisabilité de l'utilisation conjointe d'une chambre d'exposition pour permettre la comparaison de systèmes capteurs et de préleveurs passifs (avec analyse différée en laboratoire).

Cet exercice a donc été proposé à toutes les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), à des industriels du secteur de l'instrumentation, mais aussi à plusieurs laboratoires de recherche nationaux équipés d'au moins un analyseur automatique, de capteurs ou utilisant des préleveurs passifs de H<sub>2</sub>S et/ou de NH<sub>3</sub>, (toutes marques et types confondus). Par « analyseur automatique » on entend ici des systèmes de mesure autonomes, à lecture directe et fonctionnant par prélèvement d'un échantillon d'air à un débit maximum de 2 L.min<sup>-1</sup>.

Les essais ont été réalisés sur deux semaines distinctes comprenant l'arrivée et la mise en place des dispositifs :

1. CIL H<sub>2</sub>S : du 28 novembre au 2 décembre 2022. Un total de 7 participants, dont 6 AASQA et un membre du LCSQA, ont participé à cet exercice. Un total de 9 analyseurs et capteurs différents a été déployé pour mesurer les concentrations en sulfure d'hydrogène.
2. CIL NH<sub>3</sub> : du 5 au 8 décembre 2022. Cette comparaison a impliqué 12 participants, dont 8 AASQA, deux laboratoires de recherche, un industriel et un membre du LCSQA. Un total de 14 dispositifs différents, comprenant des analyseurs et des préleveurs passifs, a été utilisé pour mesurer les concentrations en ammoniac.

## 2. LES COMPARAISONS INTERLABORATOIRES (CIL) D'ANALYSEURS, CAPTEURS ET PRELEVEURS PASSIFS

---

### 2.1 Contexte général

Les deux comparaisons interlaboratoires d'analyseurs et capteurs pour le H<sub>2</sub>S et d'analyseurs et préleveurs passifs pour le NH<sub>3</sub>, sont des exercices d'aptitudes mettant en comparaison plusieurs instruments mesurant un même mesurande. Ces comparaisons font partie intégrante de la démarche qualité adoptée par les membres du Dispositif National de Surveillance de la Qualité de l'Air (DNSQA).

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

- évaluation des performances analytiques des DNSQA sur un même échantillon homogène ;
- identification des problèmes en accompagnement éventuellement de l'émission de proposition d'actions d'amélioration ;
- comparaison de méthodes de mesure ;
- amélioration de la confiance (en interne pour le laboratoire mais aussi en externe vis à vis de ses clients<sup>2</sup>) ;
- détection des différences entre participants ;
- estimation des incertitudes de mesure.

---

<sup>2</sup> Le terme « client » est utilisé dans le présent rapport au sens « qualité » (norme NF EN 17025). Il peut s'agir de mise à disposition des données à l'Etat ou au public.

Il est crucial d'avoir une confiance permanente dans la performance des laboratoires, non seulement pour les laboratoires eux-mêmes et leurs clients. Les CIL contribuent à maintenir cette confiance en assurant la qualité et la fiabilité des mesures effectuées.

### 3. PROGRAMME DES ESSAIS

---

L'organisateur des CIL H<sub>2</sub>S et NH<sub>3</sub> est le Laboratoire de Métrologie des Polluants Atmosphériques (LMPA) du LCSQA-IMT Nord Europe.

Chaque CIL s'est déroulée pendant une semaine dans les locaux du Centre d'Enseignement, de Recherche et d'Innovation Energie Environnement (CERI – EE) de l'IMT Nord Europe, site de Douai. Cette période comprenait l'arrivée et la mise en place des dispositifs nécessaires. Les CIL ont été réalisées comme suit :

- CIL H<sub>2</sub>S : du 28 novembre au 2 décembre 2022
- CIL NH<sub>3</sub> : du 5 au 8 décembre 2022

L'objectif principal pour chaque participant était de mesurer, à l'aide de ses propres instruments, différentes concentrations de H<sub>2</sub>S ou d'ammoniac dans des matrices sèches et humide (environ 55 %). Ces concentrations ont été générées par le LMPA en utilisant une source spécifique. Cette source est basée sur le principe de dilution par régulation de débit massique de mélange gazeux secs à haute concentration en polluant par un gaz épuré et asséché à haut débit (40 L min<sup>-1</sup>). Pour la distribution du mélange, une ligne spécifiquement conçue pour les CIL a été développée par le LCSQA-IMT Nord Europe<sup>3</sup>. Les débits (gaz haute concentration, air de dilution et éventuellement air humidifié) sont régulés en permanence à l'aide d'un ensemble de régulateurs de débit massique eux-mêmes raccordés à des débitmètres étalons DryCal Definer (Mesa Labs). La linéarité du système a été évaluée sur une gamme de concentration allant de 0 à 100 ppb pour chacun des gaz (H<sub>2</sub>S et NH<sub>3</sub>), avec des vérifications effectuées sur 4 points de concentration différents : 20, 40, 60 et 100 ppb. Les concentrations théoriques en H<sub>2</sub>S et NH<sub>3</sub> ont été générées respectivement en diluant le contenu de deux bouteilles gaz étalon Messer (pureté 99,95 % Vol) contenant un mélange gazeux de 10 ppm de H<sub>2</sub>S et de 10 ppm de NH<sub>3</sub> dans de l'azote. Les deux bouteilles étaient accompagnées d'un certificat d'analyse.

**Note** : la notion de « gaz sec » fait référence à une valeur en humidité relative inférieure ou égale à 10 % (mesurée par l'organisateur) à température ambiante.

En plus des mesures effectuées dans des matrices contrôlées, des mesures en air ambiant extérieur « dopé » ont été effectuées pendant les CIL. Ce dopage est obtenu par injection des polluants H<sub>2</sub>S ou NH<sub>3</sub> à haute concentration.

Le point zéro référence consiste en une mesure **sur air de zéro provenant d'une bouteille d'air de type MESSER 6.0** (pureté 99,9999 % vol.) et comparé à la valeur de l'air zéro « laboratoire ».

Le déroulement de chaque CIL a été réparti selon 4 phases de mesure, qui seront détaillées dans la **section 4** ci-après.

---

<sup>3</sup>Rapport d'étude « Comparaison métrologique d'analyseurs de polluants gazeux atmosphériques - Application aux analyseurs d'ammoniac » (LCSQA – mai 2022), 43 p.

## 4. CHRONOLOGIE DES EXERCICES

---

Les profils temporels des concentrations en  $\text{NH}_3$  ou en  $\text{H}_2\text{S}$  ont été tracés pour chaque appareil et pour l'intégralité de la période CIL (soit environ 4 jours) en utilisant les données brutes fournies par chaque participant. Tous les résultats des mesures effectuées dans l'air sec, l'air humide et l'air ambiant dopé lors des CIL  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{NH}_3$  sont compilés en Annexe 1 et Annexe 2. Chaque CIL s'est déroulée selon les 4 phases de mesure suivantes :

- Phase 1 - *Mesure d'air zéro seul* : cette phase visait à stabiliser chaque instrument et mesurer l'écart absolu au niveau zéro.
- Phase 2 - *Mesure en air sec à quatre niveaux de concentration de  $\text{H}_2\text{S}$  ou  $\text{NH}_3$  générés par dilution d'un mélange haute concentration* : les linéarités ont été établies en 4 points : 20, 40, 60 et 100 ppb et les limites de détection ont été estimées. Dans la mesure du possible, les temps de réponse à la montée et à la descente ont également été déterminés.
- Phase 3 - *Mesure en air ambiant « dopé »* : cette phase a permis de comparer les réponses des différents instruments en présence d'une matrice air ambiant « dopé ».
- Phase 4 – *Mesure en air humide ( $H_r \approx 55\%$ ) pour quatre niveaux de concentration en  $\text{H}_2\text{S}$  ou  $\text{NH}_3$  générés par dilution d'un mélange haute concentration* : les linéarités des dispositifs mis en place ont été établies pour les niveaux de concentration : 20, 40, 60 et 100 ppb. Les limites de détection ont été estimées, et les temps de réponse à la montée et à la descente ont été déterminés.

Les plannings détaillés des deux comparaisons interlaboratoires pour  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{NH}_3$  sont présentés dans le Tableau 1 et Tableau 2.

Tableau 1 : Chronologie de la CIL H<sub>2</sub>S (28 novembre au 2 décembre 2022).

<b>Date</b>	<b>Heure</b>	<b>Tâches</b>
28 novembre 2022	16h00	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Installation et mise en chauffage de équipements</li> </ul>
29 novembre 2022	9h30 – 10h30	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Zéro scientifique<sup>4</sup></li> </ul>
	10h30 – 14h30	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Génération de concentrations en H<sub>2</sub>S (20 – 100 ppb) en air sec (Débit : 40 L min<sup>-1</sup>) : étude de la linéarité</li> </ul>
	16h00	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Génération d'air ambiant dans la ligne de prélèvement (Débit : 34 L min<sup>-1</sup>)</li> </ul>
30 novembre 2022	10h10	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Enrichissement de l'air ambiant avec 40 ppb de H<sub>2</sub>S. 2 essais successifs ont été effectués</li> </ul>
	11h – 13h50	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Retour à la génération d'air sec dans la ligne de prélèvement</li> <li>• Génération de concentrations en H<sub>2</sub>S de 20 ppb et 40 ppb pour étudier la répétabilité en air sec</li> </ul>
	14h00	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Génération d'air zéro humide (H<sub>R</sub> ≈55 % et Temp ≈23 °C)</li> </ul>
	15h00 – 17h00	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Génération de deux niveaux de concentrations en H<sub>2</sub>S (20 et 40 ppb) en air humide (Débit : 40 L min<sup>-1</sup>) : étude de la linéarité</li> </ul>
01 décembre 2022	7h30 – 10h00	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Génération de deux niveaux de concentrations en H<sub>2</sub>S (60 et 100 ppb) en air humide (Débit : 40 L min<sup>-1</sup>) : étude de la linéarité</li> </ul>
	10h15 – 12h00	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Retour à la génération d'air sec dans la ligne de prélèvement (Débit : 40 L min<sup>-1</sup>)</li> <li>• Génération de concentrations de 40 ppb et 20 ppb de H<sub>2</sub>S en air sec</li> </ul>
	16h35	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Génération de 40 ppb de H<sub>2</sub>S en air sec : vérification des mesures en air sec</li> </ul>
02 décembre 2022	7h40 – 8h10	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Génération de 40 ppb de H<sub>2</sub>S en air sec : étude de l'effet d'un flux d'air sec prolongé sur l'efficacité des convertisseurs des analyseurs</li> </ul>
	10h00	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Désinstallation des équipements</li> </ul>
10 décembre 2022 au 31 janvier 2023		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Envoi des données de mesure validées au LCSQA-IMT Nord Europe par email</li> </ul>

<sup>4</sup> « Zéro scientifique » représente une mesure sur un air reconstitué type Messer qualité 6.0

Tableau 2 : Chronologie de la CIL NH<sub>3</sub> (5 au 8 décembre 2022).

<b>Date</b>	<b>Heure</b>	<b>Tâches</b>
05 décembre 2022	9h00	• Installation et mise en chauffage des équipements
	16h00	• Génération d'air zéro sec
06 décembre 2022	9h30 – 10h30	• Zéro scientifique <sup>4</sup>
	10h30 – 14h30	• Génération de concentrations en NH <sub>3</sub> en air sec : 20 ppb, 40 ppb, 60 ppb et 100 ppb.
	16h35	• Génération d'air ambiant dans la ligne de prélèvement (Débit : 34 L min <sup>-1</sup> )
07 décembre 2022	9h10 – 10h00	• Enrichissement de l'air ambiant avec 60 ppb de NH <sub>3</sub>
	10h10	• Génération d'air zéro humide
	13h30 – 17h30	• Génération de concentrations en NH <sub>3</sub> en air humide : 20 ppb, 40 ppb, 60 ppb et 100 ppb
08 décembre 2022	12h35 – 14h35	• Génération d'une concentration de 60 ppb en air humide : étude de la répétabilité
		• Permutation des lignes de prélèvement entre deux participants : estimation de l'homogénéité des concentrations dans la ligne
10 décembre 2022 au 31 janvier 2023		• Envoi des données de mesure validées au LCSQA-IMT Nord Europe par email

## 5. MATERIELS MIS EN ŒUVRE

### 5.1 Matériels des participants

Les participants ont utilisé leurs propres moyens pour mesurer les concentrations en H<sub>2</sub>S ou NH<sub>3</sub>. Les détails concernant les matériels utilisés, les méthodes de mesure, les pas de temps d'acquisition et les lignes de prélèvements utilisées sont répertoriés dans le Tableau 3 et Tableau 8.

### 5.2 Matériels mis en œuvre pour la CIL

Les générations d'hydrogène sulfuré et d'ammoniac pour cet exercice sont basées sur le principe de dilution d'un mélange gazeux à haute concentration (HC) en polluant par un air épuré à haut débit. Comme le montre la Figure 1 ci-après, le LMPA est divisé en deux parties. La première est appelée « zone de génération » et la seconde « zone de mesure ».

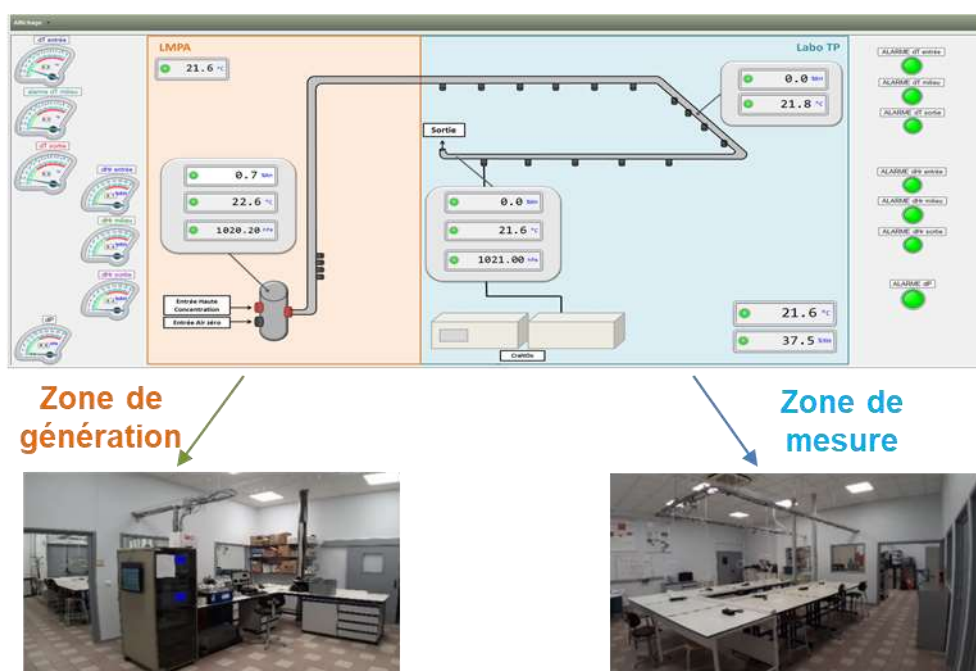


Figure 1 : Zones de génération et de mesure du LMPA.

Dans les cas des mesures en matrices sèche et humide, le gaz de dilution (Gaz Epuré Haut Débit, GEHD) est un air épuré chimiquement conformément à la norme NF X43-055<sup>5</sup>. Le contrôle des débits des polluants à haute concentration et d'air épuré est opéré par régulation massique. Le gaz de dilution sera dans un premier temps sec, c'est-à-dire que sa valeur en Humidité Relative (H<sub>r</sub>) sera inférieure ou égale à 10%H<sub>r</sub>, puis humidifié autour de 55%H<sub>r</sub> à température ambiante (23°C ± 1°C). L'ensemble du banc de génération est contrôlé par un logiciel réalisé sous LabVIEW® (voir Figure 2).

<sup>5</sup> NF X43-056 Février 2017 - Air ambiant - Métrologie appliquée au mesurage des polluants atmosphériques gazeux - Raccordement des résultats de mesurage aux étalons

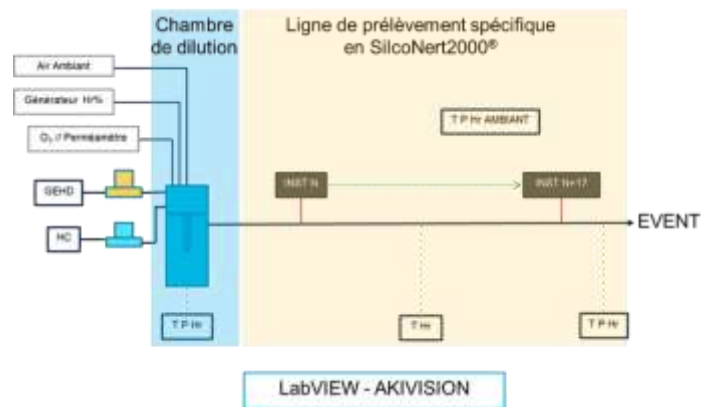


Figure 2 : Schéma de principe utilisé pour la mise en œuvre des gaz d'essais au LMPA (GEHD : Gaz Epuré Haut Débit ; HC : Gaz Haute Concentration).

L'air en sortie de chambre de dilution (en acier inoxydable traité SilcoNert2000®) est diffusé dans une ligne spécifique à haut débit en acier inoxydable traité SilcoNert2000® de 16 m de long et ½" de diamètre externe (cf. Figure 3) sur laquelle chaque participant est connecté à un emplacement dédié pour l'ensemble de l'exercice.

La connexion entre la ligne spécifique à haut débit et l'instrument de mesure est réalisée à l'aide d'un tube 4/6 mm en PFA ou en SilcoNert®2000 d'une longueur de 1,8 m (+ raccord ¼") fournie par le participant ou l'organisateur.



Figure 3 : Ligne de prélèvement spécifique en acier inoxydable traité SilcoNert2000® de 16 m de long et ½" de diamètre.

Les paramètres physiques dans la ligne tels que la température, l'humidité relative et la pression sont mesurés et enregistrés en continu. Différents points de mesure ont également été disposés dans l'air ambiant du laboratoire pour surveiller les conditions ambiantes. L'homogénéité et la stabilité de la génération sont contrôlées durant l'exercice en opérant à une inversion du positionnement des voies d'entrée entre deux participants.

## 6. CONDITIONS AMBIANTES

L'exercice a eu lieu dans un laboratoire climatisé, assurant des conditions ambiantes contrôlées. La Figure 4 illustre le suivi de la température et l'humidité relative dans la ligne spécifique à haut débit au LMPA tout au long des CIL H<sub>2</sub>S et NH<sub>3</sub>, avec un temps initial qui correspond aux 2 lundis de chacune des 2 semaines de CIL.

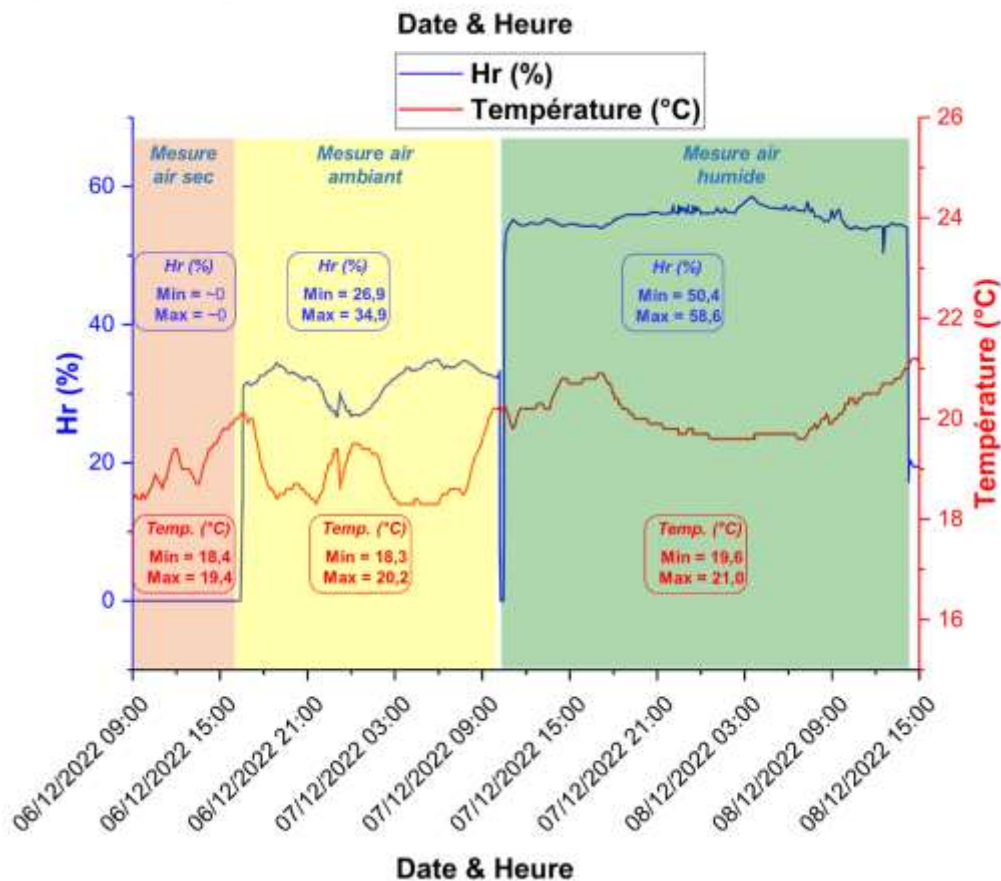
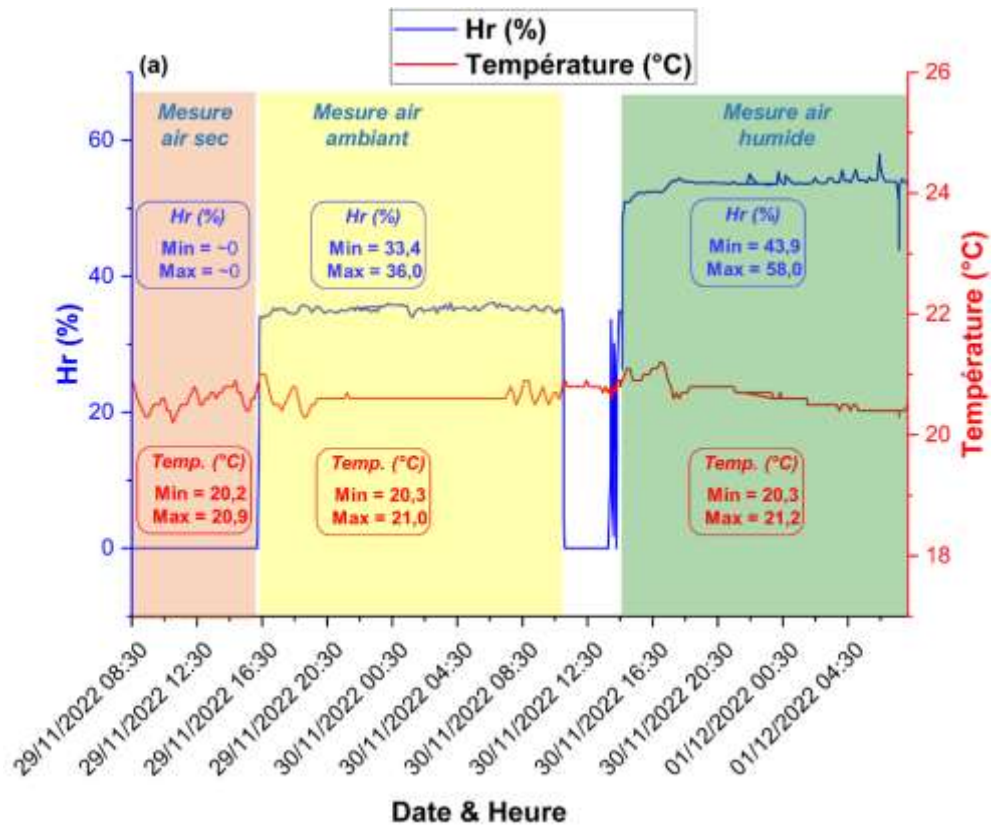


Figure 4 : Suivi de la température ambiante et de l'humidité relative dans la ligne spécifique à haut débit du LMPA pour (a) CIL H<sub>2</sub>S et (b) CIL NH<sub>3</sub>.

Pendant la CIL H<sub>2</sub>S, la température moyenne lors des mesures réalisées dans des conditions d'air « sec », « ambiant » et « humide » entre le 29 novembre et le 1<sup>er</sup> décembre 2022, est restée pratiquement constante avec une valeur moyenne de 20,6°C et une plage de variation inférieure à 1,5°C (voir Figure 4a). Les valeurs d'humidité relative dans la ligne spécifique à haut débit étaient respectivement autour de 0%<sub>Hr</sub>, 35,2%<sub>Hr</sub> et de 53,9%<sub>Hr</sub> pendant les périodes de mesure en conditions « sèches », « ambiante » et « humide ».

Pendant la CIL NH<sub>3</sub>, la température ambiante dans la ligne spécifique à haut débit est restée dans une plage de variation inférieure à 3°C. Des valeurs d'humidité relative d'environ 0%<sub>Hr</sub> ont été mesurées dans la ligne spécifique à haut débit lors des mesures en air sec (voir Figure 4b). Pendant la période ciblée pour les mesures en air ambiant dopé, une valeur moyenne d'humidité relative de 32,7%<sub>Hr</sub> a été mesurée. L'humidité est restée stable dans une plage de variation d'humidité relative inférieure à 4%<sub>Hr</sub>. Enfin, pour les mesures en air humide, l'humidité relative est restée stable dans une plage de variation inférieure à 2,5%<sub>Hr</sub> avec une valeur moyenne de 54,5%<sub>Hr</sub>.

Les travaux réalisés au laboratoire en 2022 ont permis de travailler dans des conditions de température et d'humidité relativement stables lors des deux CIL.

## 7. 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.**

Afin de préserver l'anonymat de chaque participants, une lettre d'identification confidentielle a été attribuée de manière aléatoire à chaque instrument pour chacune des 2 CIL.

Cette lettre d'identification confidentielle a été communiquée aux personnes impliquées dans l'exécution du programme, accompagnée du rapport de synthèse de l'essai interlaboratoires.

## 8. CIL H<sub>2</sub>S

---

Du 28 novembre au 2 décembre 2022, une CIL portant sur la mesure de H<sub>2</sub>S a été effectuée. Cette CIL a utilisé un ensemble d'analyseurs automatiques ainsi que deux capteurs qui étaient positionnés dans une chambre d'exposition balayée par le même flux que celui balayant la ligne spécifique à haut débit. L'acquisition et la validation technique des données étaient à la charge des participants. Le calage horaire des instruments au début des CIL et la vérification durant les CIL ont été opérés par le LCSQA-IMT Nord Europe.

## **8.1 Listes des participants et du matériel utilisé**

Six AASQA (Atmo Auvergne-Rhône-Alpes, Air Breizh, Atmo Normandie, Atmo Nouvelle-Aquitaine, Air Pays de la Loire et AtmoSud) et le LCSQA (représenté par l'IMT Nord Europe) ont participé à l'exercice de comparaison après avoir reçu le détail du protocole proposé (cf. Annexe 13). La liste des participants, les instruments mis en place pour la comparaison, leurs marques/références, leurs principes de mesures, les pas de temps d'intégration ainsi que la description des lignes de prélèvement utilisées sont détaillés dans le Tableau 3 ci-après.

Tableau 3 : Liste des participants à la CIL H<sub>2</sub>S 2022 et type d'instruments mis en œuvre.

<b>Participant</b>	<b>Instrument (Type, marque et référence)</b>	<b>Principe de mesure</b>	<b>Pas de temps d'intégration</b>	<b>Ligne de prélèvement</b>
<b>A</b>	Analyseur - Teledyne API - T101	Oxydation catalytique (315°C) ; détection par fluorescence UV	1 min	Ligne passivée en PFA (1/4")
<b>B</b>	Analyseur - Horiba - APSA-370 (+module TRS)	Oxydation catalytique ; détection par fluorescence UV	5 min	Ligne passivée en PFA (1/4")
<b>C</b>	Analyseur - Teledyne API - T101	Oxydation catalytique (315°C) ; détection par fluorescence UV	1 min	Ligne passivée en PFA (1/4")
<b>D</b>	Capteur - Envea - Cairsens N°11050 (Cairsens 1)	Electrochimie	1 min	Ligne passivée en PFA (1/4") + chambre d'exposition en acier inoxydable traitée Silconert® 2000
<b>E</b>	Capteur - Envea – Cairsens N° 11051 (Cairsens 2)	Electrochimie	1 min	Ligne passivée en PFA (1/4") + chambre d'exposition en acier inoxydable traitée Silconert® 2000
<b>F</b>	Analyseur - Teledyne API - T101	Oxydation catalytique (315°C) ; détection par fluorescence UV	5 min	Ligne passivée en PFA (1/4")
<b>G</b>	Analyseur - Horiba - APSA-370	Oxydation catalytique ; détection par fluorescence UV	Horaire	Ligne passivée en PFA (1/4")
<b>H</b>	Analyseur - Teledyne API - T101	Oxydation catalytique (315°C) ; détection par fluorescence UV	Données relevées manuellement « à la volée » durant les 10 dernières minutes de chaque niveau de concentration	Ligne passivée en PFA (1/4")
<b>I</b>	Analyseur - Envea - AF22M	Conversion thermique ; détection par fluorescence UV	Données relevées manuellement « à la volée » durant les 10 dernières minutes de chaque niveau de concentration	Ligne passivée en PFA (1/4")

## 8.2 Suivi temporel des concentrations en H<sub>2</sub>S

La Figure 5 illustre un exemple de suivi de la concentration en H<sub>2</sub>S réalisé par le participant B.

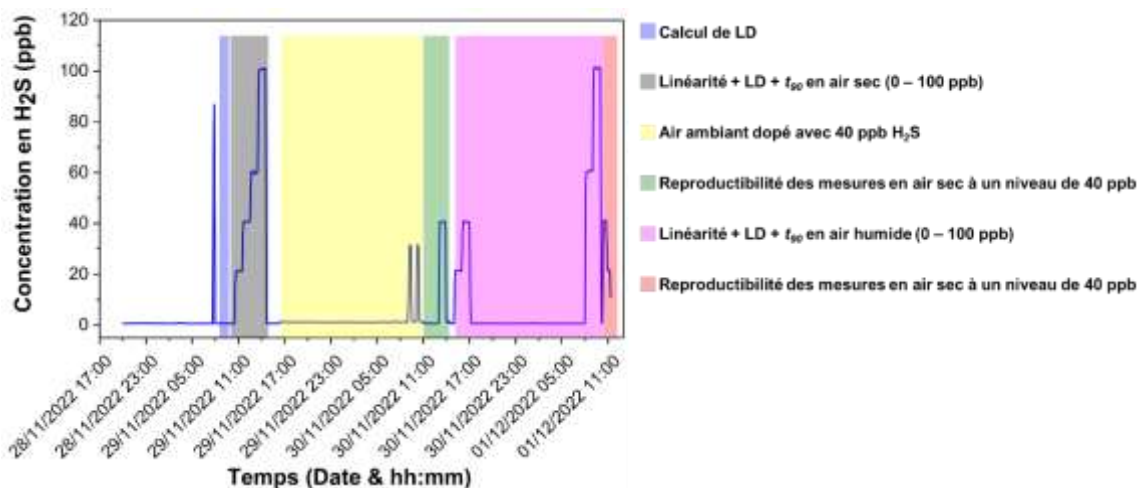


Figure 5 : Exemple de suivi de concentrations en H<sub>2</sub>S - profil type du participant B à la CIL H<sub>2</sub>S 2022.

## 8.3 Test d'homogénéité de la ligne de prélèvement durant la CIL H<sub>2</sub>S

La fiabilité de l'évaluation des performances d'un laboratoire au moyen d'une comparaison interlaboratoires est conditionnée notamment par l'homogénéité des concentrations arrivant aux différents points d'échantillonnage. L'homogénéité et la stabilité de la génération dans la ligne spécifique à haut débit et de la ligne de prélèvement ont été vérifiées durant les essais. Un contrôle a été effectué avant le début de la CIL. La Figure 6 illustre les mesures de concentrations en H<sub>2</sub>S (à 100 ppb) dans l'air humide en fonction de la position des participants le long de la ligne de prélèvement, du participant H situé au début de la ligne au participant E placé en fin de ligne.

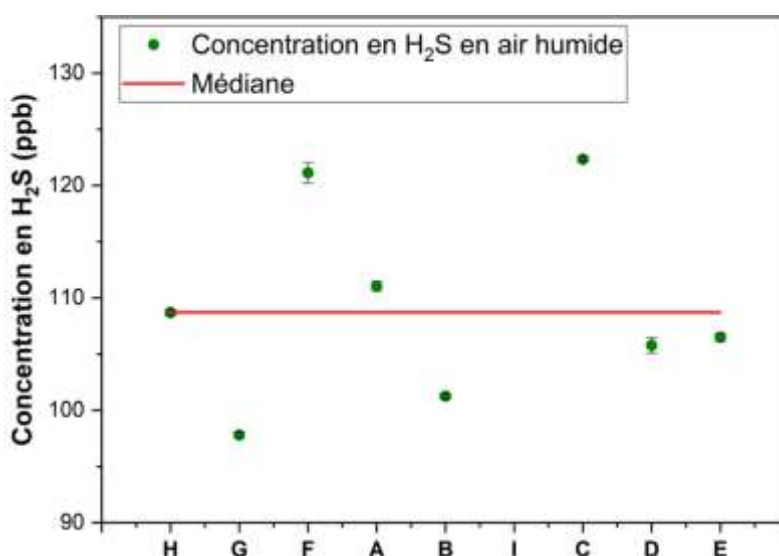


Figure 6 : Vérification de l'homogénéité de la ligne spécifique à haut débit et de la ligne de prélèvement pendant la CIL H<sub>2</sub>S au niveau 100 ppb en air humide.

Dans la Figure 6, les mesures effectuées en présence d'air humide mettent en évidence une cohérence des résultats pour les réponses des analyseurs/capteurs de l'ensemble des participants, avec des concentrations se situant autour de la médiane. Ces résultats confirment ainsi l'homogénéité des concentrations en H<sub>2</sub>S dans la ligne spécifique à haut débit et dans la ligne de prélèvement.

## 8.4 Résultats

### 8.4.1 Evaluation de la linéarité des mesures en air sec et air humide des instruments

Les linéarités en air sec et air humide ont été évaluées en traçant la moyenne des concentrations mesurées pour chaque niveau de concentration pour les 10 dernières minutes de chaque palier, en fonction de la « concentration théorique générée » conformément à la section 3 : Programme d'essai. Les droites de régression correspondantes pour chaque participant sont regroupées dans l'Annexe 1. Les pentes, les ordonnées à l'origine, les coefficients de détermination ( $R^2$ ) ainsi que les écarts relatifs sur les pentes entre l'air humide et l'air sec obtenus pour chacun des participants sont récapitulés dans le Tableau 4 ci-après.

Note : En raison d'un **dysfonctionnement lié à une lampe UV défectueuse**, les données de l'analyseur **AF22M (Envea)** du participant I ont été **exclues** de la suite du traitement de données.

Tableau 4 : Pentas, ordonnées à l'origine et coefficients de détermination obtenus lors de l'établissement des droites de régression de chacun des participants à la CIL H<sub>2</sub>S 2022 en air sec et air humide. Les valeurs en couleur rouge représentent les valeurs des pentes inférieures à 0,8000 ou supérieures à 1,2000 et les valeurs en orange les valeurs d'ordonnées à l'origine inférieures à -2 ppb ou supérieures à +2ppb.

Participant	Référence instrument	Pente mesure air sec	Ordonnée à l'origine air sec (ppb)	Intervalle de confiance à 95% de l'ordonnée à l'origine (air sec)	Zéro mesurée en présence d'air zéro sec seule	R <sup>2</sup> (air sec)	Pente mesure air humide	Ordonnée à l'origine air humide (ppb)	Intervalle de confiance à 95% de l'ordonnée à l'origine (air humide)	Zéro mesurée en présence d'air zéro humide seule	R <sup>2</sup> (air humide)	Ecart relatif des pentes air humide – air sec (%)
A	T101	0,8521	-1,29	-2,48 – 0,43	-0,58	0,9997	1,1241	-1,49	-2,49 – -0,49	-1,77	0,9999	24
B	APSA-370	0,9984	0,82	-0,15 – 1,80	0,62	0,9999	1,0033	0,73	0,11 – 1,57	0,66	0,9999	0
C	T101	1,0521	1,56	0,76 – 2,35	1,73	0,9999	1,1993	2,30	0,54 – 4,06	1,69	0,9998	12
D	Cairsens 1	0,9768	10,10	7,15 – 13,05	8,64	0,9991	0,9381	11,66	8,52 – 14,81	10,67	0,9989	-4
E	Cairsens 2	0,9737	10,53	7,75 – 13,31	9,16	0,9992	0,9264	13,54	10,13 – 16,94	12,44	0,9987	-5
F	T101	0,5335	-0,93	-3,49 – 1,62	0,33	0,9978	1,2075	0,05	-1,43 – 1,53	-0,17	0,9999	56
G	APSA-370	0,9944	0,30	-0,32 – 0,94	0,10	1,0000	0,9731	0,14	-1,24 – 1,53	0,00	0,9998	-2
H	T101	0,3820	1,03	-8,98 – 11,04	1,20	0,9387	1,0718	-0,62	-9,20 – 7,96	3,80	0,9940	64

Pour les mesures en air sec, les valeurs de pentes varient entre 0,3820 et 1,0521, avec des coefficients de détermination  $R^2$  compris entre 0,9387 et 1,000. Hormis les participants A, F et H, tous les participants montrent une bonne concordance entre les concentrations « théoriques » et mesurées. Leurs pentes sont proches de 1 avec des coefficients de détermination supérieurs à 0,9990, ce qui reflète une excellente linéarité des dispositifs. Les capteurs Cairsens (participants D et E) montrent une réponse systématiquement surestimée d'environ 10 ppb par rapport à la concentration « théorique » (décalage du niveau zéro).

En se basant dans un premier temps uniquement sur les valeurs des pentes (entre 0,3820 et 0,8521), les participants A, F et H semblent sous-estimer les concentrations mesurées par rapport aux concentrations « théoriques », ce qui suggère la nécessité d'ajuster les coefficients d'étalonnage de leurs dispositifs.

Cependant, lors des mesures effectuées en air humide, on observe que les valeurs des pentes des courbes de corrélation sont proches de 1,000 pour l'ensemble des participants. Les deux analyseurs Horiba (participants B et G) présentent des écarts relatifs de pentes d'environ 0 et 2% qui indiquent que leur réponse n'est pas impactée par l'humidité relative du flux d'air prélevé. Tous les autres dispositifs montrent une sensibilité à l'humidité supérieure à 2%. Les capteurs électrochimiques Cairsens d'Envea présentent une diminution de réponse d'environ 5%. Par ailleurs, les analyseurs Teledyne API (participants A, C, F et H) montrent une augmentation de la réponse en présence d'humidité, avec des écarts relatifs de pentes compris entre 12 à 64%. Il convient de se demander quel est l'impact de cette sensibilité à l'humidité sur l'étalonnage des appareils ?

Le Tableau 4 démontre que les intervalles de confiance des résultats de l'ensemble des participants englobent les valeurs mesurées au niveau de zéro en air sec et humide. Cette observation suggère une cohérence notable entre l'ordonnée à l'origine et les mesures réalisées en l'absence de polluant, que ce soit dans des conditions d'air sec ou humide.

#### 8.4.2 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. Il existe différentes méthodes pour estimer la limite de détection. L'estimation de l'écart-type ( $\sigma$ ) peut être réalisée de différentes manières, par exemple basées sur :

- l'écart-type du blanc (par exemple l'écart-type du blanc de zéro scientifique).
- l'écart-type résiduel d'une droite de régression (c'est-à-dire l'erreur quadratique moyenne)
- l'erreur de son ordonnée à l'origine.

Dans le cadre de cette étude, les trois méthodes de calcul de la limite de détection ont été employées. Ainsi, la limite de détection peut être estimée de la manière suivante<sup>6</sup>:

---

<sup>6</sup> ICH guideline Q2 (R2) on validation of analytical procedures – Step 2b, disponible sur : [https://www.ema.europa.eu/en/documents/scientific-guideline/ich-guideline-q2r2-validation-analytical-procedures-step-2b\\_en.pdf](https://www.ema.europa.eu/en/documents/scientific-guideline/ich-guideline-q2r2-validation-analytical-procedures-step-2b_en.pdf).

$$LD = 3,3 * \frac{\sigma}{b}$$

avec :

LD est la limite de détection (ppb) ;

$\sigma$  correspond à l'écart-type résiduel, à l'erreur de l'ordonnée à l'origine ou l'écart-type du zéro (ppb) ;

$b$  est la pente de la droite de régression.

Dans cette étude, les valeurs obtenues pour les limites de détection de chacun des participants selon les trois méthodes sont fournies dans le Tableau 5 ci-dessous.

Tableau 5 : Limites de détection déterminées pour les instruments participants à la CIL H<sub>2</sub>S 2022 (valeurs en couleur rouge indiquent des limites de détection de H<sub>2</sub>S > à la valeur du constructeur).

Participant	Marque / Modèle	A partir de l'écart-type résiduel		A partir de l'écart-type sur l'ordonnée à l'origine		A partir de l'écart-type sur le zéro		LD constructeur (ppb)
		LD air sec (ppb)	LD air humide (ppb)	LD air sec (ppb)	LD air humide (ppb)	LD air sec (ppb)	LD air humide (ppb)	
A	T101	2,44	1,27	1,77	0,92	0,31	0,25	< 0,4 <sup>7</sup>
B	APSA-370 + module TRS	1,40	1,20	1,02	0,87	0,14	0,10	0,1 (ou 2) <sup>8</sup>
C	T101	1,08	2,09	0,78	1,52	0,11	0,06	< 0,4
D	Cairsens 1	4,31 (14,26*)	4,79 (16,97*)	3,13 (13,19*)	3,48 (15,60*)	0,58 (10,87*)	0,59 (12,97*)	30 <sup>9</sup>
E	Cairsens 2	4,07 (14,52*)	5,25 (19,39*)	2,96 (13,51*)	3,81 (18,08*)	1,51 (12,19*)	0,69 (15,24*)	30
F	T101	6,86	1,76	4,98	1,27	0,94	0,16	< 0,4
G	APSA-370	0,91	2,04	0,66	1,48	NA	0,17	0,1 (ou 2)
H	T101	37,45	11,44	27,19	8,30	0,70	0,09	< 0,4

\* : valeur estimée uniquement pour les capteurs Cairsens en tenant compte de la valeur moyenne du blanc (~10 ppb), étant donnée l'absence de correction possible de zéro.

NA : non déterminée.

<sup>7</sup> La spécification technique de l'analyseur Teledyne API T101 est accessible via le lien suivant : <https://www.teledyne-api.com/products/sulfur-compound-instruments/t101>

<sup>8</sup> La spécification technique de l'analyseur HORIBA APSA-370 est accessible via le lien suivant : <https://www.horiba.com/kor/process-and-environmental/products/detail/action/show/Product/apsa-370-ambient-sulfur-dioxide-monitor-4907/>

<sup>9</sup> La spécification technique du capteur Cairsens H<sub>2</sub>S/CH<sub>4</sub>S (0 – 20 ppm) d'ENVEA est accessible via le lien suivant : <https://www.envea.global/fr/s/ambient/micro-capteurs/cairsens-h2s-ch4s/>

L'analyse des limites de détection (LD) au travers de trois méthodes distinctes a mis en évidence des variations significatives entre les participants et les instruments. Globalement, les résultats obtenus en utilisant l'écart-type résiduel, l'erreur sur l'ordonnée à l'origine et l'écart-type des mesures de l'air zéro ont montré des tendances similaires. Les LD déterminées à partir de l'écart-type résiduel étaient généralement les plus élevées, suivies de près par celles calculées à partir de l'erreur sur l'ordonnée à l'origine, et enfin par celles obtenues à partir de l'écart-type de l'air zéro.

En ce qui concerne la matrice humide, une baisse significative des limites de détection a été observée par rapport à la matrice sèche pour les instruments des participants F, H et, dans une moindre mesure, du participant A. En revanche, une légère augmentation a été constatée pour les participants D et E (capteurs électrochimiques) en raison d'une légère hausse du zéro de ces capteurs en air humide. Par rapport aux autres dispositifs, ces capteurs montrent un offset élevé de l'ordre de 10 ppb, quelle que soit la matrice (y compris en air ambiant). Cela pourrait avoir un impact sur l'estimation des limites de détection. Dans ce cas, la formule suivante peut être utilisée pour estimer la limite de détection pour les capteurs :

$$LD = \frac{|a| + 3\sigma}{b}$$

avec :

LD est la limite de détection (ppb) ;

|a| est l'ordonnée à l'origine en valeur absolue (ppb) ;

$\sigma$  est l'écart-type résiduel de la droite de régression, l'erreur sur l'ordonnée à l'origine ou l'écart-type sur les mesure en air zéro (ppb) ;

b est la pente de la droite de régression.

En utilisant cette méthode de détermination de la limite de détection, des valeurs supérieures à 10,87 ppb ont été déterminées pour les capteurs électrochimiques, indépendamment de la matrice.

En comparant ces valeurs estimées aux limites de détection fournies par les constructeurs, les LD obtenues dans le cadre de cette étude à partir de l'écart-type sur les mesures en air zéro étaient globalement inférieurs ou du même ordre de grandeur, indépendamment de la matrice, à l'exception des participants F et H. Il est important de noter que ces différences peuvent être attribuées à divers facteurs, notamment les conditions expérimentales et les caractéristiques intrinsèques des instruments.

### 8.4.3 Temps de réponse

Lors de la CIL H<sub>2</sub>S, Les dispositifs testés ont été soumis à des variations de concentration en H<sub>2</sub>S. Cependant, en se basant sur la Figure 5 et l'Annexe 1, il est difficile d'estimer précisément les temps de réponse de chaque participant à la montée et à la descente pour chaque niveau de concentration.

Dans le cadre de cet exercice, les temps de réponse ont pu être estimés uniquement dans les conditions suivantes :

- 20 ppb et 40 ppb / Matrice air sec ;
- 40 ppb / Matrice air ambiant ;
- 20 ppb et 60 ppb / Matrice air humide.

La méthode de détermination des temps de réponse à la montée et à la descente (lorsque cela était possible) est représentée sur la Figure 7. Le temps de réponse à la montée ( $t_r$ ) comprend à la fois le temps mort et le temps de montée. Le temps mort correspond à la période écoulée entre la génération et le début de la réponse de l'instrument (i.e. 10% de la concentration maximale). Le temps de montée est le temps nécessaire pour passer de 10% à 90% de la concentration maximale.

De même, le temps de réponse à la descente comprend à la fois le temps mort et le temps de descente. Le temps mort correspond à la période entre l'arrêt de la génération de la concentration et le début de la réponse de l'instrument (i.e. 90% de la concentration maximale). Le temps de descente ( $t_f$ ) est le temps nécessaire pour passer de 90% à 10% de la concentration maximale.

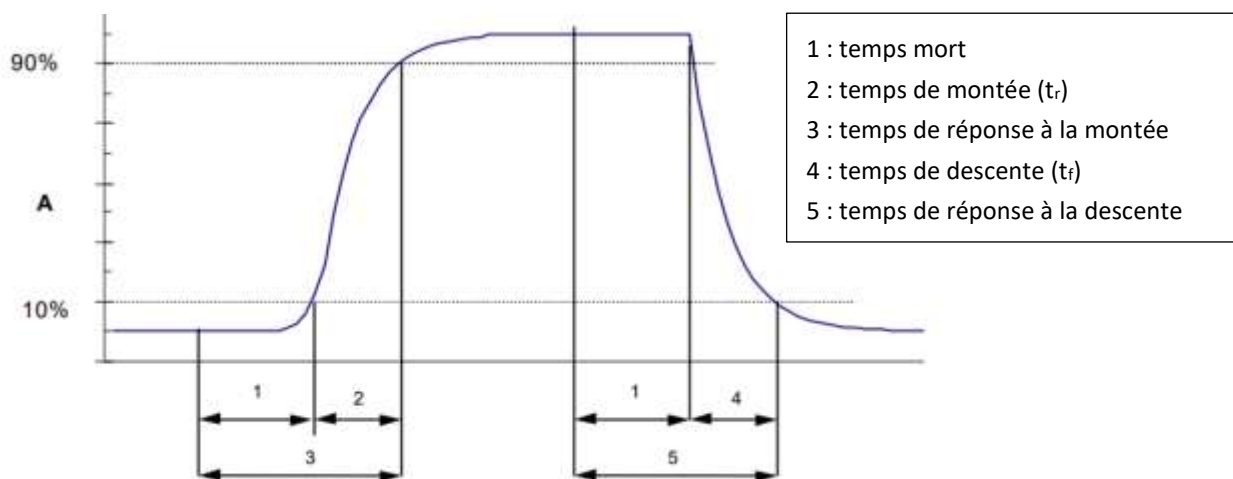


Figure 7 : Représentation des temps pris en compte dans le calcul des temps de réponse d'un instrument de mesure soumis à un créneau de concentration en polluant (adapté du Guide de démonstration d'équivalence des méthodes de surveillance de l'air ambiant<sup>10</sup>).

Lorsque l'on évalue les temps de réponses des capteurs situés dans la chambre d'expositions, il est crucial de rappeler que ces temps de réponse sont tributaires du temps de remplissage de ladite chambre<sup>11</sup>. Le temps de remplissage de la chambre, c'est-à-dire le

<sup>10</sup> 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>.

<sup>11</sup> N. Redon et al., Validation du protocole de détermination des caractéristiques de performance métrologique des micro-capteurs pour la mesure indicative des polluants gazeux réglementaires – Etude comparative des performances en laboratoire de micro-capteurs NO<sub>2</sub>, Rapport LCSQA, mars 2017, 59p., disponible : <https://www.lcsqa.org/fr/rapport/2016/mines-douai/protocole-determination-caracteristiques-performance-metrologique-micro-cap>.

temps nécessaire pour que la chambre atteigne 90% de la concentration cible en gaz, en fonction d'un débit donné. Ce temps de remplissage est calculé comme suit :

$$temps_{remplissage} = \frac{2,5}{\tau}$$

où  $\tau$  est le taux de chargement en  $\text{min}^{-1}$ .

Le taux de chargement  $\tau$  est dérivé du débit total utilisé et du volume de la chambre d'exposition (36 L) de la manière suivante :

$$\tau = \frac{\text{Débit total utilisé}}{\text{Volume de la chambre d'exposition}}$$

Pour un débit total de  $10\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  et un volume de la chambre d'exposition de 36 L, un temps de remplissage d'environ 9 min a été déterminé.

Les temps de réponse à la montée ( $t_r$ ) et à la descente ( $t_f$ ) déterminés pour chacun des instruments ayant participé à la CIL H<sub>2</sub>S 2022 sont récapitulés dans le Tableau 6 ci-dessous.

Tableau 6 : Temps de réponse (mm:ss) à la montée et à la descente des analyseurs ayant participé à la CIL H<sub>2</sub>S 2022. Les valeurs en couleur rouge indiquent des temps de réponse > 10 minutes.

Code participant	Marque / Modèle	Air sec		Air ambiant	Air humide	
		Temps de montée ( $t_r$ )	Temps de montée ( $t_r$ )	Temps de descente ( $t_f$ )	Temps de montée ( $t_r$ )	Temps de montée ( $t_r$ )
		20 ppb	40 ppb	40 ppb	20 ppb	60 ppb
A	T101	30:00	07:00	01:45	05:42	02:03
B	APSA -370 + module TRS	07:05	07:16	00:36	06:30	06:16
C	T101	10:00	-	-	07:56	01:48
D	Cairsens 1	10:00	08:12	06:24	06:57	09:42
E	Cairsens 2	07:00	08:24	07:30	04:24	07:50
F	T101	37:30	09:50	08:49	09:08	04:51
G	APSA -370	-	-	-	-	-
H	T101	-	-	-	-	-

D'après les données du Tableau 6, les temps de réponse à la montée varient considérablement en matrice sèche à 20 ppb, allant de 7 minutes pour l'analyseur Horiba et le capteur Cairsens 2 des participants B et E, à plus de 30 minutes pour les analyseurs T101 des participants A et F.

Il est également important de noter que la majorité des analyseurs T101 ont des temps de réponse plus courts en matrice humide par rapport à la matrice sèche, en particulier pour les participants A (05:42) et F (09:08). En matrice humide, la moyenne des temps de réponse pour l'ensemble des analyseurs/capteurs (participants A à F) est de 05:15, tandis qu'en matrice sèche, la moyenne est de 17:06. Ce qui suggère que **l'effet d'un flux prolongé d'air très sec** (Hr ~0%) pourrait **affecter la dynamique de réponse des instruments intégrant des convertisseurs** pour la conversion du H<sub>2</sub>S en SO<sub>2</sub>.

#### 8.4.4 Evaluation de la distribution des valeurs des mesures en air sec et en air humide

Les graphiques de type « boîtes à moustaches » (ou « boxplot ») sont utilisés pour comparer la distribution des concentrations mesurées par les participants à différents niveaux de H<sub>2</sub>S. Ces représentations permettent notamment d'estimer la dispersion des réponses (représentée par la hauteur de la boîte), l'accord entre la moyenne et la médiane, ainsi que les valeurs extrêmes (représentées par les « moustaches »).

Pour faciliter la comparaison de la distribution des concentrations en H<sub>2</sub>S, on juxtapose sur la Figure 8 les boîtes à moustaches des mesures en air sec (série rouge) et en air humide (série bleue). Cela permet de visualiser les différences dans la répartition des données entre ces deux conditions.

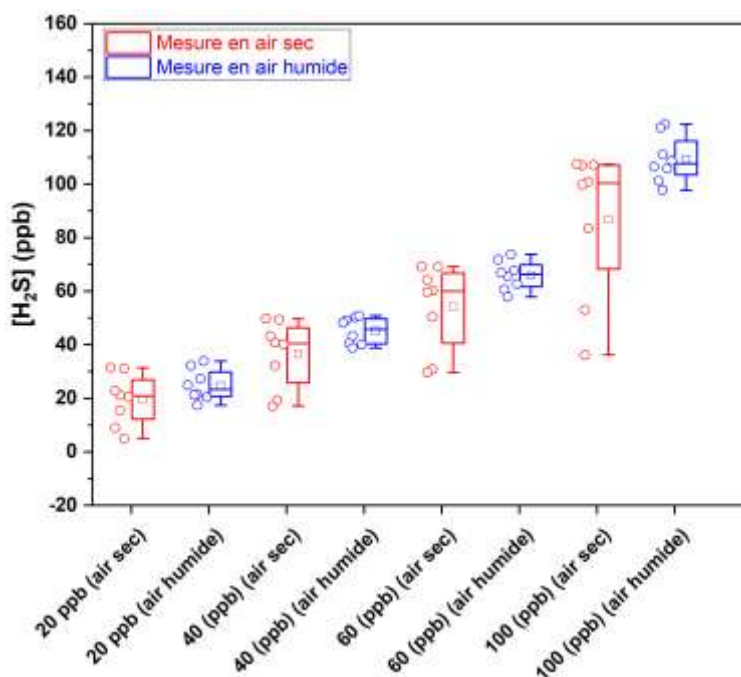


Figure 8 : Comparaison des mesures réalisées à 4 niveaux de concentration en H<sub>2</sub>S (20, 40, 60 et 100 ppb) en matrice air sec et en air humide par les participants A à H.

Les boxplots de la Figure 8 mettent en évidence une plus grande homogénéité des données en air humide, comme en témoigne la proximité de la médiane avec la moyenne. En revanche, pour les mesures en air sec, on observe une dispersion beaucoup plus importante, avec un écart interquartile 2 à 3 fois plus large. De plus, pour les mesures en air sec, hormis pour le niveau à 20 ppb, les moyennes sont plus élevées que les médianes. Cela indique une asymétrie dans la distribution. Une telle asymétrie peut indiquer une distribution non-normale, avec la majorité des données qui est située du côté supérieur de la distribution. Les causes possibles seront étudiées dans la [section 8.4.9](#).

#### 8.4.5 Recherche des valeurs isolées et des valeurs aberrantes

Il existe différentes techniques statistiques pour vérifier la cohérence des résultats des essais fournis par les participants afin d'identifier les valeurs aberrantes et extrêmes qui doivent être exclues des calculs de variance de reproductibilité et de répétabilité. Deux normes, à savoir la Norme ASTM E 691<sup>12</sup> et la Norme NF ISO 5725-2<sup>13</sup>, recommandent des techniques graphiques et numériques pour effectuer ces vérifications. La Norme ASTM E691 recommande l'utilisation des **statistiques *h* et *k* de Mandel** qui sont des techniques graphiques. Ces statistiques offrent le double avantage d'être visuelles et de permettre de représenter l'ensemble des données dans deux graphiques distincts : (i) un pour détecter les différences au niveau de la variance (statistique *k*) (ii) un pour la recherche des différences au niveau de la moyenne (statistique *h*). Les techniques graphiques de cohérences correspondent aux statistiques *h* et *k* de Mandel décrites au paragraphe 7.3.1 de la norme NF ISO 5725-2.

La Norme NF ISO 5725-2 recommande à la fois des techniques graphiques (**statistiques *h* et *k* de Mandel**) et numériques, telles que la **statistique de Cochran et la statistique de Grubbs**.

Les statistiques de cohérence inter-laboratoire  $h_i$  et intra-laboratoire  $k_i$  sont calculées pour chaque participant "*i*" et pour chaque niveau de concentration "*j*". Les valeurs de  $h_i$  sont ensuite reportées sur la Figure 9a et 9b, ce qui permet de visualiser les différences au niveau de la moyenne entre les participants. Alors que les valeurs de  $k_i$  sont représentées sur les Figures 10a et 10b. Les formules pour calculer ces statistiques  $h_i$  et  $k_i$  sont les suivantes :

$$h_{i,j} = \frac{\bar{C}_{i,j} - \bar{\bar{C}}_j}{s_j}$$

avec pour chaque niveau de concentration "*j*" (ppb) :

$\bar{C}_{i,j}$ : la moyenne de chaque participant "*i*" au niveau de concentration "*j*" (ppb) ;

$\bar{\bar{C}}_j$ : la moyenne des moyennes des participants au niveau de concentration "*j*" (ppb) ;

$s_j$ : l'écart-type global sur l'ensemble des participants (ppb) au niveau de concentration "*j*".

---

<sup>12</sup> ASTM E 699 – 99 Standard Practice for Conducting an Interlaboratory Study to Determine the Precision of a Test Method.

<sup>13</sup> Norme ISO 5725 – 2 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method.

$$k_{i,j} = \frac{s_{i,j}}{s_r}$$

$$s_r = \sqrt{\sum_{i=1}^p \frac{s_{i,j}^2}{p}}$$

avec

$s_{i,j}$  : écart-type sur la  $\bar{C}_{i,j}$  de chaque participant "i" au niveau de concentration "j" (ppb).

$s_r$  : écart-type de répétabilité (ppb).

Il est important de noter que la statistique **h** de Mandel suit une loi de **Student à p - 2 degrés de liberté**, où  $p$  est le nombre de participants. En revanche, la statistique **k** suit une distribution de Fischer. Les valeurs critiques des statistiques  $k_c$  et de  $h_c$  peuvent être déterminées à l'aide des équations suivantes, avec les valeurs étant précisées dans l'Annexe 7 :

$$k_c = \sqrt{\frac{p \cdot F\{\alpha, f_1, f_2\}}{F\{\alpha, f_1, f_2\} + (p - 1)}}$$

$$h_c = (p - 1)t\{\alpha, f\}\sqrt{p(t^2\{\alpha, f\} + p - 2)}$$

où  $F$  est l'inverse de la distribution  $F$  avec les degrés de liberté  $f_1 = n - 1$  et  $f_2 = (p - 1)(n - 1)$  ;

$t$  est l'inverse bilatéral de la distribution  $t$  de *Student* avec le degré de liberté  $f = (p - 2)$  ;

$\alpha$  est le niveau de signification (0,01 ou 0,05 dans notre cas).

Si la statistique  $h_{i,j}$  prend des valeurs extrêmes, cela représente une moyenne significativement différente du participant "i" par rapport à l'ensemble des autres participants, ce qui pourrait indiquer la présence de valeurs aberrantes. D'un autre côté, pour la statistique  $k_{i,j}$ , si elle prend des valeurs extrêmes, alors le participant "i" présente une variance significativement différente des autres, ce qui pourrait également révéler la présence des valeurs aberrantes. Des lignes correspondant aux indicateurs pour les statistiques **h** et **k** de Mandel aux niveaux de signification 1% et 5% (ou niveau de confiance 99% et 95%) sont tracées comme point de référence et de comparaison dans l'interprétation des données telles que :

- si la statistique du test est inférieure à la valeur critique à 5%, le résultat est considéré comme correct et cohérent ;
- si la statistique du test est comprise entre les valeurs critiques de 5% et 1%, le résultat est considéré comme douteux et devrait être examiné de manière plus approfondie ou isolé pour évaluation supplémentaire ;
- si la statistique du test est supérieure à la valeurs critique de 1%, le résultat est considéré comme aberrant et devrait être exclu de l'analyse.

Comme évoquer précédemment, en accord avec la norme NF ISO 5725-2, il est recommandé d'effectuer les tests numériques de Cochran « C » et Grubbs « G » afin de déterminer s'il convient d'exclure ou non les participants en question lors du calcul des valeurs de répétabilité et reproductibilité. Il est important de noter que ces tests sont potentiellement itératifs, car le retrait d'une valeur aberrante peut influencer la variabilité globale de l'étude, entraînant ainsi la détection de nouvelles valeurs aberrantes.

Le test de Cochran vise à vérifier l'hypothèse selon laquelle il n'existe que de petites différences entre les participants en termes de variances intra-laboratoires (homogénéité) et doit être utilisé en premier lieu<sup>14</sup>. Ce test est conçu pour détecter les variances aberrantes et est exprimé comme suit :

$$C = \frac{s_{max}^2}{\sum_{i=1}^p s_i^2}$$

$C$  : est la valeur du Cochran ;

$s_{max}$  : est l'écart-type le plus élevée de l'ensemble des participants (ppb) ;

$s_r = \sum_{i=1}^p s_i^2$  : est l'écart-type de répétabilité (ppb) ;

$p$  : est le nombre total des participants.

Ce test ne permet de tester qu'un seul point en même temps. Tout comme pour les statistiques de Mandel, les valeurs calculées sont comparées à deux valeurs critiques pour un niveau de signification «  $\alpha$  » à 1% et 5%. Si la valeur calculée de «  $C$  » dépasse la valeur critique  $C_{c,\alpha(=5\% \text{ ou } 1\%)}$ , cela suggère que le résultat du participant en question présente une variance significativement différente des autres, et son résultat pourrait être considéré comme une valeur aberrante ( $C > C_{c,\alpha=1\%}$ ) ou douteuses ( $C_{c,\alpha=1\%} > C > C_{c,\alpha=5\%}$ ). Dans ce cas, le résultat du participant à un niveau de concentration "j" ayant la variance maximale est exclu.

Une fois que la vérification de l'absence de valeurs aberrantes dans les variances des laboratoires a été effectuée (test de Cochran), le test de Grubbs « G » est utilisé pour détecter les valeurs aberrantes en matière de dispersion de moyennes. Ce test vise à déterminer si l'observation la plus grande ou la plus petite au sein d'un ensemble de données est une valeur aberrante. Le test suppose que la population suit une distribution normale. La procédure de ce test est la suivante :

1. Dans un premier lieu, nous appliquons le test simple de Grubbs. Si une valeur aberrante est détectée, elle est retirée et le test simple de Grubbs est répété jusqu'à ce qu'aucune valeur aberrante ne soit pas identifiée.
2. Si le test simple de Grubbs ne repère pas des valeurs aberrantes, alors nous passons au test double de Grubbs. Si le test double de Grubbs détecte des valeurs aberrantes, celles-ci sont exclues du jeu de données, et nous revenons à l'étape 1. Sinon les tests sont interrompus.

---

<sup>14</sup> Rosario et al. (2008). Comparison of different statistical methods for evaluation of proficiency test data. *Accred Qual Assur* 13, 493–499 (2008). <https://doi.org/10.1007/s00769-008-0413-7>

Dans le test simple de Grubbs «  $G$  », le participant présentant le plus grand écart entre sa moyenne  $\bar{C}_i$  et la concentration moyenne globale  $\bar{C}$  de l'ensemble des participants est sélectionné :

$$G = \frac{\max|\bar{C}_{i,j} - \bar{C}|}{s}$$

avec

$G$  : Valeur de Grubbs ;

$\bar{C}_{i,j}$  : Concentration moyenne déterminée par le participant "i" au niveau de concentration "j" ;

$\bar{C}$  : Concentration moyenne globale de l'ensemble des participants après exclusion des valeurs aberrantes détectées par le test du Cochran.

$s$  : Ecart-type de répétabilité après exclusion des valeurs aberrantes détectées par le test du Cochran.

Par la suite, la démarche est identique à celle du test de Cochran. Si la valeur calculée de «  $G$  » dépasse la valeur critique, cela indique qu'il y a un participant dont la moyenne est significativement différente des autres, et le résultat de ce participant pourrait être considéré comme une valeur aberrante.

En ce qui concerne le test double de Grubbs, pour repérer les valeurs aberrantes ou douteuses, nous avons effectué ce test en utilisant le **logiciel de statistique « R »** version 4.3.1 publiée le 16/06/2023, et en appliquant la **fonction grubbs.test()** du **package « Outliers »** version 0.15 publiée le 26/03/2022. Ce test repose sur le calcul d'un rapport de variance. Cette statistique compare la variance de l'ensemble de données de tous les participants à la variance de données une fois que les deux valeurs les plus éloignées ont été exclues.

Les valeurs critiques du test de Cochran et du test de Grubbs sont disponibles dans la norme NF ISO 5725-2.

Les Figure 9 et Figure 10 présentent les résultats du test de cohérence  $h$  et d'homogénéité  $k$  comparés aux valeurs critiques à 1% et 5%.

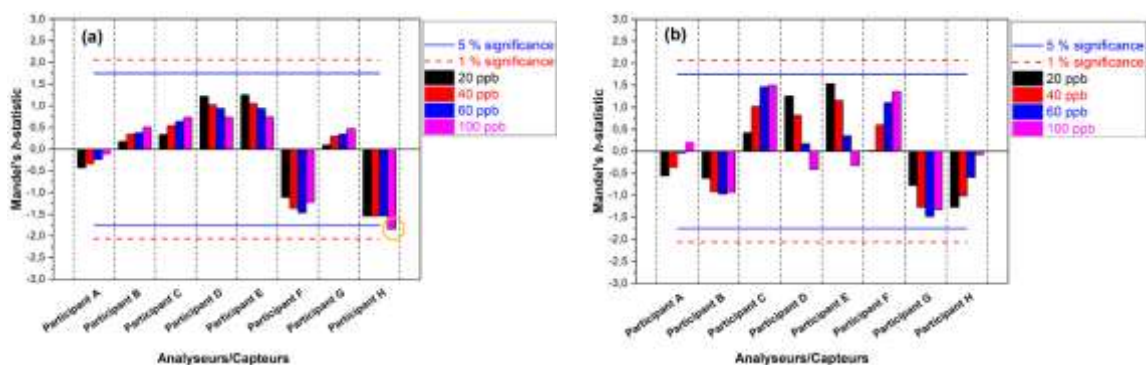


Figure 9 : Représentation graphique du test de cohérence inter-laboratoire  $h$  pour chaque participant et à chaque niveau de concentration pour les mesures en air sec (a) et air humide (b).

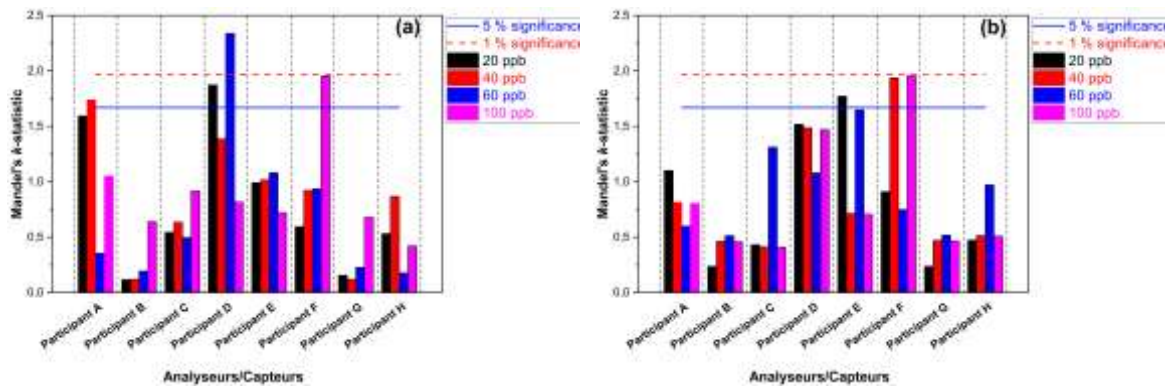


Figure 10 : Représentation graphique du test de variance  $k$  pour chaque participant et à chaque niveau de concentration pour les mesures en air sec (a) et humide (b).

L'analyse des statistiques graphiques  $h_{i,j}$  et  $k_{i,j}$  de Mandel, ainsi que les tests numériques utilisant le test du Cochran et les tests simple et double de Grubbs, a mis en évidence des résultats substantiellement divergents pour certains participants.

En ce qui concerne les mesures en air sec, la statistique  $h$  de Mandel a identifié une seule valeur **douteuse** lors de l'exercice de comparaison. Cette valeur douteuse correspond à la mesure effectuée par le participant H au niveau de concentration de 100 ppb. La valeur mesurée se situe entre les valeurs critiques  $h$  à 5% et 1%. Le test simple de Grubbs n'a identifié aucune valeur aberrante ou douteuse. En revanche, l'application du test double de Grubbs a mis en évidence deux valeurs douteuses pour les participants F et H, aux niveaux de concentration de 60 ppb et 100 ppb.

D'autre part, en se référant à la Figure 10a, il est observé que la statistique  $k$  de Mandel associée au participant D, au niveau de concentration de 60 ppb en air sec, dépasse sa valeur critique à 1%. Par conséquent, cette mesure est considérée comme statistiquement différentes des autres en matière de variance. Ce résultat est corroboré par le test de Cochran, qui a identifié que le résultat du participant D au niveau de concentration de 60 ppb en air sec, est aberrant à un niveau de signification de 1%, avec une valeur de  $C = 0,680$ , supérieure à la valeur critique  $C_c = 0,615$ . En outre, la statistique  $k$  de Mandel ainsi que le test de Cochran ont révélé des valeurs douteuses pour les participants A, D et F, respectivement aux niveaux de concentration de 40 ppb, 20 ppb et 100 ppb.

Quant aux mesures en air humide, la statistique  $h$  de Mandel n'a identifié aucune valeur aberrante ou douteuse (Figure 10a). Cependant, selon la Figure 10b, la statistique  $k$  de Mandel a mis en évidence des valeurs douteuses pour le participant E à une concentration de 20 ppb, ainsi que pour le participant F aux concentrations de 40 ppb et 100 ppb. Les tests numériques du Cochran et simple et double du Grubbs n'ont identifié aucune valeur aberrante ou douteuse.

Néanmoins, étant donné la présence des mesures douteuses, parfois aux limites des valeurs aberrantes, détectées par les statistiques de Mandel ainsi que par les tests numériques de Cochran et Grubbs, et prenant en compte leurs pentes respectives de 0,5335 et 0,3820, les participants F et H ont également été exclus des calculs de variance de répétabilité et de reproductibilité.

#### 8.4.6 Répétabilité et reproductibilité

L'une des principales caractéristiques étudiées à la suite d'un exercice de comparaisons est la dispersion des résultats obtenus par les participants souvent appelée « dispersion inter-laboratoires ». Cette dispersion peut être symbolisée sous la forme de la notion de **reproductibilité R**. La valeur de reproductibilité  $R$  est intéressante du point de vue des participants, car elle peut être interprétée comme le degré d'accord dans lequel deux résultats d'essai effectués de manière indépendante par les différents participants devraient se situer dans 95% des cas.

De la même manière, il est également possible d'estimer la répétabilité interne,  $r$ , à partir des réplicas mesurés par un participant. Dans ce cas, l'écart-type de la répétabilité,  $s_r$ , à chaque niveau "j" est déterminé à partir de "n" mesurages élémentaires sur les 10 dernières minutes de mesure. Pour la CIL H<sub>2</sub>S, chaque mesurage élémentaire correspond à la concentration moyenne mesurée sur une période de 5 min de mesure, ce qui donne un nombre  $n = 3$ .

Pour chaque essai au niveau de concentration, "j", la variance de reproductibilité est déterminée à partir de la variance de répétabilité  $s_r^2$  et de la variance inter-laboratoires  $s_L^2$ . Elle est calculée comme suit :

$$s_R^2 = s_r^2 + s_L^2$$
$$s_r = \sqrt{\frac{1}{p} \sum_1^p s_i^2}$$
$$s_L = \sqrt{\frac{1}{(p-1)} \sum_1^p (\bar{C}_i - \bar{C})^2}$$
$$s_R = \sqrt{\frac{1}{1-p} \sum_1^p (\bar{C}_i - \bar{C})^2 + s_r^2 \left(\frac{n-1}{n}\right)}$$
$$r = 2,8s_r$$
$$R = 2,8s_R$$

avec pour chaque niveau de concentration "j" :

$s_i$  : l'écart-type du participant "i" (ppb) ;

$\bar{C}_i$  : la concentration moyenne des  $n$  mesurages du participant "i" au niveau "j" (ppb) ;

$\bar{C}$  : la concentration moyenne des moyennes des tous les participants "i" (ppb) ;

$s_r$  : l'écart-type de répétabilité (ppb) ;

$s_L$  : l'écart-type inter-laboratoires (ppb) ;

$s_R$  : l'écart-type de reproductibilité (ppb) ;

$r$  : la répétabilité (ppb) ;

$R$  : la reproductibilité (ppb) ;

$p$  : le nombre de participants ;

$n$  : le nombre de mesurages élémentaires ( $n = 3$ ).

La Figure 11 et l'Annexe 9 illustrent respectivement les estimations des incertitudes de reproductibilité et les reproductibilités relatives  $R$  (%) pour des niveaux de concentration compris entre 20 et 100 ppb.

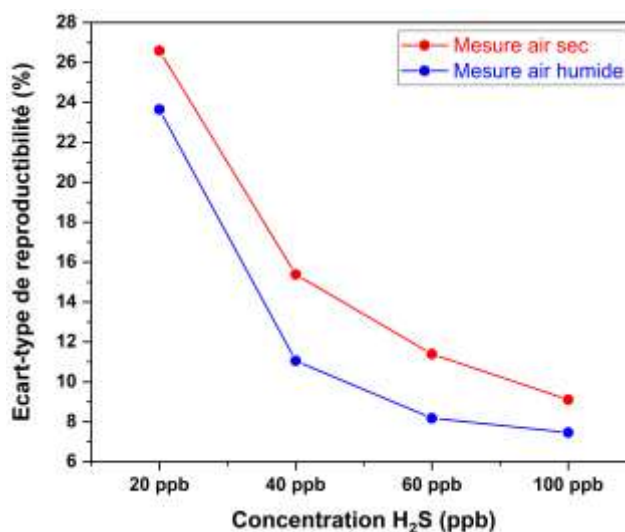


Figure 11 : Ecart-types de reproductibilité pour des concentrations en H<sub>2</sub>S comprises entre 20 et 100 ppb en matrice air sec (courbe rouge) et air humide (courbe bleue).

D'une manière générale, on constate une amélioration de la reproductibilité relative avec l'augmentation de la concentration en H<sub>2</sub>S, les valeurs étant plus faibles en air humide par rapport aux mesures en air sec. Lors des essais en air sec, la reproductibilité inter-laboratoires est très élevée, se situant aux alentours de 75% et 25% pour les niveaux de concentration utilisés, tandis qu'en air humide, elle est d'environ 23% et 7% (Annexe 9). Ces observations mettent en **évidence une dispersion importante des mesures en air sec par rapport aux mesures en air humide.**

Les rapports  $\gamma = R/r$  (s'agit également de  $s_R/s_r$ ) présentés en Annexe 9, mettant en évidence le poids prépondéré de l'erreur inter-laboratoires par rapport à la répétabilité des instruments. Ces rapports affichent des valeurs oscillantes entre [20,45 - 31,83] pour les mesures en air sec, avec une valeur moyenne de 24,96, et entre [23,53 - 46,37] pour les mesures en air humide, avec une valeur moyenne de 34,85.

#### 8.4.7 Evaluation des performances des dispositifs en air ambiant dopé

L'évaluation des performances des dispositifs en air ambiant dopé a été réalisée en effectuant deux mesures consécutives à une concentration de **40 ppb de H<sub>2</sub>S**. Hormis le T101 du participant C qui n'a pas fonctionné, tous les autres analyseurs/capteurs ont réussi à mesurer les niveaux de concentrations en air ambiant dopé (Annexe 1).

Le graphique de Youden<sup>15</sup> est une méthode particulièrement intéressante pour évaluer les performances des laboratoires lors d'essais d'aptitude. Il permet d'analyser graphiquement les données des essais inter-laboratoires lorsque tous les laboratoires ont analysé des échantillons à deux niveaux différents ou semblables au cours du même essai inter-laboratoire. La Figure 12 présente ce graphique, qui permet de visualiser et de comparer simultanément la variabilité intra-laboratoire ainsi que la variabilité inter-laboratoire.

Le graphique de Youden est construit en plaçant les valeurs de l'essai 1 sur l'axe des abscisses et les valeurs de concentration de l'essai 2 sur l'axe des ordonnées. L'interprétation du graphique se fait à l'aide des droites représentant les **médianes  $m_1$  et  $m_2$**  des deux essais ainsi qu'une zone d'acceptabilité (**généralement fixée à 95% ; soit  $2\sigma$** ) représentant les écart-types  $\sigma$  des essais. Le point d'intersection des deux lignes médianes est le point cible, également appelé **la médiane de Manhattan**, où devraient se positionner les participants en l'absence d'erreur. Une **ligne de référence à 45°** est tracée à travers cette médiane de Manhattan. Plus un laboratoire s'éloigne du point cible, plus les erreurs qu'il commet sont importantes. Les laboratoires inclus dans la zone d'acceptabilité sont considérés comme présentant des résultats satisfaisants.

On peut identifier quatre quadrants sur le graphique. A partir de ces quadrants, on peut déduire certains types d'erreurs comme suit :

- quadrant I et III : erreurs aléatoires dominantes ;
- quadrant II et IV : erreurs systématiques dominantes.

Les laboratoires situés en dehors de cette zone d'acceptabilité, mais proches de la ligne de référence de 45°, sont principalement affectés par des erreurs systématiques. Leurs résultats sont systématiquement trop haut ou trop bas. Cela peut être dû à des erreurs d'étalonnage, des interférences ou d'autres facteurs.

Si un laboratoire se trouve en dehors de la zone d'acceptabilité et loin de la diagonale de concentration de référence, cela peut suggérer un manque de linéarité dans la méthode utilisée et/ou une reproductibilité à contrôler.

---

<sup>15</sup> Youden W J 1972 : Graphical diagnosis of interlaboratory test results J. Qual. Technol. 4 29–33.

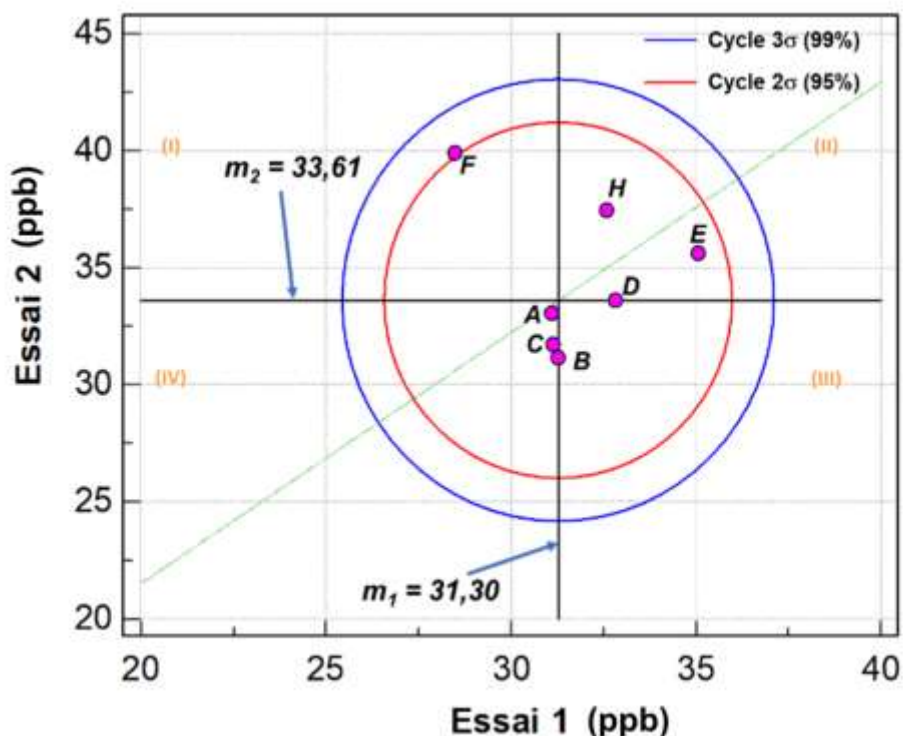


Figure 12 : Graphique de Youden. Le cercle rouge définit la zone d'acceptabilité à 95 % et le cercle bleu définit la zone d'acceptabilité à 99%.

Les résultats de cette étude indiquent que tous les participants se situent à l'intérieur de la zone d'acceptabilité à 95%, ce qui signifie qu'ils présentent des résultats satisfaisants. Le participant A (T101) affiche une meilleure précision par rapport aux autres participants. Toutefois, le participant F (APSA-370) présente une distribution aléatoire plus prononcée que les autres participants.

Les écarts entre les concentrations de H<sub>2</sub>S mesurées par l'ensemble des participants dans l'air ambiant non dopé, par rapport à la valeur de référence choisie qui est la médiane « *m* » (*m* = 1,11), sont indiqués dans le Tableau 7. En ce qui concerne les mesures de H<sub>2</sub>S dans l'air ambiant sans dopage, les relevés obtenus par tous les participants s'étendent de -0,28 ± 0,05 (participant A) à 0,28 ± 0,60 (participant H), et jusqu'à 10,17 pour le participant E. Cela engendre des variations allant de -1,39 à 9,06 par rapport à la valeur médiane choisie comme référence.

Tableau 7 : Concentrations mesurées de H<sub>2</sub>S dans l'air ambiant non dopé par les dispositifs des participants à la CIL H<sub>2</sub>S 2022, ainsi que les écarts par rapport à la valeur choisie comme référence, qui est la médiane « m ».

Participant	Analyseur	Concentration moyenne $\pm 2\sigma$ de H <sub>2</sub> S en air ambiant non dopé (ppb)	Ecart entre la concentration moyenne de H <sub>2</sub> S en air ambiant non dopé et la valeur médiane « m » (m = 1,11)
A	T101	-0,28 $\pm$ 0,05	-1,39
B	Horiba APSA -370 + module TRS	1,11 $\pm$ 0,06	0,00
C	T101	♦	♦
D	Cairsens 1	7,89 $\pm$ 1,07	6,78
E	Cairsens 2	10,17 $\pm$ 0,88	9,06
F	T101	1,30 $\pm$ 0,35	0,19
G	Horiba APSA -370	0,1 $\pm$ 0,06	-1,01
H	T101	-0,28 $\pm$ 0,60	-1,39

♦ : Pas de données

#### 8.4.8 Statistique de performance pour les mesures air sec, air humide et air ambiant dopé : Estimation de la justesse (z'-score)

La performance individuelle des participants a été évaluée sur la justesse de leurs résultats au moyen du score z'. Le score z' est défini dans la **section 9.5 de la norme NF ISO 13528-2015**<sup>16</sup> comme la différence de la valeur mesurée  $C_i$  et la valeur assignée  $C_{pt}$ , rapportée à l'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude  $\hat{\sigma}_{CIL, H_2S}$  :

$$\hat{\sigma}_{CIL, H_2S} = \sqrt{\sigma_{pt}^2 + u_{(C_{pt})}^2}$$

Cependant, étant donné que le nombre de résultats valides des participants lors des mesures en air sec est faible (seulement 5 valeurs), l'utilisation de l'Algorithme A de la norme ISO 13528 :2015 (Annexe 8) pour déterminer la valeur robuste de référence ne serait pas appropriée. Dans ce cas, ainsi que lors des mesures en air humide et air ambiant dopé, il est recommandé d'utiliser la médiane comme valeur assignée  $C_{pt}$ .

Les z' – scores de la comparaison inter-laboratoires des dispositifs de H<sub>2</sub>S en air sec, humide et air ambiant dopé sont illustrés respectivement sur les Figure 13, Figure 14 et Figure 15. Ils sont calculés à l'aide de la formule suivante :

$$z' - score = \frac{C_i - C_{pt}}{\sqrt{\sigma_{pt}^2 + u_{(C_{pt})}^2}}$$

<sup>16</sup> ISO 13528-2015 : Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaison interlaboratoires Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison.

avec :

$\sigma_{pt} = \sqrt{\frac{1}{(p-1)} \sum_i^p (C_i - C_{pt})^2}$  : l'écart-type de l'évaluation d'aptitude après exclusion des données aberrantes (ppb).

$u_{(C_{pt})}$  : l'incertitude associée à la valeur de référence de la concentration de la bouteille standard (5%) (ppb).

La justesse est considérée :

- satisfaisante avec un risque de 5% : si la valeur  $|z'| \leq 2$  ;
- discutable avec un risque de 5% : lorsque  $2 < |z'| < 3$  ;
- non-satisfaisante avec un risque de 5% : lorsque la valeur  $|z'| \geq 3$ .

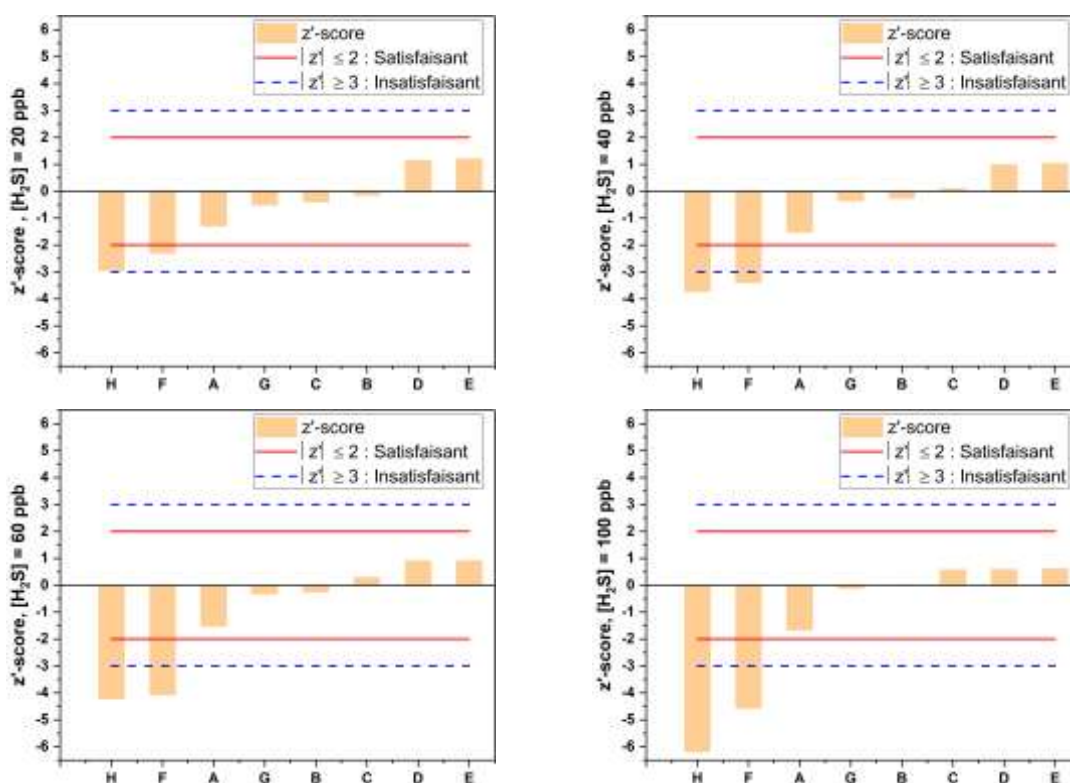


Figure 13 : Performance des participants pour la justesse des résultats (z'-score) pour les mesures de concentration en H<sub>2</sub>S en air sec. Les valeurs sont présentées dans un ordre croissant de z'-score.

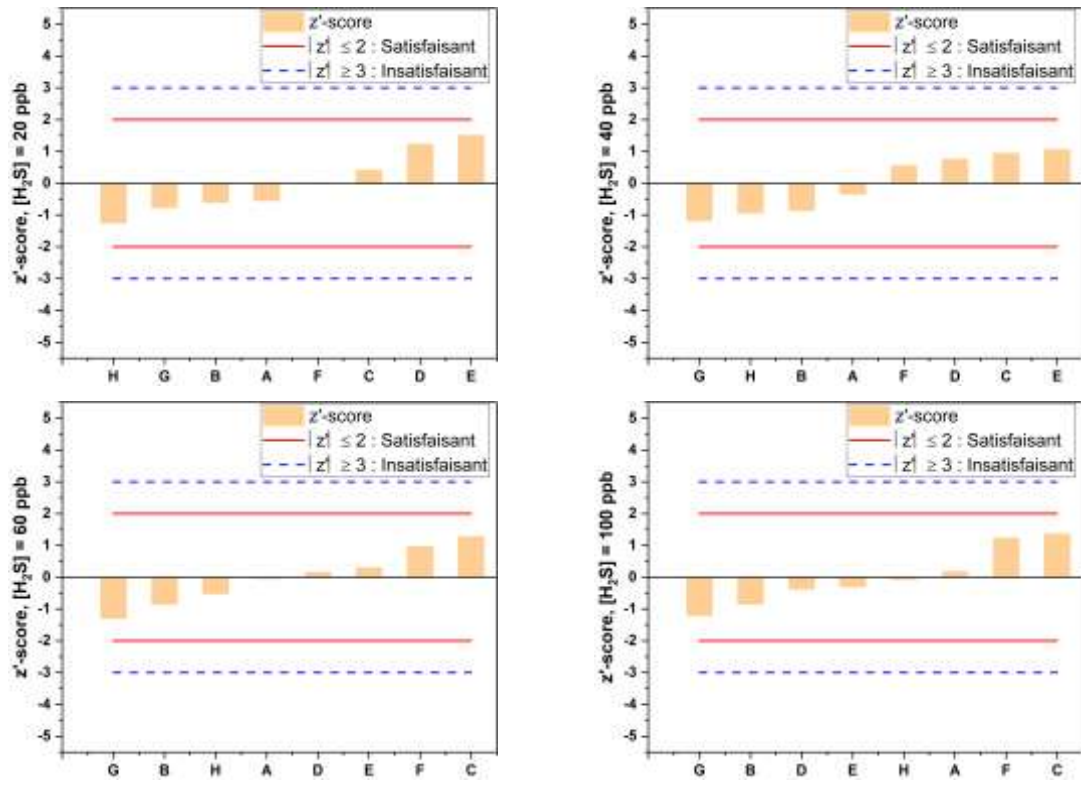


Figure 14 : Performance des participants pour la justesse des résultats (z'- score) pour les mesures de concentration en H<sub>2</sub>S en air humide. Les valeurs sont présentées dans un ordre croissant de z'-score.

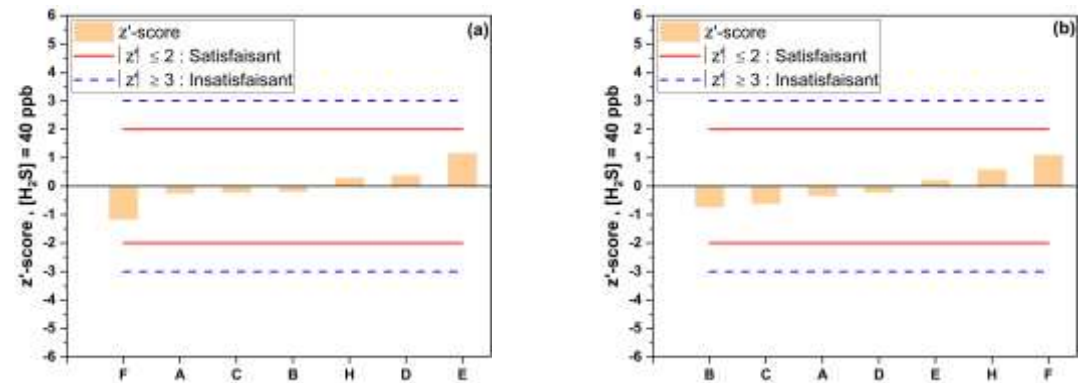


Figure 15 : Performance des participants pour la justesse des résultats (z'- score) des essais 1 (a) et 2 (b) pour les mesures en air ambiant dopé de 40 ppb de H<sub>2</sub>S. Les valeurs sont présentées dans un ordre croissant de z'-score.

A la lumière de ces résultats, les observations suivantes peuvent être faites :

- pour les mesure en air sec, les participants H et F présentent des performances non satisfaisantes pour les 4 niveaux de concentration. Cela signifie qu'ils ont obtenu des résultats qui s'écartent significativement des valeurs attendues, indiquant une précision insuffisante dans leurs mesures de H<sub>2</sub>S en air sec.
- en revanche, pour les mesures en air humide et air ambiant dopé, tous les participants ont obtenu des résultats satisfaisants. Cela montre qu'ils ont réussi à mesurer avec une précision acceptable les niveaux de concentration de H<sub>2</sub>S dans ces conditions, démontrant ainsi une meilleure justesse dans leurs mesures.

### 8.4.9 Effet d'un flux d'air sec sur la performance des analyseurs Teledyne API modèle T101

Dans le cadre de cet exercice sur les différents dispositifs de mesure de H<sub>2</sub>S, il a été constaté que les performances métrologiques de certains analyseurs Teledyne API modèle T101 ont été diminuées après qu'un flux prolongé d'air sec ait été prélevé et ce contrairement aux analyseurs de marque Horiba et aux capteurs électrochimiques.

La Figure 16 illustre l'évolution de la réponse des trois analyseurs Teledyne API-T101 (participants A, F et H) par rapport à l'analyseur Horiba – APSA 370 du participant G, à une concentration de 40 ppb. L'analyseur Horiba a été choisi comme référence car ses performances ont été très peu affectées par les effets de matrice.

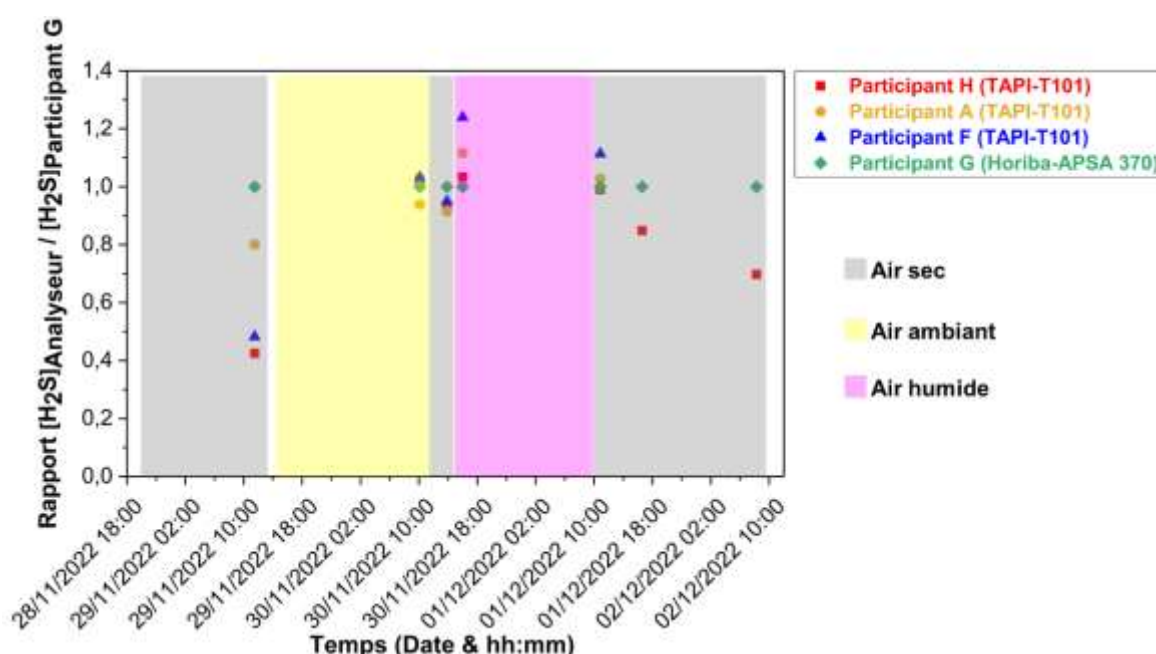


Figure 16 : Evolution de la réponse relative des analyseurs Teledyne API-T101 des participants A, F et H en comparaison à l'analyseur Horiba APSA-370 du participant G en air sec, humide et ambiant dopé.

Pendant l'installation des instruments et avant le début de la CIL, tous les analyseurs ont mesuré un flux d'air zéro sec pendant environ 15 heures, du 28 novembre à 18h00 au 29 novembre à 9h00. Il est apparu que **trois des quatre analyseurs Teledyne API-T101 ne pouvaient pas mesurer correctement les concentrations en H<sub>2</sub>S générées dans l'air sec**, avec des écarts par rapport à la valeur de référence (analyseurs Horiba – APSA 370) atteignant jusqu'au 60% pour l'analyseur du participant H.

En revanche, les trois analyseurs Teledyne API-T101 ont répondu convenablement durant les deux essais consécutifs en air ambiant dopé avec 40 ppb d'H<sub>2</sub>S (essais du 29 novembre 2022 ; zone jaune). La mesure a atteint 90% de la valeur finale en moins de 5 minutes. Par conséquent, avant d'entamer les essais en air humide (zone violette), une nouvelle mesure à 40 ppb en air sec a été effectuée (zone grise du 30/11/2022). Cette fois, les trois analyseurs ont montré des réponses comparables à celle de l'analyseur Horiba – APSA 370.

Afin de confirmer l'effet d'un flux d'air sec sur les performances des analyseurs Teledyne API-T101, des essais complémentaires ont été menés sur l'analyseur TAPI-T101 du participant H, ainsi que sur l'Horiba-APSA 370 du participant G. Après 5 heures de mesure sur un flux d'air sec à 40,3 ppb en H<sub>2</sub>S, l'analyseur TAPI-T101 indiquait une concentration en H<sub>2</sub>S de 34,2 ppb (sous-estimation de 5.8 ppb). Après plus de 16 heures, la concentration mesurée était de 27,9 ppb alors que l'analyseur Horiba – APSA 370 indiquait 40,0 ppb. Il est donc judicieux de conclure, sur la base des données obtenues, qu'un flux prolongé d'air sec pourrait avoir une influence significative sur les performances métrologiques des analyseurs Teledyne API modèle T101 et c'est notamment l'efficacité des convertisseurs catalytiques qui semblerait impactée. A noter que sur la base des quelques essais disponibles pour les analyseurs AF22M d'Envea, la même problématique est à craindre.

Afin d'évaluer plus particulièrement l'efficacité des convertisseurs H<sub>2</sub>S/SO<sub>2</sub> et éventuellement mettre en place des actions d'améliorations/mesures correctives, une enquête a été menée auprès des participants afin de recenser des informations sur la durée de fonctionnement des convertisseurs et les pratiques de maintenance et de vérification les concernant mises en place dans les AASQA (voir Annexe 10). Le questionnaire comportait notamment les questions suivantes :

1. Type de convertisseur utilisé pour la conversion de H<sub>2</sub>S en SO<sub>2</sub> ?
2. Pratiques courantes mises en place pour l'entretien et/ou le remplacement du four de conversion ?
3. Moyen mis en œuvre pour vérifier l'efficacité de la conversion de H<sub>2</sub>S en SO<sub>2</sub> ?

Les résultats de l'enquête montrent que pour les analyseurs TAPI-T101, la plupart des participants n'agissent sur les convertisseurs qu'en cas de maintenance curative. Lors des étalonnages périodiques, l'efficacité de la conversion de H<sub>2</sub>S en SO<sub>2</sub> a été évaluée, avec des coefficients de conversion compris entre 93% et 100%. Les informations fournies par les participants ne permettent pas encore d'identifier les causes possibles de ce phénomène. Toutes ces données fourniront des éléments quant à la nécessité de poursuivre et d'intensifier ces essais lors des prochaines CIL.

Ces résultats soulignent l'importance de la participation régulière des laboratoires aux comparaisons inter-laboratoires afin d'évaluer en continu leurs dispositifs d'analyse, et le cas échéant, d'identifier et de résoudre d'éventuels problèmes.

## 9. CIL NH<sub>3</sub>

---

La CIL a pu être effectuée du 5 au 8 décembre, impliquant à la fois des analyseurs automatiques et des préleveurs passifs. Afin d'inclure des préleveurs passifs, une chambre d'exposition a été utilisée pour évaluer la faisabilité d'intégrer ce type de dispositifs sur les futurs essais de comparaison interlaboratoires réalisés par le LCSQA-IMT Nord Europe sur sa ligne spécifique à haut débit.

Note : Des systèmes capteurs étaient également initialement prévus pour intégrer ces essais mais leurs limites de détection (>1 ppm) n'étaient pas compatibles avec la gamme de concentration prévue pour les essais.

### 9.1 Liste des participants et du matériel utilisé

Huit AASQA (Atmo Auvergne-Rhône-Alpes, Atmo Grand-Est, Atmo Normandie, Air Breizh, Air Pays de la Loire, Atmo Hauts-de-France, Qualitair Corse et Airparif), deux laboratoires de recherche (LISA et IMT Nord Europe), un industriel (DURAG) et le LCSQA représenté par l'IMT Nord Europe ont participé à cet exercice. Après avoir reçu le détail du protocole proposé en Annexe 14. Un total de 14 dispositifs a été recensé pour cette étude (voir Tableau 8). Les dispositifs utilisés étaient principalement des analyseurs Picarro G2103, avec également la présence de deux analyseurs PROCEAS NH<sub>3</sub> de DURAG Ap2e, un analyseur LGR 901, ainsi que des préleveurs passifs de marque Radiello® - code 168.

Tableau 8 : liste des participants à la CIL NH<sub>3</sub> 2022 et analyseurs/préleveurs passifs mis en œuvre.

Participant	Analyseur/Préleveurs (Marque et référence)	N° série	Principe de mesure	Pas de temps d'intégration	Filtre entrée PM	Etat du filtre entrée	Etalonnage LNE	Version software	Ligne de prélèvement
A	Picarro G2103	3978-AHDS2183	cw-CRDS / cavité 3 miroirs	1 min / 5 min	Inox fritté	Utilisé 2 semaines	30/11/2022	-	Ligne passivée en PFA (1/4")
B	Picarro G2103	2152-AEDS2054	cw-CRDS / cavité 3 miroirs	0,93 s	PTFE	Utilisé 2 semaines	Non	g2000_win 7-1.5.0.26	Ligne passivée en PFA (1/4")
C	DURAG-Ap2e PROCEAS NH <sub>3</sub>	SN20210914	OF-CEAS / cavité 3 miroirs	10 s	PTFE 0,01 µm, filtre chauffé	Filtre neuf	Calibré en usine	-	Ligne traitée SilcoNert® 2000
D	DURAG-Ap2e PROCEAS NH <sub>3</sub>	SN20200698	OF-CEAS / cavité 3 miroirs	10s / 1 min / 5 min	PTFE 0,01 µm, filtre chauffé	Filtre neuf	Calibré en usine	-	Ligne traitée SilcoNert® 2000
E	Picarro G2103	2495-AEDS2068	cw-CRDS / cavité 3 miroirs	1 min	Avec filtre	Utilisé 1 semaine	15/06/2022	g2000- 1.5.1.8	Ligne passivée en PFA (1/4")
F	Picarro G2103	3724AHDS2169	cw-CRDS / cavité 3 miroirs	0,93 s	Sans filtre	-	07/11/2022	g2000- 1.6.0.50	Ligne passivée en PFA (1/4")
G	Picarro G2103	4292-AHDS2205	cw-CRDS / cavité 3 miroirs	1 min	PTFE	Utilisé 10 jours	Non	g2000- 1.6.0.50	Ligne passivée en PFA (1/4")
H	Picarro G2103	3998-AHDS2184	cw-CRDS / cavité 3 miroirs	1,5 s	Sans filtre	-	Non	g2000- 1.6.0.50	Ligne passivée en PFA (1/4")
I	LGR 901	15-0087	IOCS off-axis / cavité 2 miroirs	1,3 min	Sans filtre	-	-	-	Ligne passivée en PFA (1/4")
J	Picarro G2103	4050-AHDS2192	cw-CRDS / cavité 3 miroirs	30 s / 5 min	Sans Filtre	-	-	g2000- 1.6.0.50	Ligne passivée en PFA (1/4")
K	Picarro G2103	4048-AHDS2191	cw-CRDS / cavité 3 miroirs	0,93 s	PFA	Utilisé 8 semaines	Non	g2000- 1.6.0.50	Ligne passivée en PFA (1/4")
L	Picarro G2103	4142-AHDS2199	cw-CRDS / cavité 3 miroirs	0,93 s	Avec filtre	Utilisé 2 semaines	17/03/2022	g2000- 1.6.0.50	Ligne passivée en PFA (1/4")
M	Chambre d'exposition + pompe externe (débit 10 L/min) : 3x3 préleveurs Radiello code 168	-	Diffusion radiale	-	-	-	-	-	Ligne passivée en PFA (1/4")
N	Chambre d'exposition + pompe externe (débit 10 L/min) : 3x3 préleveurs Radiello code 168	-	Diffusion radiale	-	-	-	-	-	Ligne passivée en PFA (1/4")

## 9.2 Suivi temporel des concentrations en NH<sub>3</sub>

La Figure 17 montre un exemple de suivi des concentrations en NH<sub>3</sub> par participant C.

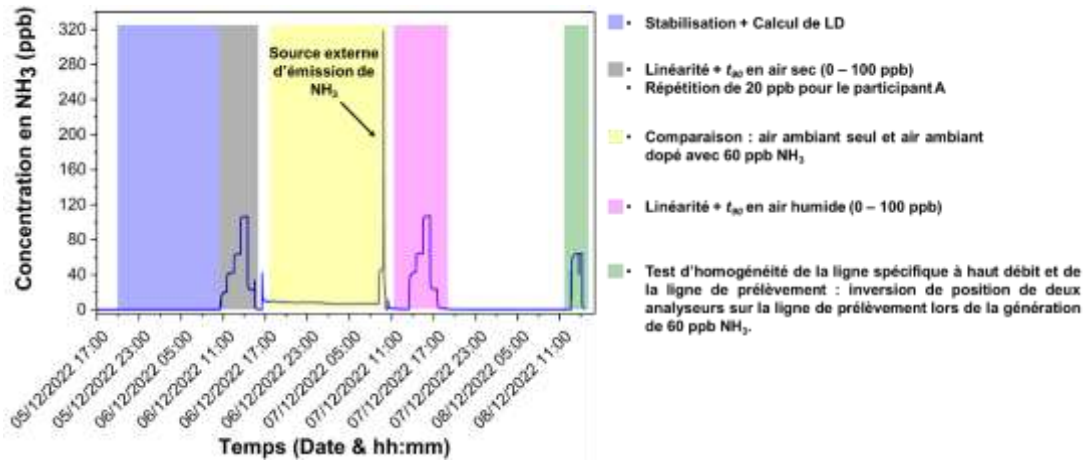


Figure 17 : Exemple de suivi de la concentration en NH<sub>3</sub> du participant C.

## 9.3 Test d'homogénéité de la ligne de prélèvement durant la CIL NH<sub>3</sub>

Pendant la CIL NH<sub>3</sub>, un test d'homogénéité de la génération dans la ligne spécifique à haut débit a été réalisé pour vérifier la répartition uniforme de la concentration en NH<sub>3</sub> (Figure 18). Une permutation a été effectuée entre deux participants, A et C, afin de vérifier cette homogénéisation (Figure 18c). Ce changement de position sur la ligne de distribution a été réalisé lors de la vérification de la répétabilité de la mesure en air humide à un niveau 60 ppb de NH<sub>3</sub> (le 08 décembre 2022). Le graphique présenté sur la Figure 18c reprend les mesures avant (points verts) et après (carrés orange) le changement de position entre les participants A et C, tout en maintenant les conditions de génération de NH<sub>3</sub> inchangées à 60 ppb.

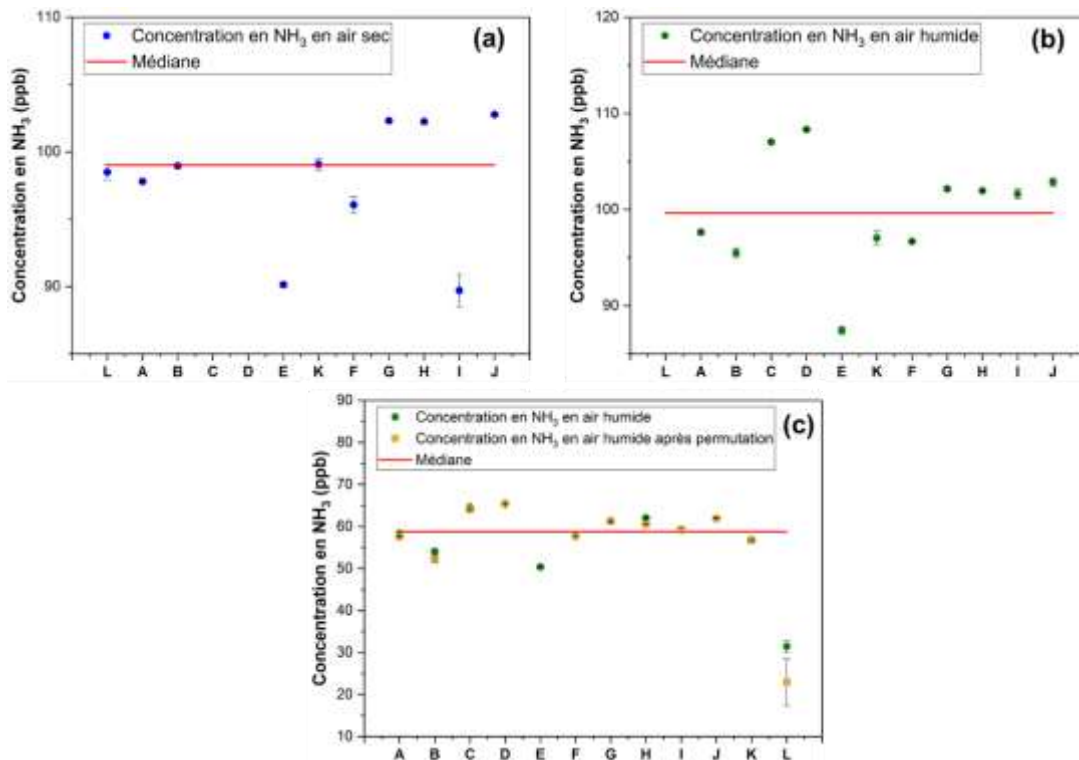


Figure 18 : Vérification de l’homogénéité de la ligne spécifique à haut débit et les lignes de prélèvement pendant la CIL NH<sub>3</sub> : (a) au niveau 100 ppb en air sec (b) au niveau 100 ppb en air humide (c) au niveau 60 ppb en air humide. Pour (c), les points verts et orange représentent respectivement les valeurs de concentration obtenues avant et après permutation des participants A et C sur la ligne de prélèvement.

La répartition des valeurs de concentration en NH<sub>3</sub>, avec une dispersion aléatoire autour de la médiane, ainsi que l’absence d’écart significatif lors des changements de position de deux participants, montrent que la position d’un participant n’a pas d’influence sur le résultat de sa mesure. Cette constatation est similaire à celle observée lors de la CIL H<sub>2</sub>S.

## 9.4 Résultats

### 9.4.1 Evaluation de la linéarité des dispositifs pour des mesures en air sec et air humide

L’évaluation de la linéarité des analyseurs NH<sub>3</sub> a été effectuée à différents niveaux de concentration. Les résultats ont été utilisés pour établir des droites de régression en traçant la concentration mesurée pour chaque niveau de concentration en fonction de la concentration théorique calculée en prenant en compte les débits de NH<sub>3</sub> à haute concentration et d’air utilisés. Le Tableau 9 présente les valeurs des pentes, ordonnées à l’origine (accompagnées de leurs intervalles de confiance) et coefficients de détermination ( $R^2$ ) calculées lors de l’établissement des droites de régressions pour chaque participant et pour les 2 situations de mesure (i.e. air sec et air humide). De plus, les écarts relatifs entre les pentes des droites de corrélation établies en air humide et en air sec ont également été déterminé comme suit :

$$Ecart\ relatif\ (\%) = \frac{(Pente_{Air\ humide} - Pente_{Air\ sec})}{Pente_{Air\ humide}} \cdot 100$$

Tableau 9 : Evaluation des pentes, ordonnées à l'origine (accompagnées de leurs de confiance) et coefficients de détermination obtenus lors de l'établissement des droites de régression pour chaque participant en air sec et en air humide. Les valeurs en couleur rouge représentent les valeurs des pentes inférieures à 0,9000 ou supérieures à 1,1000 et les valeurs en orange les valeurs d'ordonnées à l'origine inférieures à -2 ppb ou supérieures à +2ppb.

Participant	Marque	Pente mesure air sec	Ordonnée à l'origine air sec (ppb)	Intervalle de confiance à 95% de l'ordonnée à l'origine (air sec)	Zéro mesurée en présence d'air zéro sec seule	R <sup>2</sup> (air sec)	Pente mesure air humide	Ordonnée à l'origine air humide (ppb)	Intervalle de confiance à 95% de l'ordonnée à l'origine (air humide)	Zéro mesurée en présence d'air zéro humide seule	R <sup>2</sup> (air humide)	Ecart relatif des pentes air humide – air sec (%)
A	Picarro G2103	0,9608	0,85	-2,69 – 4,40	1,26	0,9987	0,9470	2,12	-1,32 – 5,58	2,34	0,9987	-1
B	Picarro G2103	0,9920	-0,94	-4,95 – 3,06	1,09	0,9985	0,8817	3,01	-17,01 – 23,04	4,63	0,9533	-13
C	ProCeaS Ap2e	1,0656	-0,23	-1,14 – 0,67	0,19	0,9999	1,0578	1,21	-0,56 – 2,99	0,67	0,9997	-1
D	ProCeaS Ap2e	1,0778	0,03	-0,65 – 0,72	0,29	1,0000	1,0700	1,30	-0,43 – 3,04	0,73	0,9998	-1
E	Picarro G2103	0,9185	-2,25	-5,08 – 0,57	-0,81	0,9991	0,8362	1,65	-8,32 – 11,63	1,99	0,9867	-10
F	Picarro G2103	0,9734	-1,29	-2,57 – -0,02	-0,76	0,9998	0,9637	0,16	-1,47 – 1,81	-0,19	0,9997	-1
G	Picarro G2103	1,0225	0,07	-0,80 – 0,94	0,42	0,9999	1,0013	1,67	-1,30 – 4,64	1,17	0,9992	-2
H	Picarro G2103	1,0154	0,70	0,19 – 1,21	0,90	1,0000	0,9672	4,53	2,27 – 6,69	5,10	0,9995	-5
I	LGR 901	0,9133	-4,56	-14,38 – 5,26	0,33	0,9891	0,9852	1,55	-4,86 – 7,96	1,71	0,9960	7
J	Picarro G2103	1,0286	-0,02	-0,78 – 0,74	0,22	0,9999	1,0175	1,06	-0,63 – 2,76	0,56	0,9997	-1
K	Picarro G2103	0,9841	0,51	-0,27 – 1,30	0,90	0,9999	0,9208	2,38	-10,10 – 14,86	3,50	0,9829	-7
L	Picarro G2103	0,9917	-1,37	-5,70 – 2,95	0,80	0,9982	0,6382	4,77	-41,34 – 50,89	6,36	0,6686	-55



Lors des mesures en air sec, la plupart des analyseurs ont montré une réponse linéaire à la concentration de NH<sub>3</sub>, avec des pentes allant de 0,9133 à 1,0778, et des coefficients de détermination  $R^2$  compris entre 0,9891 et 1,000. Cela indique globalement un bon accord entre la concentration théorique et la concentration mesurée, ainsi qu'une excellente linéarité. Hormis le Picarro du participant E et le LGR 901 du participant I, la plupart des analyseurs ont montré des pentes proches de 1 ([0,9631 – 1,0778]). Il est important de noter que les participants E et I, chez qui un défaut a été constaté sur le fonctionnement de l'appareil lors des mesures au premier niveau de concentration de 20 ppb, ont légèrement sous-estimé (> 5%) les concentrations en NH<sub>3</sub>. En revanche, le deux ProCeas ont légèrement surestimé (> 5%) les niveaux de concentration générés.

En ce qui concerne les mesures en air humide, à l'exception des Picarro des participants B, E et L, les valeurs des pentes des autres dispositifs varient entre 0,9208 et 1,0700, avec des coefficients de détermination  $\geq 0,9533$ , indiquant globalement une bonne linéarité des réponses de analyseurs. Cependant, il est clair d'après le Tableau 9 que l'analyseur Picarro du participant L présente un comportement atypique, avec une pente de 0,6382 et un  $R^2 = 0,6686$ , ce qui indique une sous-estimation de la teneur en NH<sub>3</sub>, hormis pour le niveau 20 ppb qui a donné lieu à une valeur de concentration déterminée par l'appareil de 38 ppb. Un éventuel effet mémoire observé peut être mis en cause (passage de 100 ppb à un niveau de 20 ppb). Aucun effet mémoire n'a cependant été observé pour les autres dispositifs.

L'analyse comparative des mesures effectuées sur matrices sèche et humide, met en évidence un effet de l'humidité sur la réponse de certains analyseurs. La Figure 19 présente les écarts relatifs de la réponse des analyseurs en fonction de la matrice. Il est observé que, à l'exception des analyseurs Picarro des participants B, E, K et L, ainsi que du LGR 901 du participant I, les réponses des autres dispositifs sont peu affectées par la présence d'une humidité relative d'environ 55% à une température d'environ 22°C. Les analyseurs Picarro des participants B, E, K et L montrent une diminution de leur réponse en présence d'humidité, respectivement de 13%, 10%, 7% et 55%. L'analyseur LGR du participant I, quant à lui, présente un écart positif d'environ 7%.

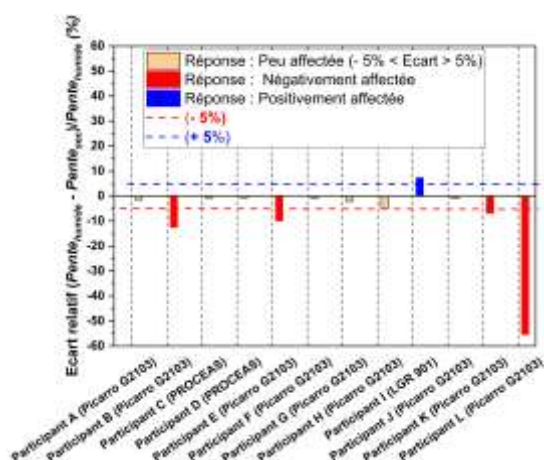


Figure 19 : Effet de l'humidité sur les réponses des analyseurs.

Il est important de noter que les analyseurs équipés de filtres d'entrée ont globalement tendance à mesurer des concentrations légèrement plus basses que les analyseurs sans filtre. Ce constat pourrait indiquer un possible artéfact négatif des filtres d'entrée échantillon. Des études antérieures (Twigg et al., (2022)<sup>17</sup> ; Norman et al. (2008)<sup>18</sup>) ont suggéré que des artéfacts négatifs peuvent se produire à des concentrations élevées en ammoniac (> 10 ppb) en raison de la condensation de l'eau et la formation d'aérosols sur le filtre.

Pour réduire ces interférences, l'utilisation de filtres chauffants pourrait être envisagée pour éviter la condensation de l'eau, ce qui expliquerait l'effet négligeable de l'humidité sur la réponse des deux analyseurs ProCeaS Ap2e des participants C et D (He et al., 2020)<sup>19</sup>. De même, il serait intéressant de mener des travaux complémentaires pour établir des préconisations concernant le remplacement des filtres (interne et/ou externe) afin de limiter les artéfacts sur les mesures d'ammoniac.

Lorsque nous comparons les valeurs des ordonnées à l'origine avec les valeurs mesurées au niveau zéro (Tableau 9), nous constatons une variabilité entre les participants. Mis à part les participants B, E, I et K, les valeurs mesurées au niveau zéro sont légèrement supérieures aux ordonnées à l'origine en air sec, avec des écarts (valeur en air humide – air sec) inférieurs à 1 ppb. En ce qui concerne les mesures en air humide, à l'exception des participants B, K et I, les différences entre les concentrations zéro mesurées et les ordonnées à l'origine présentent une augmentation légèrement inférieure à 1 ppb en valeur absolue. Il est à noter que les deux ProCeaS DURAG Ap2e des participant C et D, ainsi que les Picarro G2203 des participants F, G et J, affichent des différences négatives entre les valeurs des zéros mesurées et les ordonnées à l'origine. Ces résultats pourraient être liées à l'absence de filtre PM externe ou à l'utilisation de filtres PM chauffés sur ces analyseurs.

En général, les valeurs mesurées au niveau zéro, que ce soit en air sec ou humide, se situent dans les intervalles de confiances des ordonnées à l'origine. Cette analyse démontre que bien que des variations existent entre les mesures en air sec et humide, les ordonnées à l'origine et les valeurs mesurées au niveau zéro demeurent relativement cohérentes et encadrées par les intervalles de confiance. Les écarts observés sont souvent minimes et peuvent être attribués aux particularités des instruments spécifiques à chaque participant et aux conditions d'expérimentation.

Afin de mieux décrire la problématique rencontrée vis-à-vis de l'utilisation des filtres d'entrée et des préconisations les concernant ainsi que les pratiques en matière d'étalonnage des instruments, une enquête complémentaire a été menée auprès des participants de la CIL (voir Annexe 11).

---

<sup>17</sup> Twigg et al. (2022): Intercomparison of in situ measurements of ambient NH<sub>3</sub>: instrument performance and application under field conditions, amt-15-6755-2022.

<sup>18</sup> Norman et al. (2009): Intercomparison of ammonia measurement techniques at an intensively managed grassland site (Oensingen, Switzerland), Atmos. Chem. Phys., 9, 2635–2645.

<sup>19</sup> He et al. (2020): Tracking ammonia morning peak, sources and transport with 1 Hz measurements at a rural site in North China Plain, Atmospheric Environment, 235, 117630.

L'enquête a mis en évidence une grande disparité dans les configurations utilisées pour les entrées échantillon ainsi que sur les pratiques de remplacement des filtres d'entrée. Certains participants ont opté pour des filtres en inox fritté, en PFA ou en PTFE. Un chauffage (environ 50°C) de l'entrée échantillon est parfois utilisé afin de minimiser la rétention de la vapeur d'eau et ainsi les pertes de NH<sub>3</sub>. Par exemple, les participants C et D ont utilisé un filtre PM en PTFE de 0,01 µm chauffés pour améliorer la précision des mesures de NH<sub>3</sub>. Pour finir, certains participants (F, H, I et J) n'ont pas utilisé de filtre PM en amont de leurs analyseurs.

À l'exception du participant K, qui a remplacé son filtre PM en PFA 8 semaines avant la CIL, tous les autres participants ont remplacé leurs filtres PM au maximum 2 semaines avant la CIL et même au début de la CIL pour les participants C et D.

En ce qui concerne la fréquence de remplacement des filtres PM, une grande majorité des participants (63%) ont indiqué qu'ils remplaçaient leurs filtres PM tous les 3 mois pour maintenir les performances de leurs analyseurs. De plus, le participant E utilisant un analyseur Picarro G2103 a mentionné le remplacement du porte-filtre toutes les 6 semaines.

En ce qui concerne l'étalonnage au LNE, 33% des participants ont effectué un étalonnage au LNE en 2022 (participants A, E, F et L). Les participants C et D (analyseurs « neufs ») ont conservé les paramètres réglés en sortie usine. Les autres participants (B, G, H, I, J et K) n'ont pas effectué d'étalonnage au LNE en 2022.

En résumé, les résultats de l'enquête mettent en évidence une très grande disparité des pratiques concernant le prélèvement et les dispositifs de mesures utilisés pour les mesures de concentration en ammoniac dans l'air ambiant (type d'analyseur, ligne de prélèvement, filtre entrée échantillon, maintenance et vérification périodique, ...). Ces disparités semblent avoir des conséquences non négligeables sur les données de mesures produites et mériteraient d'être étudiées plus en détail afin d'aboutir à des méthodologies homogènes d'utilisation et de pratiques QA/QC permettant d'assurer au mieux la comparabilité des mesures.

#### 9.4.2 Limite de détection

Lors de cet exercice, la limite de détection a été estimée conformément aux normes utilisées pour le mesurage de la concentration en polluants gazeux réglementés<sup>20</sup>, afin de comparer les résultats obtenus avec les données de la CIL NH<sub>3</sub> 2021. Elle est déterminée à partir de l'écart-type de la réponse de l'analyseur à la concentration zéro et de la pente de la droite de régression, selon l'équation suivante :

$$LD = 3,3 * \frac{\sigma}{b}$$

où :

---

<sup>20</sup> 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

LD est la limite de détection (ppb) ;

$\sigma$  est l'écart-type de la réponse de l'analyseur à la concentration zéro (ppb) ;

$b$  est la pente de la droite de régression.

La valeur de l'écart-type de la réponse de l'analyseur à la concentration zéro a été déterminée sur les 10 dernières minutes avant de le début des essais de linéarité. Les valeurs des limites de détection de chacun des participants sont données dans le Tableau 10 ci-après. Des limites de détection inférieure à 0,95 ppb ont été obtenues pour tous les analyseurs, qu'ils soient en air sec ou humide.

Lors des mesures réalisées en conditions d'air sec, cinq participants (F, H, I, K et L) parmi l'ensemble des participants ont présenté des limites de détection supérieures à 0,5 ppb. En ce qui concerne les mesures effectuées en conditions d'air humide, les participants H, I, J et K ont tous enregistré des limites de détection supérieures à 0,5 ppb. Dans l'ensemble, les limites de détection déterminées en conditions d'air sec et humide sont comparables. Toutefois, il convient de noter que ces valeurs sont légèrement supérieures aux spécifications fournies par les fabricants et de mentionner que le LGR du participant I a indiqué une valeur en air sec nettement plus basse par rapport à la CIL 2021, résultat d'une maintenance effectuée sur cet analyseur.

Tableau 10 : Limites de détection déterminées des instruments participants à la CIL NH<sub>3</sub> 2022. Les valeurs en couleur rouge indiquent des limites de détection de l'ammoniac > 0,50 ppb.

Participant	Marque / Modèle	N° série	LD (air sec) (ppb)	LD (air sec) (ppb) (CIL 2021)	LD (air humide) (ppb)	LD constructeur (ppb)
A	Picarro G2103	3978-AHDS2183	0,21		0,13	< 0,09 <sup>21</sup>
B	Picarro G2103	2152-AEDS2054	0,21	-	0,19	< 0,09
C	Ap2e ProCeas	SN20210914	0,20		0,13	0,04 <sup>22</sup>
D	Ap2e ProCeas	SN20200698	0,14		0,18	1
E	Picarro G2103	2495-AEDS2068	0,13	-	0,12	< 0,09
F	Picarro G2103	3724AHDS2169	0,60	-	0,14	< 0,09
G	Picarro G2103	4292-AHDS2205	0,20	-	0,13	< 0,09
H	Picarro G2103	3998-AHDS2184	0,52	-	0,51	< 0,09
I	LGR 901	15-0087	0,67	14,60	0,82	0,3
J	Picarro G2103	4050-AHDS2192	0,23	0,08	0,65	< 0,09
K	Picarro G2103	4048-AHDS2191	0,52		0,83	< 0,09
L	Picarro G2103	4142-AHDS2199	0,94		0,15	< 0,09

<sup>21</sup> Le Site web du fabricant de l'analyseur Picarro est accessible via le lien suivant : [https://www.picarro.com/products/gas\\_concentration\\_analyzers/ammonia\\_nh3](https://www.picarro.com/products/gas_concentration_analyzers/ammonia_nh3)

<sup>22</sup> Le site web du fabricant de l'analyseur ProCeas ap2e est accessible via le lien suivant : <https://www.ap2e.com/en/our-gas-analyzers/proceas-nh3-analyzer/>

### 9.4.3 Temps de réponse

Les temps de réponse à la montée et à la descente qui peuvent être déterminés expérimentalement pour les instruments ayant participé à la CIL NH<sub>3</sub> 2022 sont présentés dans le Tableau 11 ci-dessous (voir § 8.4.3 pour la méthode de calcul).

Tableau 11 : Temps de réponse à la montée et à la descente déterminés pour les analyseurs ayant participé à la CIL NH<sub>3</sub> 2022. 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 (t <sub>r</sub> ) ou à la descente (t <sub>f</sub> ) (mm:ss)						
			Air sec		Air ambiant	Air humide
			t <sub>r</sub>	t <sub>f</sub>	t <sub>r</sub>	t <sub>r</sub>
Participant	N° Série	Présence d'un filtre	20 ppb	20 ppb	60 ppb	40 ppb
A	3978-AHDS2183	Sans filtre	- <sup>§</sup>	26:00	12:08	19:15
B	2152-AEDS2054	Avec filtre	45:00	61:00	34:20	19:15
C	SN20210914	Avec filtre chauffé	25:00	05:00	08:36	07:30
D	SN20200698	Avec filtre chauffé	25:48	04:07	09:13	08:25
E	2495-AEDS2068	Avec filtre	39:30	27:40	20:20	39:35
F	3724AHDS2169	Sans filtre	32:50	04:00	09:24	15:05
G	4292-AHDS2205	Avec filtre	26:42	06:30	11:22	23:30
H	3998-AHDS2184	Sans filtre	28:00	09:00	07:08	13:18
I	15-0087	Sans filtre	39:00	51:20	14:10	19:18
J	4050-AHDS2192	Sans filtre	22:30	04:30	07:42	12 :43
K	4048-AHDS2191	Avec filtre	24:40	17:00	21:00	54:00
L	4142-AHDS2199	Avec filtre	40:40	- <sup>♦</sup>	- <sup>♦</sup>	- <sup>♦</sup>

<sup>§</sup>: Le temps de réponse n'a pas pu être estimé car l'analyseur est arrivé en retard.

<sup>♦</sup>: données inexploitables.

D'après le Tableau 11 il est difficile de comparer les temps de réponse des analyseurs pour les mesures en air sec, air ambiant dopé et air humide. Des temps de réponse très variables ont été déterminés pour l'ensemble des analyseurs, indépendamment de la nature de la matrice. Pour les mesures en air sec, des temps de réponse variables et relativement plus longs que ceux établis lors de la CIL 2021, ont été observés pour tous les analyseurs allant de 22 minutes (participant K) à 45 minutes (participant B). Il convient de noter qu'un problème de génération d'une concentration de 20 ppb est survenu pendant quelques minutes, comme indiqué dans Annexe 2 (mesure en air sec), ce qui pourrait affecter les temps de réponse déterminés. De même, les temps de réponse à la descente, sont très variables, allant d'environ 4 minutes (ProCeas du participant D ; Picarro des participants F et J) à 60 minutes pour le Picarro du participant B. Il est important de mentionner que lors de la CIL NH<sub>3</sub> 2021, 5 essais avaient été effectués pour estimer les temps de réponse des participants en appliquant 5 paliers de concentration à 51,0 ppb. Les résultats ont montré

que, pour la majorité des instruments, les temps de réponse déterminés lors du premier essai de la série sont nettement supérieurs aux essais suivants. Ceci pourrait être due à la passivation des lignes de prélèvement ou du circuit fluidique à l'intérieur des appareils. Par ailleurs, en 2021 les temps de réponse ont été déterminés à partir des données brutes (non moyennées) des instruments alors que pour la présente CIL ils ont été déterminés à partir des données une minute. L'ensemble de ces éléments a pu affecter les résultats et rend difficile la comparaison directe des temps de réponse déterminés en 2021 et de ceux déterminés en 2022. Il est également important de mentionner que les différences dans la méthode de génération d'ammoniac entre 2022 et 2021 pourraient avoir influencé les temps de réponse. En 2022, la génération a été réalisée par dilution d'une bouteille étalon d'ammoniac, en utilisant un dispositif comprenant un manomètre, un régulateur de débit massique et une ligne de prélèvement, ce qui aurait potentiellement pu entraîner l'adsorption de  $\text{NH}_3$ . En revanche, en 2021, la génération a été effectuée par perméation, avec l'intégralité du système traitée en SilcoNert®2000 afin d'éviter de telles influences. Pour les prochains exercices, la méthodologie de détermination des temps de réponse devra être revue et fera l'objet d'une section dans le programme de réalisation envoyé aux participants avant l'exercice.

Pour les mesures en air ambiant dopé, les temps de réponse varient entre 7 minutes (participant H) et 34 minutes (participant B) pour le niveau de concentration de 60 ppb. En revanche, pour les mesures air humide, les temps de réponse se situent entre 7 minutes (participant C) et 54 minutes (participant K) pour le niveau de concentration de 40 ppb.

D'une manière générale, il est intéressant de noter que la plupart des instruments équipés d'un filtre PM externe montrent des temps de réponse nettement plus longs que les analyseurs sans filtre PM ou avec un filtre PM chauffé. Par exemple, en air humide, les analyseurs avec un filtre PM affichent un temps de réponse moyen d'environ 34 minutes, ce qui est considérablement plus élevé que le temps de réponse moyens des analyseurs sans filtre PM (15 minutes) ou avec filtre PM chauffé (8 minutes).

#### 9.4.4 Evaluation de la distribution des mesures NH<sub>3</sub> en air sec et air humide

Nous avons utilisé la représentation sous forme d'une boîte à moustache pour visualiser et comparer les mesures dans des matrices sèche et humide (Figure 20).

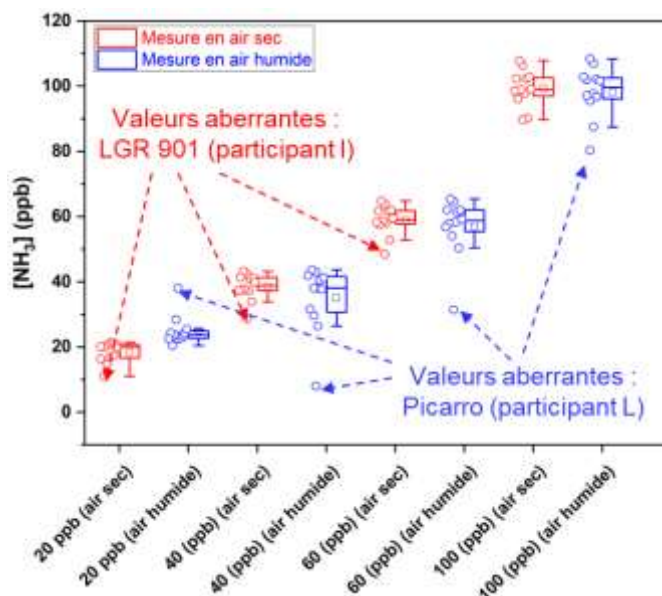


Figure 20 : Représentation en « boîtes à moustaches » présentant les valeurs de concentrations mesurées par les participants dans des matrices sèche et humide pour 4 niveaux de concentrations différents.

L'analyse des boîtes à moustaches montre, qu'à l'exception du niveau de concentration de 20 ppb, une plus grande homogénéité est généralement observée dans les mesures en air sec, avec des valeurs centrées autour de la médiane. Les boîtes à moustaches révèlent la présence de données aberrantes pour le LGR du participant I aux 3 niveaux de concentration (20, 40 et 60 ppb) en air sec, ainsi que pour le Picarro du participant L aux 4 différents niveaux de concentration en air humide.

#### 9.4.5 Evaluation de la distribution des mesures NH<sub>3</sub> en air ambiant dopé

Le suivi de la concentration en ammoniac mesurée par les instruments sur une matrice air ambiant injectée directement dans la ligne spécifique à haut débit et dopé par 60 ppb d'ammoniac ainsi que les graphiques en « boîtes à moustaches » correspondants sont présentés ci-après sur respectivement les Figure 21a et Figure 21b.

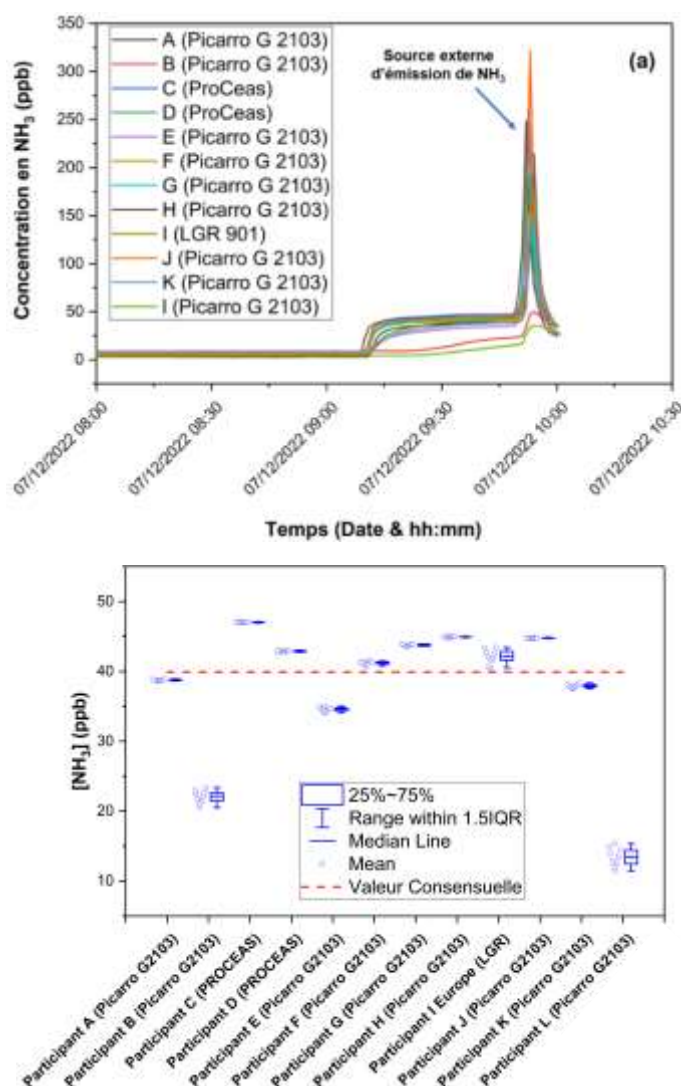


Figure 21 : Mesures réalisées en matrice air ambiant dopé de 60 ppb  $\text{NH}_3$ . (a) Suivi temporel des concentrations mesurées. (b) Graphiques « boîtes à moustaches » pour des données individuelles enregistrées pendant le 10 dernières minutes de niveau de concentration. La ligne pointillée en rouge sur (b) représente la valeur consensuelle estimée par l’algorithme A de la norme NF ISO 13528 :2015.

Les séries temporelles représentées dans la Figure 21a montrent une augmentation brusque de la concentration en  $\text{NH}_3$  dans l’air ambiant, environ 40 minutes après l’enrichissement initial avec 60 ppb de  $\text{NH}_3$ . Cette augmentation involontaire et non maîtrisée de la concentration en  $\text{NH}_3$ , dépasse 250 ppb. La source provient de travaux réalisés à proximité de l’entrée d’air ambiant utilisée pour la CIL.

Hormis pour les participants B et L qui semblent sous-estimer fortement la concentration générée, la Figure 21b montre des concentrations en  $\text{NH}_3$  aléatoirement réparties autour de la médiane pour l’ensemble des autres participants. La valeur médiane est plus faible que la concentration théorique générée de 60 ppb. Il semble donc que l’étape d’enrichissement de l’air ambiant lors de la CIL  $\text{H}_2\text{S}$  permette d’aboutir à une concentration homogène mais dont le niveau de justesse reste à vérifier. Afin d’atteindre les valeurs ciblées de concentration en  $\text{NH}_3$  lors des futurs essais de dopage de l’air ambiant, il conviendra d’adapter le dispositif afin d’améliorer sa justesse.

La justesse<sup>23</sup> des concentrations en ammoniac mesurées en air ambiant dopé a été évaluée par rapport à une valeur de référence déterminée à partir de l'ensemble des données des participants. L'**algorithme A** de la **norme NF ISO 13528 :2015** (Annexe 8) a été utilisé, sans exclure aucun résultat. Les itérations ont été répétées jusqu'à atteindre la convergence, c'est-à-dire lorsque le 3<sup>ème</sup> chiffre significatif de la moyenne et de l'écart-type robuste ont demeuré inchangés. En effet, ce sont les itérations de la méthode de calcul qui vont donner un moindre poids aux résultats extrêmes dans le calcul de la valeur de référence. Des valeurs robustes de référence de concentration en NH<sub>3</sub> ( $C_{NH_3} \pm 2\sigma$ ) aux niveaux de concentration 0 et 60 ppb ont été obtenues, et sont respectivement de  $6,33 \pm 0,59$  ppb et  $39,94 \pm 4,57$  ppb. Les écarts des concentrations en NH<sub>3</sub> mesurées au niveaux 0 et 60 ppb par l'ensemble des participants par rapport aux valeurs de référence sont indiqués dans le Tableau 12. En ce qui concerne les mesures de NH<sub>3</sub> dans l'air ambiant sans dopage, les relevés obtenus par l'ensemble des participants s'étendent de  $2,94 \pm 0,05$  (participant A) à  $8,72 \pm 0,19$  (participant B). Cela implique des variations de  $-3,42$  ppb à  $+2,36$  ppb par rapport à la valeur de référence consensuelle de  $6,36 \pm 0,58$ . A 60 ppb, il est important de souligner que les participants B et L, ont montré des problèmes de justesse, avec des écarts absolus de plus de 10 ppb par rapport à la valeur de concentration de référence. Les participants C et E, quant à eux, ont présenté des écarts absolus entre 5 ppb et 10 ppb. En revanche, tous les autres participants ont affiché des écarts absolus de justesse inférieurs à 5 ppb.

Tableau 12 : Justesses de mesure en air ambiant dopé en ammoniac pour les analyseurs ayant participé à la CIL NH<sub>3</sub> 2022. Les valeurs en couleur rouge indiquent des écarts absolus par rapport à la mesure de référence > 10ppb. Les valeurs en couleur orange indiquent des écarts absolus entre 5 ppb et 10 ppb.

Participant	Analyseur	Concentration moyenne de NH <sub>3</sub> en air ambiant non dopé (ppb)	Ecart entre la concentration moyenne de NH <sub>3</sub> en air ambiant non dopé et la valeur de référence consensuelle (ppb)	Concentration moyenne de NH <sub>3</sub> en air ambiant dopé de 60 ppb (ppb)	Ecart entre la concentration moyenne de NH <sub>3</sub> en air ambiant non dopé et la valeur de référence consensuelle (ppb)
A	Picarro G2103	2,94 ± 0,05	-3,42	38,80 ± 0,21	1,15
B	Picarro G2103	8,72 ± 0,19	2,36	22,22 ± 2,04	17,72
C	Ap2e ProCeas	7,09 ± 0,10	0,73	47,04 ± 0,13	-7,10
D	Ap2e ProCeas	6,79 ± 0,12	0,43	42,92 ± 0,23	-2,97
E	Picarro G2103	5,45 ± 0,04	-0,91	34,66 ± 0,77	5,28
F	Picarro G2103	5,02 ± 0,41	-1,34	41,24 ± 0,45	-1,30
G	Picarro G2103	6,54 ± 0,11	0,18	43,80 ± 0,27	-3,86
H	Picarro G2103	7,51 ± 0,06	1,15	44,94 ± 0,08	-4,99
I	LGR 901	6,42 ± 0,76	0,06	42,24 ± 2,17	-2,30
J	Picarro G2103	6,38 ± 0,04	0,02	44,81 ± 0,16	-4,87
K	Picarro G2103	8,03 ± 0,04	1,67	38,00 ± 0,68	1,94
L	Picarro G2103	4,46 ± 0,04	-1,90	13,65 ± 2,92	26,29

<sup>23</sup> 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.

### 9.4.6 Recherche des valeurs isolées et des valeurs aberrantes pour la CIL $\text{NH}_3$

L'application des statistiques de cohérence  $h$  et d'homogénéité  $k$  de Mandel (Figure 22, Figure 23, Figure 24), ainsi que du test numérique « C » de Cochran et des tests numériques simple et double « G » de Grubbs, a révélé la présence de valeurs aberrantes ou isolées. Ces valeurs ne sont pas prises en compte pour les calculs de la répétabilité et la reproductibilité.

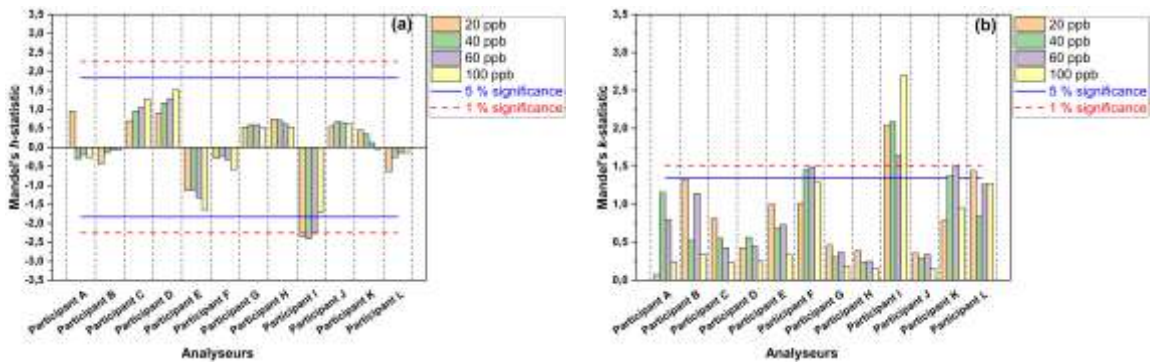


Figure 22 : Représentation graphique des tests de cohérence  $h$  (a) d'homogénéité  $k$  (b) de Mandel pour chaque participant et à chaque niveau de concentration pour les mesures en air sec.

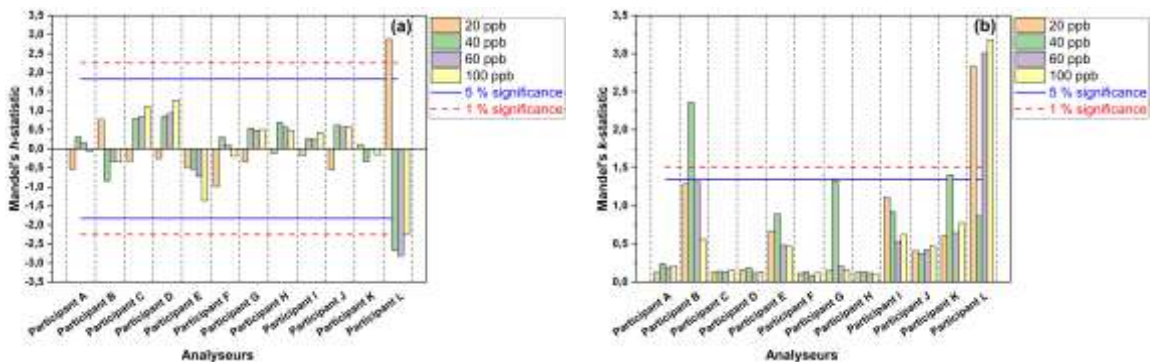


Figure 23 : Représentation graphique des tests de cohérence  $h$  (a) et d'homogénéité  $k$  (b) de Mandel pour chaque participant et à chaque niveau de concentration pour les mesures en air humide.

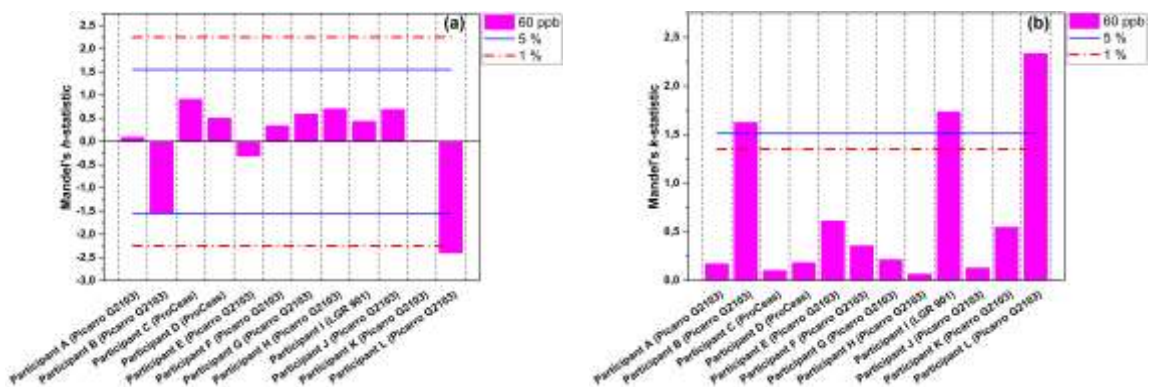


Figure 24 : Représentation graphique des tests de cohérence  $h$  (a) d'homogénéité  $k$  (b) de Mandel pour chaque participant et à chaque niveau de concentration pour les mesures en air ambiant dopé de 60 ppb  $\text{NH}_3$ .

En ce qui concerne les mesures en air sec (Figure 22), le LGR du participant I se détache nettement des autres. Les valeurs de  $h$  et/ou  $k$  pour ce participant excèdent largement la valeur critique de 1% aux niveaux de concentration de 20, 40, 60 et 100 ppb. Ces résultats sont également en accord avec le test du Cochran. Après exclusion des résultats du participant I, les tests simple et double de Grubbs n'ont pas identifié de valeur aberrante.

D'autre part, l'analyse de cohérence intra-laboratoire selon la statistique  $k$  de Mandel (Figure 22b) révèle des résultats douteux. On constate des valeurs douteuses pour le participant L à un niveau de concentration de 20 ppb, ainsi que pour les participants F et K à un niveau de concentration de 40 ppb. De plus, des résultats douteux se manifestent avec une proximité notable de la limite critique de 1%, pour ces mêmes participants F et K, au niveau de 60 ppb. Toutefois, il est à noter que, pour ces deux participants, les méthodes numériques du test de Cochran ainsi que et les tests de Grubbs simple et double n'ont pas identifiés de valeurs aberrantes ou douteuses.

Pour les mesures réalisées en condition d'air humide, les indicateurs statistiques  $h$  présentés dans la Figure 23a, mettent en évidence des valeurs atypiques pour l'analyseur Picarro du participant L, et ce, à tous les niveaux de concentration. D'autre part, l'analyse selon la statistique  $k$  de Mandel (Figure 23b) met clairement en lumière des valeurs aberrantes qui dépassent largement la valeur critique de 1%, observées aux niveaux de concentration de 20, 60 et 100 ppb. La vérification avec le test de Cochran confirme les observations relevées par l'analyse basée sur la statistique  $k$ .

L'application des tests numériques de Cochran ainsi que les tests simple et double de Grubbs ont également mis en évidence la présence de résultats aberrants pour les participants L et B au niveau de concentration de 20 ppb, ainsi que pour les participants B, E, L et K à une concentration de 40 ppb. Ces valeurs extrêmes montrent les difficultés rencontrées par ces instruments pour les mesures dans une matrice humide.

En ce qui concerne les mesures effectuées dans l'air ambiant dopé avec du  $\text{NH}_3$  à 60 ppb, les statistiques  $h$  et  $k$  de Mandel illustrées sur la Figure 24 ont identifié des valeurs aberrantes pour les participants B et L. Ces constatations ont été confirmées par le test de Cochran. Après avoir exclu ces résultats, aucune valeur douteuse ou aberrante n'a été repérée par les tests simple et double de Grubbs.

#### 9.4.7 Répétabilité et reproductibilité de la CIL $\text{NH}_3$

Comme mentionné dans la section 8.4.6, l'écart-type de reproductibilité,  $s_R$ , a été calculé après éliminations des valeurs extrêmes identifiés par les tests statistiques  $h$  et  $k$  de Mandel, Cochran et Grubbs. Pour la CIL  $\text{NH}_3$ , l'écart-type de la répétabilité,  $s_r$ , a été déterminé à chaque niveau "j" à partir de 10 mesurages élémentaires sur les 10 dernières minutes. Chaque mesurage élémentaire correspond à la concentration moyenne sur une minute de mesure.

Les valeurs d'écart-type de reproductibilité sont représentées dans la Figure 25 pour chacune des concentrations testées. Globalement, d'après la Figure 25 et l'Annexe 9, on observe que la reproductibilité s'améliore avec l'augmentation de la concentration dans des mesures en air sec, tandis qu'elle reste presque constante en air humide. Toutefois, il est important de noter que, sauf pour le niveau de 20 ppb où la dispersion inter-laboratoires en air sec est plus prononcée qu'en air humide, les dispersions inter-laboratoires des données sont similaires entre les deux conditions.

Tout comme pour le cas de la CIL H<sub>2</sub>S, les rapports  $\gamma = R/r$  (ou  $s_R/s_r$ ), exposés dans l'Annexe 9, mettent en évidence l'importance prédominante de l'erreur inter-laboratoires par rapport à la répétabilité des dispositifs. Ces rapports dévoilent des valeurs allant de 11,78 à 33,52 pour les mesures en air sec, avec une valeur moyenne de 23,62, et entre 6,82 et 32,32 pour les mesures en air humide, avec une valeur moyenne de 17,58.

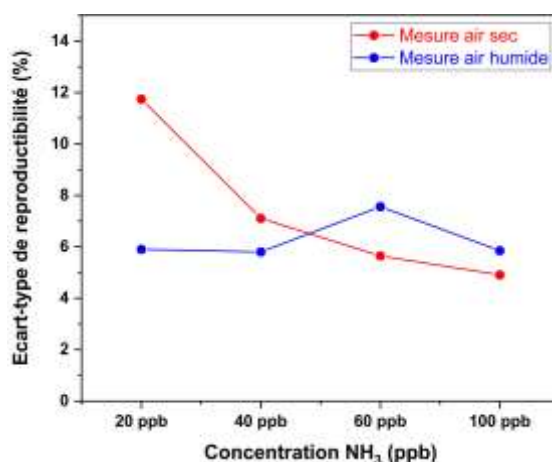


Figure 25 : Valeurs des écart-types de la reproductibilité pour la plage de concentration d'inter-comparaison.

#### 9.4.8 Statistique de performance pour les mesures air sec, air humide et air ambiant dopé : Estimation de la justesse (z'-score)

Les performances analytiques des participants ont été évaluées à l'aide du z'-score pour les mesures en air sec (Figure 26), en air humide (Figure 27) et en air ambiant dopé (Figure 28). Etant donné l'absence de valeur de référence pour les concentrations en NH<sub>3</sub> mesurées, la valeur de référence assignée à la concentration de référence de NH<sub>3</sub>  $x^*_j$  au niveau de concentration "j" a été estimée à partir des résultats de l'ensemble des participants. Cette valeur a été définie comme la moyenne robuste des résultats fournis par chaque participant, conformément à l'Algorithme A de la norme NF ISO 13528 et NF ISO 5728-5. Même si des valeurs aberrantes ont été détectées lors des tests menés précédemment, elles ne doivent pas être écartées lors du calcul de la moyenne robuste. Les détails du calcul de la moyenne robuste  $x^*_j$  et de l'écart-type robuste  $s^*_j$  sont présentés en Annexe 8. Les itérations sont répétées jusqu'à ce que la convergence soit assurée c'est-à-dire jusqu'à ce que le 3<sup>ème</sup> chiffre significative de la moyenne et de l'écart-type robuste reste inchangé. L'incertitude type  $u_x$  de la moyenne robuste [ $u_x = 1,23.s^*/(p)^{1/2}$ ] (avec p le nombre de participants) est considérée comme non-négligeable si elle est supérieure à 0,3 fois l'écart-type retenu pour l'évaluation de l'aptitude.

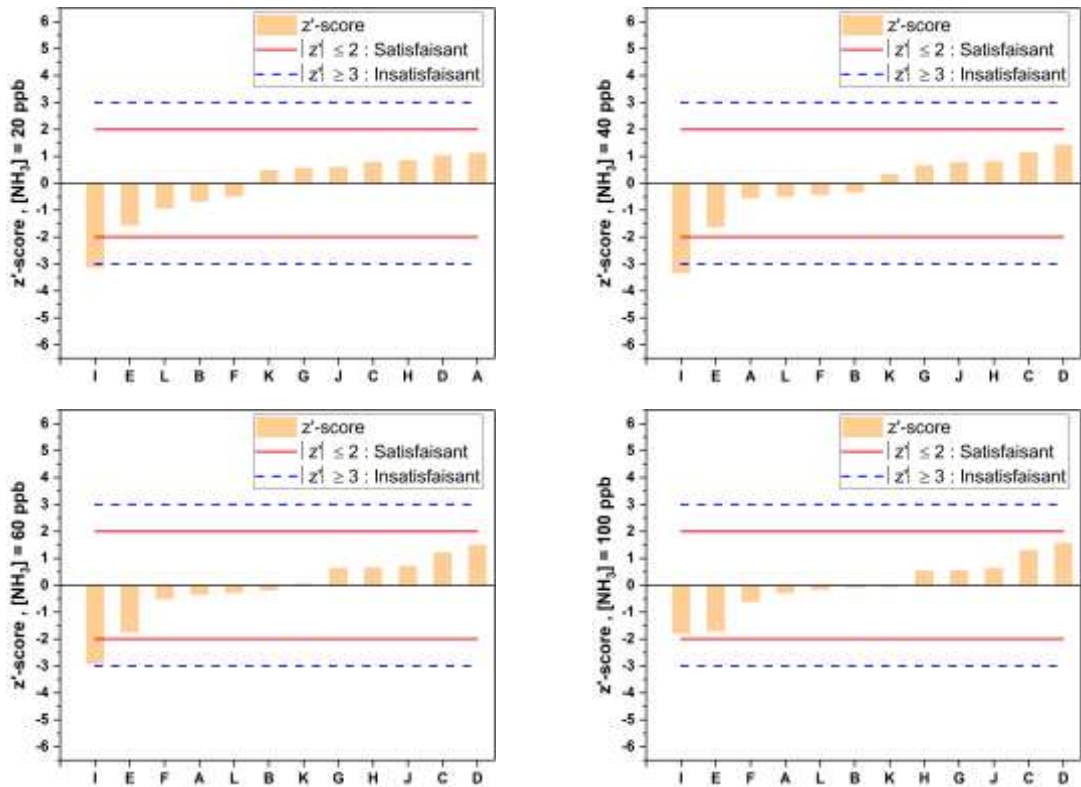


Figure 26 : Justesse des résultats (z'-score) pour les mesures des concentrations en NH<sub>3</sub> dans l'air sec par l'ensemble des participants. Les valeurs sont présentées dans un ordre croissant de z'-score.

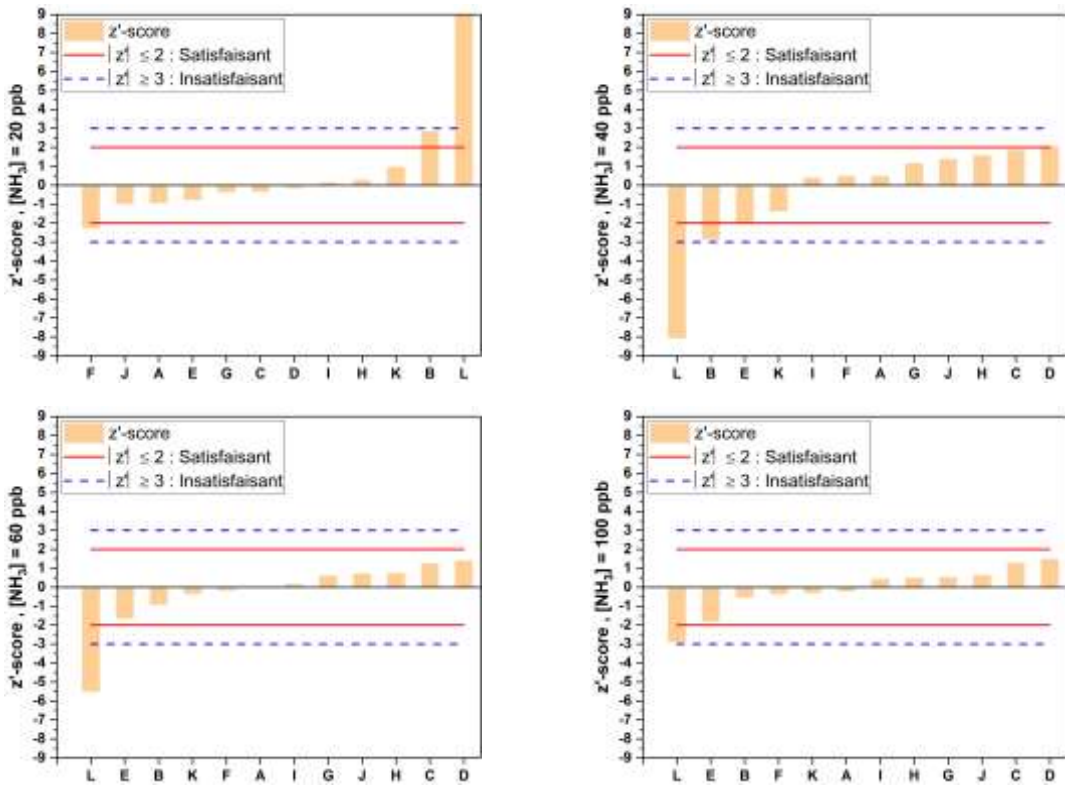


Figure 27 : Justesse des résultats (z'-score) pour les mesures des concentrations en NH<sub>3</sub> dans l'air humide par l'ensemble des participants. Les valeurs sont présentées dans un ordre croissant de z'-score.

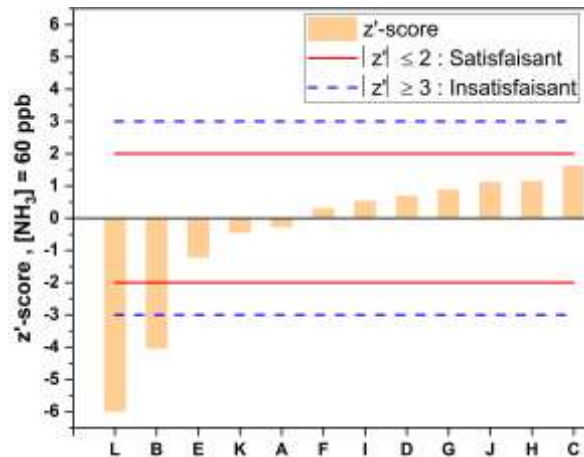


Figure 28 : Justesse des résultats (z'-score) pour les mesures d'une concentration générée de 60 ppb en NH<sub>3</sub> dans de l'air ambiant (dopage) pour l'ensemble des participants. Les valeurs sont présentées dans un ordre croissant de z'-score.

Pour les mesures en air sec, le LGR 901 du participant I se distingue des autres dispositifs avec des valeurs absolues de z'-score légèrement supérieures à 3, pour les niveaux de concentrations de 20 ppb et 40 ppb. Pour les mesures en air humide, les résultats obtenus avec le Picarro G2103 du participant L montrent des valeurs absolues de z'-score largement supérieur à 3, pour les 3 niveaux de concentration de NH<sub>3</sub> : 20 ppb, 40 ppb et 60 ppb ainsi qu'une valeur douteuse (z'-score entre 2 et 3).

En ce qui concerne le Picarro G2103 du participant B, au niveau de concentration de 20 ppb et 40 ppb, bien que les valeurs absolues de z'-score se situe entre 2 et 3 avec respectivement des valeurs de 2,83 et -2,84, les performances sont considérées acceptables par rapport à la valeur de référence, mais avec des signaux « d'avertissement » ou « d'alerte » potentiels sont présents. Pour le participant F, une valeur absolue de 2,24, légèrement supérieur à 2 au niveau de concentration 20 ppb, a été observée. Cela est probablement lié à l'effet de mémoire constaté lors du passage de 100 ppb à 20 ppb (voir Annexe 2) ; les performances sont satisfaisantes pour les 3 autres niveaux.

En ce qui concerne les mesures en air ambiant dopé, seuls les deux analyseurs Picarro des participants L et B montrent des performances non-satisfaisantes, avec des valeurs absolues de z'-score supérieures à 3.

Les participants dont au moins un seuil d'évaluation du z'-score dépassent la valeur de 3 devraient prendre des actions correctives.

#### 9.4.9 Mesure d'ammoniac par l'utilisation de préleveurs passifs (Radiello code 168)

Les préleveurs passifs à analyse différée en laboratoire, tels que les Radiello code 168, sont couramment utilisés pour mesurer les concentrations moyennes de NH<sub>3</sub> sur des points de mesure fixes avec des durées d'intégration allant de 1 à 14 jours. Ces préleveurs à géométrie radiale associés à une membrane de diffusion bleue, commercialisés par Sigma-Aldrich, ont été utilisés dans cette CIL afin de mesurer les concentrations moyennes en NH<sub>3</sub> générées dans une chambre d'exposition en SilcoNert®2000 (Figure 29).



Figure 29 : Configuration de la chambre d'exposition revêtue en SilcoNert® 2000 avec des échantillonneurs passifs Radiello® 168 et des capteurs d'ammoniac développés à l'IMT Nord Europe et commercialisés par Envea (CairSens NH<sub>3</sub>).

Au cours de cet exercice, **3 séries** d'expositions de préleveurs **Radiello® code 168** ont été exposées à des concentrations en NH<sub>3</sub> générées soit en air sec, soit en air humide soit encore en air ambiant dopé. **6 préleveurs Radiello** ont été insérés dans la chambre pour chacune de ces 3 phases, soit un total de **18 préleveurs** auxquels ont été ajoutés **4 préleveurs non exposés** mais ayant subis les mêmes manipulations que les cartouches exposées, ce sont **les blancs**. Les cartouches ont été replacées dans leurs tubes en plastique hermétiquement fermé après l'exposition et transportées dans une glacière avec une température d'environ 4°C jusqu'aux participants M et N pour analyse.

Les préleveurs passifs ont été ensuite extraits dans l'eau ultra-pure et analysés selon deux méthodes :

- méthode 1 (participant M) : mesure spectrométrique à 635 nm de l'indophénol formé. L'ion ammonium formé sur le préleveur Radiello réagit avec le phénol et l'hypochlorite de sodium pour former l'indophénol.
- méthode 2 (participant N) : chromatographie ionique avec une détection conductimétrique.

Les deux méthodes sont décrites dans la norme NF EN 17346<sup>24</sup>. Les concentrations d'ammoniac en µg m<sup>-3</sup> ont été calculées à l'aide de l'équation suivante :

$$C = 0,994 \frac{m}{235t} \cdot 1,000000$$

<sup>24</sup> NF EN 17346 : Air ambiant - Méthode normalisée pour la détermination de la concentration en ammoniac au moyen d'échantillonneurs par diffusion NF EN 17346 (publiée le 27/06/2020).

avec

$C$  : concentration d'ammoniac en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  ;

$m$  : la masse d'ion ammonium trouvée sur l'échantillonneur en  $\mu\text{g}$  ;

$t$  : la durée d'exposition en minutes ;

235 : le débit d'échantillonnage à 298 K et 1013 hPa en mL/min ;

0,994 : le facteur numérique nécessaire pour convertir la masse d'ion ammonium en masse d'ammoniac.

Le Tableau 13 et la Figure 30 présentent les concentrations moyennes de  $\text{NH}_3$  obtenues à partir des analyses des 18 préleveurs Radiello pour les trois scénarios (mesure en air sec, air ambiant dopé et air humide). Ces résultats sont comparés à la valeur consensuelle de référence, déterminées pour l'ensemble des analyseurs. Dans l'ensemble, les concentrations obtenues par les participants M et N sont globalement homogènes, avec des coefficients de variation :  $\text{CV} \leq 15\%$ .

Tableau 13 : Concentrations moyennes de  $\text{NH}_3$  déterminées par les analyseurs et préleveurs passifs.

		Concentration consensuelle $\text{NH}_3$ - Analyseurs	Concentration moyenne $\text{NH}_3$ -Radiello (Participant M)	Concentration moyenne $\text{NH}_3$ -Radiello (Participant N)
<b>Air sec</b>	<b>Moyenne (ppb)</b>	9,98	8,19	5,84
	<b>Ecart-type (ppb)</b>	0,26	0,20	0,87
	<b>CV (%)</b>	3	2	15
	<b>Ecart-relatif (Analyseur- Radiello) (%)</b>	-	<b>17,89</b>	<b>41,53</b>
<b>Air ambiant</b>	<b>Moyenne (ppb)</b>	9,01	14,85	12,73
	<b>Ecart-type (ppb)</b>	0,50	1,34	0,85
	<b>CV (%)</b>	6	9	7
	<b>Ecart-relatif (Analyseur- Radiello) (%)</b>	-	<b>-64,80</b>	<b>-41,28</b>
<b>Air humide</b>	<b>Moyenne (ppb)</b>	10,70	11,94	11,09
	<b>Ecart-type (ppb)</b>	0,29	1,65	1,08
	<b>CV (%)</b>	3	14	10
	<b>Ecart-relatif (Analyseur- Radiello) (%)</b>	-	<b>-11,59</b>	<b>-3,65</b>

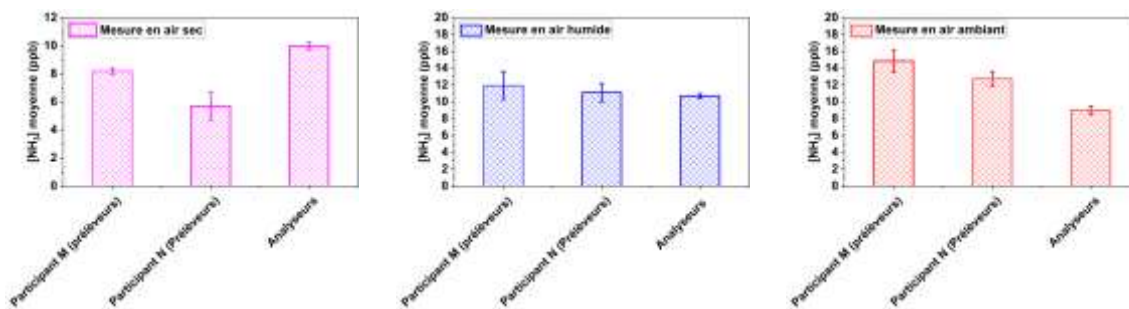


Figure 30 : Résultats de comparaison des concentrations moyennes de NH<sub>3</sub> obtenues par l'analyse des préleveurs Radiello code 168 et issues de la valeur consensuelle de référence déterminée pour l'ensemble des analyseurs sur la même période.

La comparaison entre les résultats des analyseurs et des préleveurs Radiello révèle des différences. Il est nécessaire de garder à l'esprit que ce mode de prélèvement repose sur l'utilisation d'un débit d'échantillonnage standardisé qui peut être influencé par les paramètres environnementaux et notamment la vitesse de vent ou l'humidité relative<sup>25</sup>. La vitesse de vent génère des turbulences à la surface de la membrane de prélèvement. Il en résulte une augmentation du débit d'échantillonnage effectif, de sorte que la concentration dans l'air est surestimée si le débit standardisé de 235 mL min<sup>-1</sup> est utilisé. L'augmentation est variable, en fonction de la vitesse du vent et de l'emplacement des préleveurs (Braban et al., 2018)<sup>26</sup>.

Pour les mesures en air sec, les participants M et N sous-estiment significativement les concentrations moyennes mesurées par les analyseurs, avec des écarts relatifs moyens d'environ 18% et 42%. Il convient de noter que le phénomène de rétrodiffusion est considéré comme insignifiant, car la réaction qui se produit sur le support imprégné par chimisorption conduit à la formation d'un produit/sel d'ammonium stable. De plus, il est possible que les écarts observés entre les participants M et N soient dus à un problème d'homogénéité dans la chambre d'exposition et/ou aux phénomènes d'adsorption de l'ammoniac sur les parois, les ventilateurs ou la plaque en verre support les préleveurs et installée à mi-hauteur dans la chambre. Des variations dans la distribution de la concentration en NH<sub>3</sub> à travers la chambre peuvent affecter les résultats des mesures. Une caractérisation approfondie de la chambre d'exposition est menée dans le cadre d'un stage de Master 2 et a pour objectif d'évaluer l'homogénéité de la concentration en NH<sub>3</sub> en fonction des différentes conditions de génération (vitesse de vent, concentration, humidité relative, ...). Les résultats préliminaires de cette caractérisation montrent une adsorption non-négligeable de l'ammoniac généré en air sec sur les trois ventilateurs utilisés pour l'homogénéisation des flux d'air dans la chambre. Par conséquent, ces phénomènes d'adsorptions pourraient contribuer aux écarts observés entre les participants M et N par rapports aux résultats obtenus par les analyseurs. Par ailleurs, il convient de souligner que les différences dans les méthodes d'analyse utilisées par les participants M (spectrophotométrie UV-visible selon une méthode dite au bleu d'indophénol) et N (chromatographie ionique avec une détection conductimétrique) pour déterminer les

<sup>25</sup> Valeurs Guides de qualité d'Air Intérieur (VGAI), l'avis de l'Anses et le rapport d'expertise pour l'ammoniac, mars 2021, disponible sur : <https://www.anses.fr/fr/system/files/AIR2020SA0122Ra.pdf>

<sup>26</sup> Braban et al. (2018): Literature review on the performance of diffusive samplers for the measurement of ammonia in ambient air and emissions to air.

concentrations en NH<sub>3</sub> dans les tubes passifs peuvent également contribuer aux écarts observés entre les concentrations mesurées par ces deux participants. Dans l'ensemble, la caractérisation de la chambre d'exposition et la comparaison des méthodes d'analyse sont des étapes cruciales pour comprendre les écarts observés entre les participants M et N. Ces investigations permettront d'identifier les sources potentielles de variation et de proposer des améliorations pour garantir des mesures plus précises et fiables lors des prochaines CILs.

Pour les mesures en air ambiant dopé, les préleveurs passifs surestiment les concentrations moyennes par rapport aux analyseurs, avec des écarts relatifs d'environ 64% pour le participant M et 42% pour le participant N. Jusqu'à présent, les raisons de ces écarts restent inexplicables. Cependant, certaines hypothèses peuvent être émises. Tout d'abord, l'augmentation brusque de la concentration d'ammoniac (Figure 21a) due aux travaux à proximité du laboratoire pourrait jouer un rôle dans les écarts observés. Ces variations soudaines de la concentration d'ammoniac pourraient influencer les mesures des préleveurs passifs de type Radiello, conduisant à des surestimations significatives. De plus, la vitesse du vent peut également jouer un rôle dans les résultats divergents. Les préleveurs passifs de type Radiello sont sensibles aux conditions environnementales, et une vitesse de vent élevée peut entraîner des perturbations dans le processus d'échantillonnage, affectant ainsi les mesures de concentration en ammoniac. En ce qui concerne le réactif chimique utilisé dans les préleveurs passifs de type Radiello, il est spécifiquement conçu pour réagir avec l'ammoniac. Cependant, il est possible que d'autres composés présents dans l'air puissent également réagir avec ce réactif. Cela peut conduire à des réactions croisées, générant des produits similaires à ceux de l'ammoniac. Ces réactions croisées pourraient entraîner une surestimation de la concentration en ammoniac mesurée par les préleveurs passifs. Une analyse plus approfondie et des études complémentaires lors de la prochaine CIL sont nécessaires pour mieux comprendre et expliquer ces écarts observés.

En ce qui concerne les mesures en air humide, une légère surestimation des préleveurs passifs par rapport aux analyseurs a été observée ( $\leq 12\%$ ).

Lorsqu'on souhaite synthétiser les résultats d'une comparaison de moyennes, il est courant d'utiliser une **représentation graphique qui illustre les comparaisons effectuées** ainsi que les résultats des tests statistiques utilisés. Dans le cadre de cette étude, **une analyse de la variance (ANOVA)** a été utilisée comme méthode de comparaison multiple. L'ANOVA est un test statistique qui généralise le test de *Student* pour la comparaison de plusieurs moyennes. L'hypothèse nulle ( $H_0$ ) dans cette analyse est l'égalité des concentrations moyennes en NH<sub>3</sub> déterminées par les analyseurs et les préleveurs analysés par les participants M et N. L'hypothèse alternative permet de constater qu'une moyenne s'écarte significativement des autres. L'objectif de cette analyse est de déterminer si les différences entre les moyennes des différents groupes sont **statistiquement significatives**.

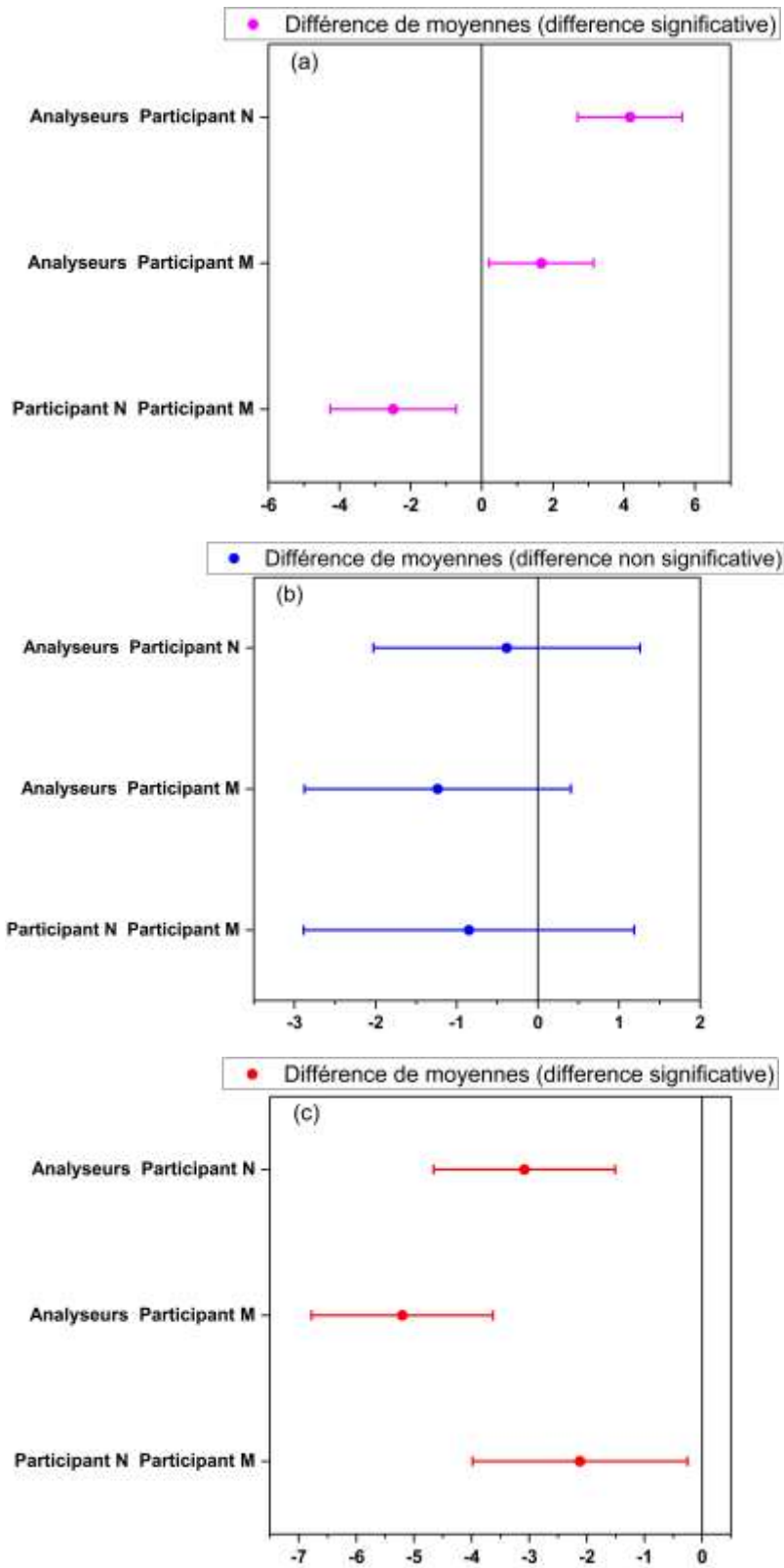


Figure 31 : Analyse de variance (ANOVA) à un facteur des résultats obtenus par les préleveurs passifs et les analyseurs pour les mesures en air sec (a), humide (b) et ambiant dopé (c).

En observant la Figure 31, nous constatons que pour les **mesures en air sec et air ambiant**, les moyennes obtenues ne sont pas identiques, ce qui indique une variabilité due à la **différence significative** entre les moyennes à un **niveau de signification de 5%**. De plus, en comparant les résultats des analyses effectuées par les participants M et N à partir des deux techniques d'analyse utilisées, nous constatons également une différence significative. Cela confirme qu'il existe une disparité significative entre les résultats obtenus par les préleveurs Radiello analysés par les deux participants. En revanche, pour les mesures en air humide, l'analyse de la variance montre une **différence jugée non-significative** entre les moyennes, avec un **niveau de signification de 5%**.

En conclusion, ces résultats suggèrent que les méthodes d'analyse utilisées par les participants M et N, ainsi que les conditions d'échantillonnage (air sec, humide, air ambiant dopé), ont une influence significative sur les concentrations moyennes mesurées. La variabilité observée souligne l'importance de prendre en compte ces facteurs lors de l'interprétation des données et de la comparaison des résultats obtenus par différentes techniques d'analyse.

## 10. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

---

Le LCSQA-IMT Nord Europe a organisé deux comparaisons InterLaboratoires (CIL) dédiées à la mesure spécifique par des analyseurs automatiques, capteurs et préleveurs passifs dédiée de H<sub>2</sub>S et d'ammoniac. Ces CIL ont été réalisées du 28 novembre au 8 décembre 2022, dans les locaux du Centre d'Enseignement, de Recherche et d'Innovation Energie Environnement (CERI EE) de l'IMT Nord Europe, site de Douai. Les objectifs principaux de ces comparaisons étaient les suivants :

1. Valider la capacité technique du LCSQA-IMT Nord Europe à générer un mélange gazeux de H<sub>2</sub>S et d'ammoniac dans des matrices sèches et humides, en utilisant une ligne spécifique à haut débit revêtue en SilcoNert®2000 ;
2. Estimer un éventuel biais potentiel en comparant différents analyseurs, capteurs et préleveurs passifs utilisés par des membres du dispositif national de surveillance de la qualité de l'air, des laboratoires de recherche nationaux ou des industriels, basés sur des technologies de mesure différentes ;
3. Tester la faisabilité de l'utilisation d'une chambre d'exposition pour accueillir des systèmes capteurs et/ou des préleveurs passifs sur les exercices de comparaison à venir.

Pour la CIL dédiée à la mesure du H<sub>2</sub>S, il s'agissait d'un premier exercice qui s'est déroulé du 28 novembre au 2 décembre 2022. Six AASQA (Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air) et un représentant du LCSQA (IMT Nord Europe) ont participé avec un total de 7 analyseurs et 2 capteurs électrochimiques. Les résultats obtenus ont permis d'évaluer la linéarité des dispositifs dans des matrices sèches et humides. A l'exception de deux analyseurs Horiba, les réponses de tous les autres analyseurs Teledyne API-T101 et capteurs électrochimiques Cairsens d'Envea ont été influencées par l'humidité, avec un facteur par rapport aux valeurs mesurées en air sec atteignant plus de 64% pour le Teledyne API-T101 du participant H.

L'exploitation des données a permis de déterminer les variances de répétabilité et de reproductibilité associées aux mesures fournies par l'ensemble des participants. De manière générale, la reproductibilité relative tend à s'améliorer avec l'augmentation de la concentration en H<sub>2</sub>S, avec des valeurs plus faibles en air humide par rapport aux mesures en air sec. La reproductibilité était d'environ 33% en air sec et de 24% en air humide, ce qui indique une dispersion élevée des résultats des participants, surtout en air sec. L'analyse de données en air ambiant dopé, en utilisant le graphique de Youden, a permis de comparer à la fois la variabilité intra-laboratoire et la variabilité inter-laboratoire. Il ressort de cette étude que tous les participants présentent des résultats satisfaisants.

Il est apparu que la mesure de la concentration en H<sub>2</sub>S est influencée par une matrice sèche. L'analyse des distributions des réponses de différents dispositifs en utilisant les boîtes à moustaches a mis en évidence une dispersion plus importante en air sec, avec un écart interquartile plus large par rapport aux mesures en air humide, témoignant d'une plus grande homogénéité des données en air humide par rapport à celles en air sec. Les résultats du traitement statistique effectué selon les recommandations de la norme ISO 13528 :2015 ont montré des z'-scores plus satisfaisants pour les mesures en air humide qu'en air sec.

L'un des constats les plus importants de cet exercice était sans doute la mise en relief de l'effet d'un flux prolongé d'air sec sur l'efficacité des systèmes de conversion H<sub>2</sub>S/SO<sub>2</sub> de certains analyseurs Teledyne API-T101 et même si des investigations complémentaires seraient nécessaires. Afin de mieux interpréter cet effet, une enquête a été menée auprès des participants pour recenser les pratiques d'évaluation et de maintenance, suivi QA/QC des appareils et notamment des systèmes de conversion. Tous ces éléments fourniront des éléments de réflexion pour une étude plus approfondie à mener pour expliciter ces phénomènes.

Le 2<sup>nd</sup> exercice de comparaison, portant sur les analyseurs et les préleveurs passifs d'ammoniac, s'est déroulé du 5 au 8 décembre 2022. Huit AASQA, un industriel, deux laboratoires de recherche nationaux et le LCSQA (représenté par IMT Nord Europe) ont participé à cet exercice de comparaison avec un total de 14 dispositifs.

La comparaison des analyseurs a montré une bonne cohérence des mesures pour la majorité des instruments, que ce soit dans une matrice synthétique générée avec de l'ammoniac dilué dans de l'air sec/humide ou pour les mesures réalisées en air ambiant dopé. Des z'-score (qu'ils soient positifs soit négatifs), dont les valeurs absolues sont inférieures à 2, ont été relevés pour la majorité des participants, ce qui est plutôt satisfaisants. Cependant, certains analyseurs se sont distingués des autres dispositifs avec certaines valeurs z'-score supérieures à 3. C'est notamment le cas du participant I en air sec, ainsi que des participant B, D et L en air humide. De plus, les participants L et B ont également obtenus des valeurs de z'-score supérieures à 3 en air ambiant dopé.

En ce qui concerne les mesures en air ambiant dopé, la CIL a révélé des sous-estimations systématiques de la part de tous les participants, s'écartant parfois de plus de 64% par rapport à la valeur robuste de la moyenne déterminée pour l'ensemble des instruments considérés. C'est notamment le cas du participant L. Par ailleurs, il semble que tous les analyseurs sous-estiment théoriquement la concentration générée d'ammoniac. Ainsi, des travaux futurs seront axés sur la génération de concentrations ciblées, stables et reproductibles de polluants en air ambiant dopé.

L'analyse des boîtes à moustaches montre, qu'à l'exception du niveau de concentration de 20 ppb, une plus grande homogénéité est généralement observée dans les mesures en air sec, avec des valeurs centrées autour de la médiane. A noter que la majorité des analyseurs équipés d'un filtre à particules en entrée (non chauffé) semble être davantage impactés par l'humidité. C'est notamment le cas des analyseurs Picarro des participants B, E, K et L. D'une manière générale, il est intéressant de constater que la plupart des instruments équipés d'un filtre PM externe montrent des temps de réponse nettement plus longs que les analyseurs sans filtre PM ou avec un filtre PM chauffé, comme c'est le cas de l'analyseur ProCeas. Un temps de réponse moyen considérablement plus élevé d'environ 34 minutes est observé pour les analyseurs équipés d'un filtre PM, par rapport à un temps moyen de 15 minutes pour les analyseurs sans filtre et de 8 minutes pour les deux analyseurs ProCeas équipés d'un filtre PTFE chauffé.

Les résultats de l'enquête envoyée à tous les participants mettent en évidence une variété d'analyseurs, de filtres PM en inox fritté, en PFA ou en PTFE (avec ou sans chauffage) et de pratiques en ce qui concerne leur utilisation et leur maintenance. Les résultats soulignent l'importance de remplacer régulièrement les filtres PM pour garantir des mesures précises et fiables. En effet, 63% des participants ont indiqué qu'ils remplacent leurs filtres PM tous les 3 mois afin de maintenir les performances de leurs analyseurs. Il serait intéressant, pour les futures expérimentations, d'évaluer à quel niveau ces instruments sont similaires (principe de mesure, matériaux constitutifs, numéro de version du logiciel) et quelles sont les pratiques de contrôle et d'assurance qualité qui leur sont appliquées en routine (filtres à particules, nettoyage, vérification du débit d'échantillonnage, choix de la ligne de prélèvement, etc.).

L'exploitation des données de la CIL NH<sub>3</sub> a permis d'estimer les variations de répétabilité et de reproductibilité associées aux mesures de l'ensemble des participants. Les résultats obtenus révèlent qu'en conditions d'air sec, la reproductibilité s'améliore sensiblement avec l'augmentation de la concentration en ammoniac. En revanche, en conditions d'air humide, la reproductibilité reste pratiquement stable sur la plage de concentrations étudiée allant de 0 à 100 ppb.

L'analyse des concentrations en NH<sub>3</sub> déterminée par l'analyse de préleveurs passifs Radiello® code 168 lors des mesures en air sec a montré une nette sous-estimation par rapport à la valeur consensuelle de référence déterminée à partir de l'ensemble des analyseurs sur la même période. Cela est probablement dû à l'adsorption de l'ammoniac sur les ventilateurs utilisés pour assurer l'homogénéisation des mélanges gazeux dans la chambre d'exposition utilisée. En revanche, une surestimation de la concentration moyenne en NH<sub>3</sub> a été observée dans les mesures en air ambiant dopé, ce qui pourrait être attribué à l'évènement survenu lors des mesures (une augmentation brusque de la concentration en NH<sub>3</sub> dépassant 250 ppb). Pour les mesures en air humide, un bon accord entre les deux mesures a été observée.

En ce qui concerne la ligne spécifique à haut débit, elle a démontré son applicabilité pour générer des concentrations stables et reproductibles de H<sub>2</sub>S et NH<sub>3</sub> sur une plage allant jusqu'à 100 ppb, avec une humidité relative d'environ 55%<sub>Hr</sub> et à température de 23 ± 1°C. Pour se rapprocher encore davantage des conditions de mesure courantes, des essais de génération à des concentrations plus basses, inférieures à 10 ppb pourraient être réalisés lors des prochaines CIL ou avec des niveaux d'humidité relative plus importants (jusqu'à 80%).

Les CIL dédiées au H<sub>2</sub>S et à l'ammoniac ont également permis de confirmer l'opérationnalité de la chambre d'exposition installée pour accueillir des systèmes capteurs et des préleveurs passifs. Des travaux sont actuellement en cours, dans le cadre d'un stage de Master 2, afin de mieux caractériser cette chambre.

En résumé, les comparaisons inter-laboratoires organisées par le LCSQA-IMT Nord Europe ont permis de vérifier la faisabilité technique de générer des mélanges gazeux de H<sub>2</sub>S et NH<sub>3</sub> dans des matrices sèches et humides, ainsi que d'estimer les biais potentiels entre différents types d'analyseurs, capteurs et préleveurs passifs. Des observations ont révélé l'impact d'un flux prolongé sur les mesures de H<sub>2</sub>S pour certains analyseurs TAPI-T101, ainsi que des tendances de sous-estimation systématique des concentrations d'ammoniac en air ambiant dopé. Des améliorations sont envisagées, notamment en ce qui concerne la génération des concentrations ciblées et reproductibles des polluants en air ambiant dopé. De plus, l'utilisation de la chambre d'exposition a été validée, et des travaux sont en cours pour mieux la caractériser. Les résultats obtenus dans ces comparaisons fournissent des informations précieuses pour l'amélioration des pratiques de mesure et de contrôle de la qualité de l'air.

## 11. GLOSSAIRE

Abréviations	Libellés
LCSQA	Laboratoire Central de surveillance de la qualité de l'air
AASQA	Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air
CIL	Comparaison inter-laboratoire
LMPA	Laboratoire de Métrologie des Polluants Atmosphériques
CERI – EE	Centre d'Enseignement, de Recherche et d'Innovation Energie Environnement
H <sub>2</sub> S	Sulfure d'hydrogène
NH <sub>3</sub>	Ammoniac
DNSQA	Dispositif national de surveillance de la qualité de l'air
H <sub>r</sub>	Humidité relative (%)
GEHD	Gaz Epuré Haut Débit
HC	Gaz Haute Concentration
TAPI-T101	Analyseur automatique de H <sub>2</sub> S de la marque Teledyne API, modèle T101
APSA-370	Analyseur automatique de H <sub>2</sub> S de la marque Horiba, modèle APSA 370
Cairsens H <sub>2</sub> S	Capteur électrochimique pour mesurer H <sub>2</sub> S d'ENVEA
AF22M	Analyseur automatique de la marque ENVEA, modèle AF22M
Picarro G2203 NH <sub>3</sub>	Analyseur automatique de NH <sub>3</sub> de la marque Picarro, modèle G2203
ProCeas NH <sub>3</sub>	Analyseur automatique de NH <sub>3</sub> de la marque DURAG ap2e
LGR 901	Analyseur automatique de NH <sub>3</sub> de la marque Los Gatos Research, modèle 901
PFA	Perfluoroalkoxy
LD	Limite de détection
<i>h</i>	Statistique de cohérence inter-laboratoire <i>h</i> de Mandel
<i>k</i>	Statistique intra-laboratoire <i>k</i> de Mandel
<i>h<sub>c</sub></i>	La valeur critique de la statistique <i>h</i> de Mandel aux niveaux de signification 1% et 5%
<i>k<sub>c</sub></i>	La valeur critique de la statistique <i>k</i> de Mandel aux niveaux de signification 1% et 5%
<i>C</i>	Test de Cochran
<i>C<sub>c</sub></i>	Valeurs critiques de Cochran aux niveaux de signification 1% et 5%
<i>G</i>	Test de Grubbs
<i>C<sub>i</sub></i>	Concentration mesurée du participant « <i>i</i> »
$\bar{C}$	La concentration moyenne de chaque participant
$\bar{\bar{C}}$	La concentration moyenne des moyennes de l'ensemble des participants
<i>p</i>	Nombre des participants
<i>n</i>	Nombre de mesurages élémentaires
<i>t</i>	Test de <i>Student</i>
<i>F</i>	Test de <i>Fisher</i>
<b>ANOVA</b>	Analyse des variances
<i>s</i>	Ecart-type
<i>s</i>	Ecart-type sur la concentration
<i>S<sub>r</sub></i>	Ecart-type de répétabilité
<i>S<sub>R</sub></i>	Ecart-type de reproductibilité
<i>s<sub>L</sub></i>	Ecart-type inter-laboratoires
<i>r</i>	Répétabilité
<i>R</i>	Reproductibilité
$\gamma = R/r$	Rapport de la reproductibilité sur la répétabilité. Il s'agit également de rapport <i>S<sub>R</sub>/S<sub>r</sub></i>
« <b>R</b> »	Le logiciel R
<i>m</i>	Médiane
<b>z'-score</b>	Estimation de la justesse de chaque participant
<i>C<sub>pt</sub></i>	Valeur assignée
<i>x*</i>	Moyenne robuste des résultats fournis par chaque participant, conformément à l'Algorithme A de la norme NF ISO 13528 et NF ISO 5728-5
<i>s*</i>	Ecart-type robuste
<i>u<sub>x</sub></i>	Incertitude de la moyenne robuste
$\hat{\sigma}_{CIU}$	Ecart-type pour l'évaluation de l'aptitude
$\sigma_{pt}$	Ecart-type de l'évaluation d'aptitude après exclusion des données aberrantes
<i>u<sub>(C<sub>pt</sub>)</sub></i>	Incertitude associée à la valeur de référence de la concentration de la bouteille standard : 5% dans cette étude
<i>t<sub>r</sub></i>	Le temps de réponse à la montée
<i>t<sub>f</sub></i>	Le temps de descente
$\tau$	Le taux de chargement
<b>Radiello® code 168</b>	Préleveurs passifs à analyse différée en laboratoire



## 12. LISTE DES ANNEXES

<b>Annexes</b>	<b>Titres</b>
<b>Annexe 1</b>	Profils temporels des mesures de H <sub>2</sub> S en air sec, humide et air ambiant dopé
<b>Annexe 2</b>	Profils temporels des mesures de NH <sub>3</sub> en air sec, humide et air ambiant dopé
<b>Annexe 3</b>	Etude de la linéarité durant la CIL H <sub>2</sub> S en air sec – Analyse de la relation entre les concentrations mesurées et les valeurs théoriquement générées
<b>Annexe 4</b>	Etude de la linéarité durant la CIL H <sub>2</sub> S en air humide – Analyse de la relation entre les concentrations mesurées et les valeurs théoriquement générées
<b>Annexe 5</b>	Etude de la linéarité durant la CIL NH <sub>3</sub> en air sec – Analyse de la relation entre les concentrations mesurées et les valeurs théoriquement générées
<b>Annexe 6</b>	Etude de la linéarité durant la CIL NH <sub>3</sub> en air humide – Analyse de la relation entre les concentrations mesurées et les valeurs théoriquement générées
<b>Annexe 7</b>	Valeurs critiques pour les statistiques <i>h</i> et <i>k</i> de Mandel aux niveaux de signification de 1 % et à 5%
<b>Annexe 8</b>	Algorithme A - Norme ISO 13528 :2015
<b>Annexe 9</b>	Limites de répétabilité et reproductibilité selon la norme NF ISO 13528 :2015
<b>Annexe 10</b>	Résultats de l'enquête sur le vieillissement des convertisseurs des analyseurs utilisés pendant la CIL H <sub>2</sub> S 2022
<b>Annexe 11</b>	Résultats de l'enquête sur l'impact du filtre PM sur les performances des analyseurs NH <sub>3</sub>
<b>Annexe 12</b>	Position des points de piquage sur la ligne spécifique à haut débit en SilcoNert® 2000 (longueur de 16 m)
<b>Annexe 13</b>	Programme de l'exercice de Comparaison Mesures H <sub>2</sub> S 2022
<b>Annexe 14</b>	Programme de l'exercice de Comparaison Mesures Ammoniac 2022

## ANNEXE 1 : PROFILS TEMPORELS DES MESURES DE H<sub>2</sub>S EN AIR SEC, HUMIDE ET AIR AMBIANT DOPE

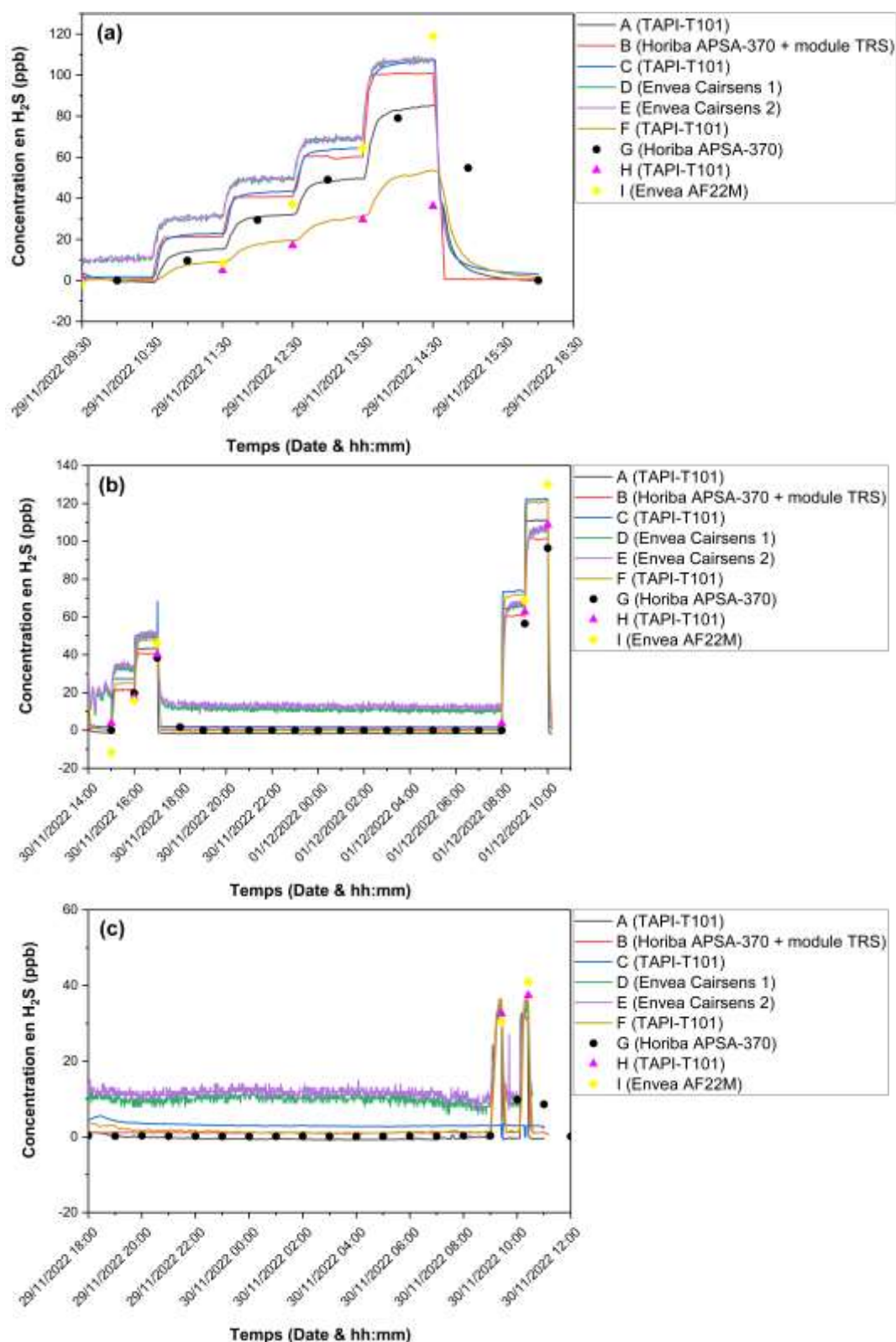


Figure : Suivi temporel des concentrations mesurées durant la CIL H<sub>2</sub>S 2022 pour chacun des participants. (a) en matrice air sec, (b) en matrice air humide, (c) en air ambiant dopé.

## ANNEXE 2 : PROFILS TEMPORELS DES MESURES DE NH<sub>3</sub> EN AIR SEC, HUMIDE ET AIR AMBIANT DOPE

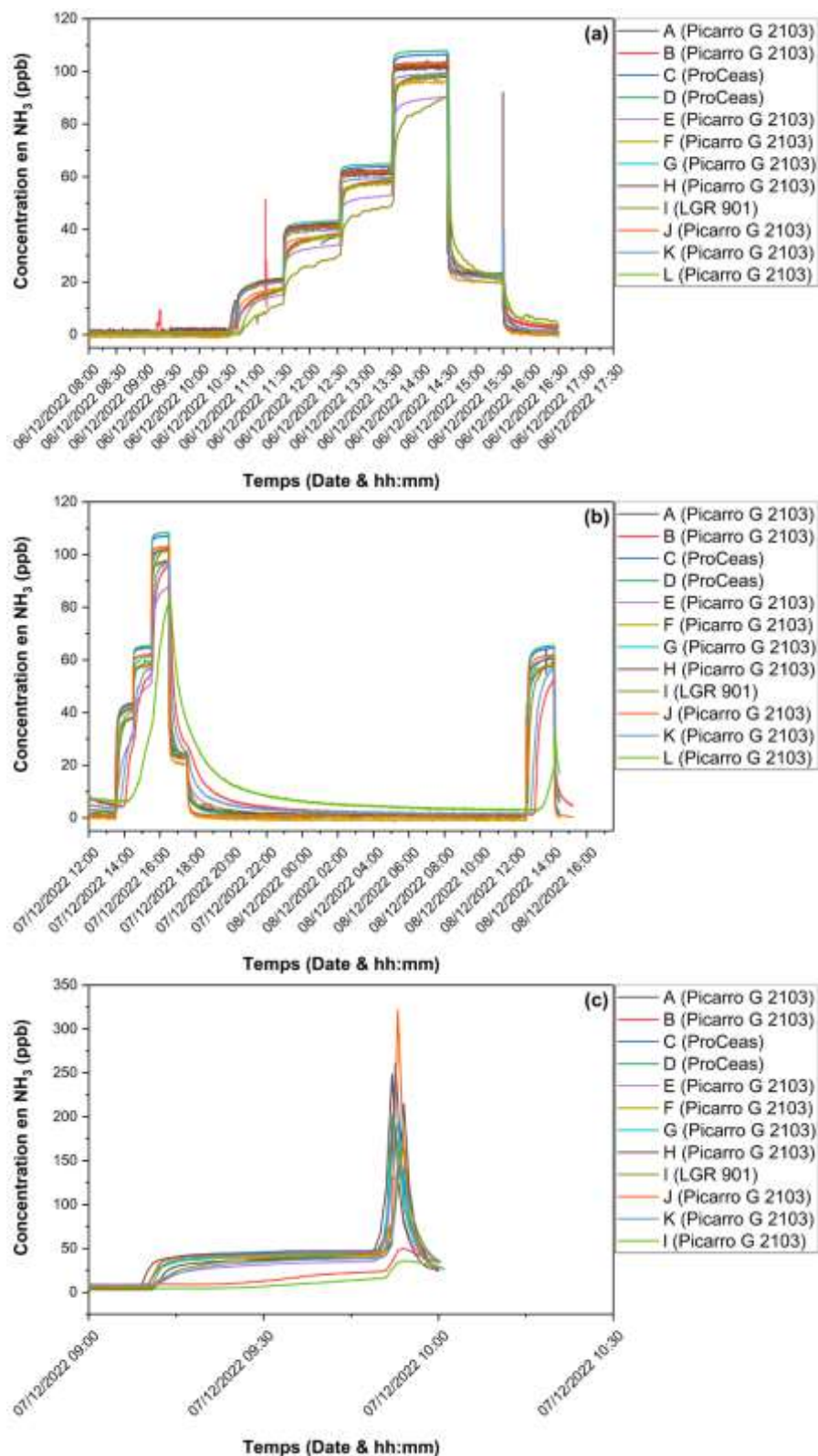


Figure : Suivi temporel des concentrations mesurées durant la CIL NH<sub>3</sub> 2022 pour chacun des participants. (a) en matrice air sec, (b) en matrice air humide, (c) en air ambiant dope.

## ANNEXE 3 : ÉTUDE DE LA LINEARITE DURANT LA CIL H<sub>2</sub>S EN AIR SEC – ANALYSE DE LA RELATION ENTRE LES CONCENTRATIONS MESUREES ET LES VALEURS THEORIQUEMENT GENEREES

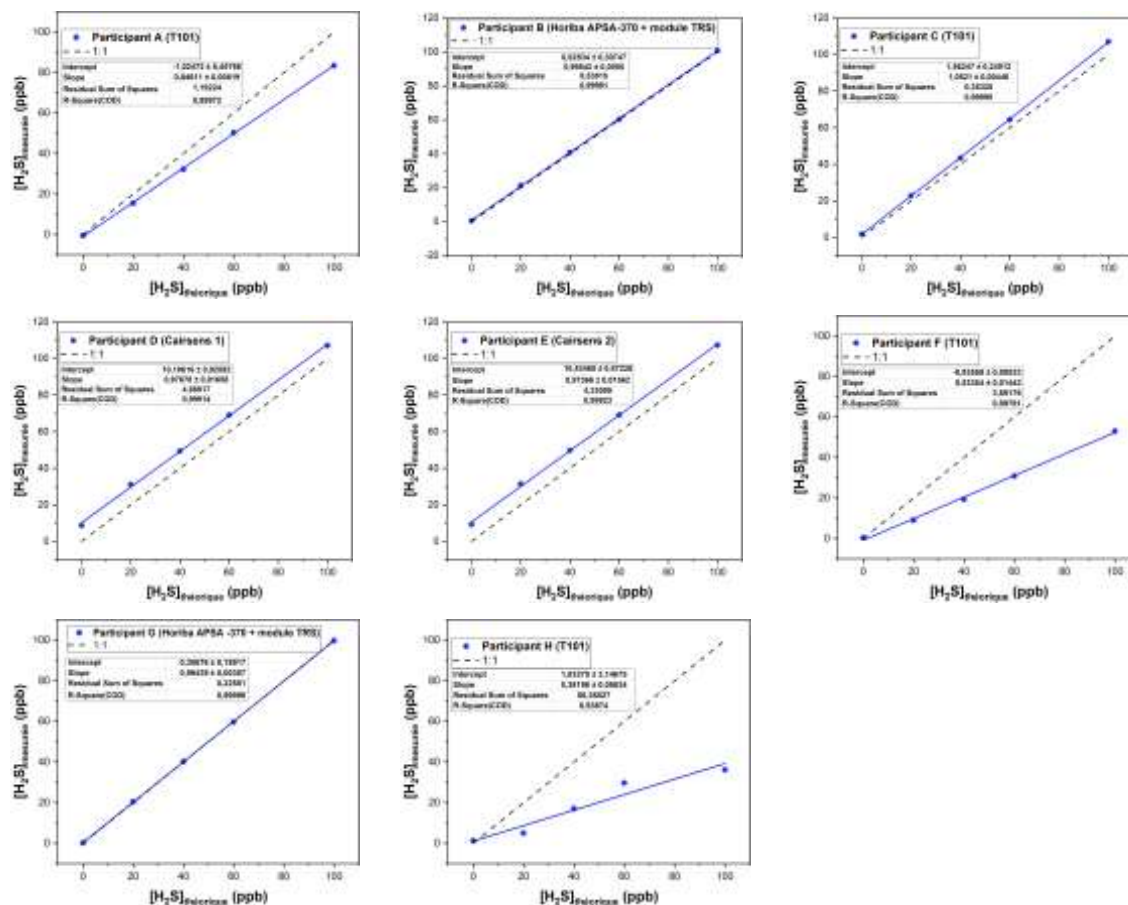


Figure : Courbes de linéarité des concentrations mesurées en fonction des concentrations théoriques durant la CIL H<sub>2</sub>S 2022 en matrice air sec, pour chacun des participants.

## ANNEXE 4 : ETUDE DE LA LINEARITE DURANT LA CIL H<sub>2</sub>S EN AIR HUMIDE – ANALYSE DE LA RELATION ENTRE LES CONCENTRATIONS MESUREES ET LES VALEURS THEORIQUEMENT GENEREES

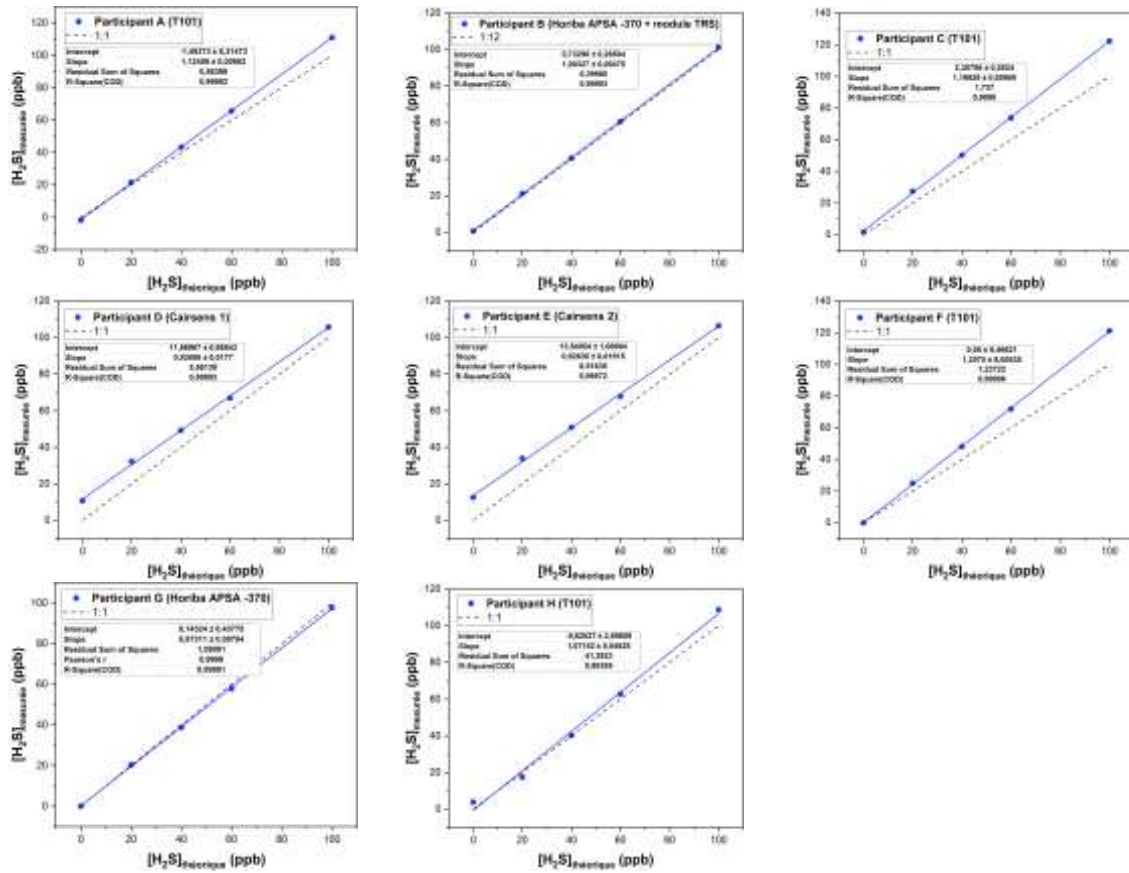


Figure : Courbes de linéarité des concentrations mesurées en fonction des concentrations théoriques durant la CIL H<sub>2</sub>S 2022 en matrice air humide, pour chacun des participants.

## ANNEXE 5 : ÉTUDE DE LA LINEARITE DURANT LA CIL NH<sub>3</sub> EN AIR SEC – ANALYSE DE LA RELATION ENTRE LES CONCENTRATIONS MESUREES ET LES VALEURS THEORIQUES GENEREES

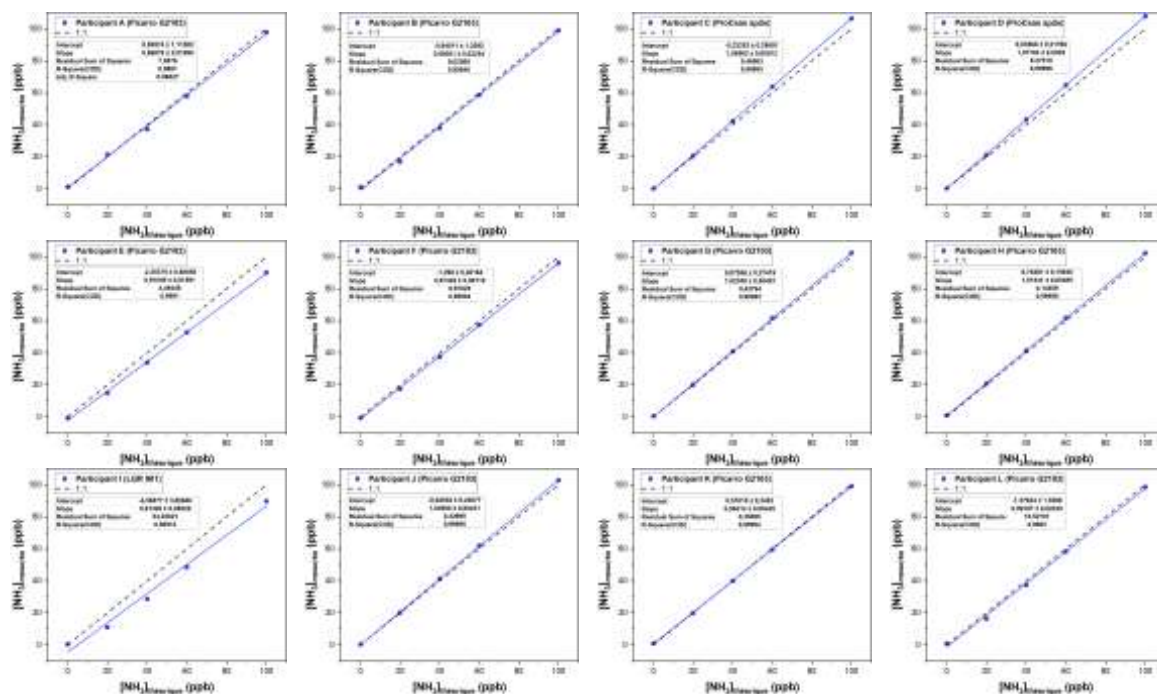


Figure : Courbes de linéarité des concentrations mesurées en fonction des concentrations théoriques durant la CIL NH<sub>3</sub> 2022 en matrice air sec, pour chacun des participants.

## ANNEXE 6 : ETUDE DE LA LINEARITE DURANT LA CIL NH<sub>3</sub> EN AIR HUMIDE – ANALYSE DE LA RELATION ENTRE LES CONCENTRATIONS MESUREES ET LES VALEURS THEORIQUEMENT GENEREES

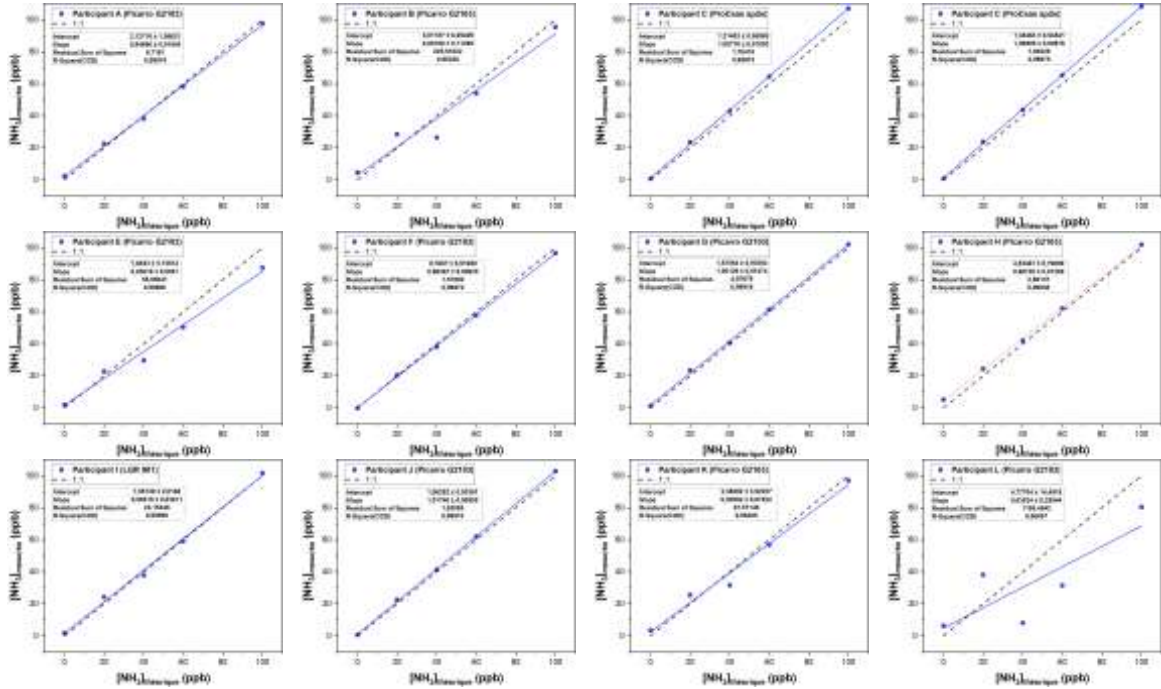


Figure : Courbes de linéarité des concentrations mesurées en fonction des concentrations théoriques durant la CIL NH<sub>3</sub> 2022 en matrice air humide, pour chacun des participants.

## ANNEXE 7 : VALEURS CRITIQUES POUR LES STATISTIQUES H ET K DE MANDEL AUX NIVEAUX DE SIGNIFICATION DE 1 % ET A 5%

- Les indicateurs pour les statistiques *h* et *k* de Mandel aux niveaux de signification de 1 % et 5 %. (*P* = nombre des participants ; *n* = nombre de répétition pour chaque participant).

<i>P</i>	<i>h</i> à 1%	<i>h</i> à 5%
3	1,15	1,15
4	1,49	1,43
5	1,72	1,57
6	1,87	1,66
7	1,98	1,71
8	2,06	1,75
9	2,13	1,78
10	2,18	1,80
11	2,22	1,82
12	2,25	1,83
13	2,27	1,84
14	2,30	1,85
15	2,32	1,86

<i>n</i>	<i>P</i>	<i>k</i> à 1%	<i>k</i> à 5%
3	3	1,64	1,53
3	4	1,77	1,59
3	5	1,85	1,62
3	6	1,90	1,64
3	7	1,94	1,66
3	8	1,96	1,67
3	9	1,98	1,68
3	10	2,00	1,68
3	11	2,01	1,69
3	12	2,03	1,69
3	13	2,04	1,69
3	14	2,04	1,70
3	15	2,05	1,70

<i>n</i>	<i>P</i>	<i>k</i> à 1%	<i>k</i> à 5%
10	3	1,39	1,29
10	4	1,43	1,31
10	5	1,46	1,32
10	6	1,47	1,33
10	7	1,48	1,34
10	8	1,49	1,34
10	9	1,50	1,35
10	10	1,50	1,35
10	11	1,51	1,35
10	12	1,51	1,35
10	13	1,52	1,35
10	14	1,52	1,35
10	15	1,52	1,36

## ANNEXE 8 : ALGORITHME A - NORME ISO 13528 :2015

En absence de méthode ou technique de référence, l'utilisation d'une **valeur consensuelle** comme valeur assignée est la méthode la plus pertinente. Les valeurs assignée  $x_j^*$  (dit « la moyenne robuste) et l'écart-type inter-laboratoires pour l'évaluation de l'aptitude  $s_j^*$  (dit « écart-type robuste ») pour chaque niveau  $j$  de concentration sont estimées, conformément aux procédures des **normes NF ISO 13528 et NF ISO 5728-5**. Cette procédure consiste à appliquer la méthode robuste de l'analyse des données selon l'**algorithme A**. Cette méthode a l'avantage de déterminer une valeur assignée sans aucune élimination des résultats extrêmes.

Ce traitement statistique se déroule en deux étapes :

- i- Détermination de la valeur assignée  $x^*$  et de son incertitude-type  $u_{x^*}$
- ii- Détermination de l'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude  $s^*$

### Principe

Soit un ensemble de  $p$  moyennes  $\bar{x}_i$ , avec  $p$  est le nombre de laboratoires (ou dispositifs) participant.

Les valeurs initiales de  $x^*$  et  $s^*$  sont calculées comme suit :

$$x^* = \text{médianes des } x_i$$

$$s^* = 1,483 \text{ médianes des } |\bar{x}_i - x^*|$$

Les estimations  $x^*$  et  $s^*$  sont recalculés jusqu'à la convergence de l'algorithme.

Pour chaque  $x_i$  ( $i = 1$  à  $p$ )

$$x_i^* = \begin{cases} x_i^* = x^* - \delta & \text{si } \bar{x}_i < x^* - \delta \\ x_i^* = x^* + \delta & \text{si } \bar{x}_i > x^* + \delta \\ x_i^* = \bar{x}_i & \text{sinon} \end{cases}$$

Les nouvelles valeurs de  $x^*$  et  $s^*$  sont calculées ainsi :

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

$$s^* = 1,134 \sum_{i=1}^p \frac{(x_i^* - x^*)^2}{p-1}$$

Les estimateurs robustes  $x^*$  et  $s^*$  sont déduits par itérations. Les itérations sont répétées jusqu'à ce que la convergence soit assurée c'est-à-dire jusqu'à ce que le 3<sup>ème</sup> chiffre significative de la moyenne et de l'écart-type robuste demeure inchangé.

L'incertitude-type de la valeur assignée  $u(x^*)$  est déterminée comme suit :

$$u(x^*) = 1,25 \left( \frac{s^*}{\sqrt{p}} \right)$$

L'intérêt de déterminer cette variable est de prendre en compte les effets des incertitudes due à l'inhomogénéité. Il est nécessaire également de vérifier si  $u(x^*)$  est négligeable ou non. Lorsque  $u(x^*) \leq 0,3 \sigma_{pt}$  (avec  $\sigma_{pt}$  = écart - type), le chapitre 9.2.1 de la norme ISO 13528 recommande de négliger l'incertitude de la valeur assignée et de ne pas l'inclure dans l'interprétation des résultats de l'essai d'aptitude, c'est-à-dire dans le test de performance statistique. Dans le cas où une incertitude-type est non négligeable, l'évaluation par **Score z'** est alors préférée à la place du **Score z**.

## ANNEXE 9 : LIMITES DE REPETABILITE ET REPRODUCTIBILITE SELON LA NORME NF ISO 13528 :2015

○ CIL H<sub>2</sub>S

Niveau	<i>Mesure en air sec</i>				<i>Mesure en air humide</i>			
	<i>Concentration moyenne (ppb)</i>	<i>Reproductibilité S<sub>R</sub> (%)</i>	<i>Reproductibilité R (%)</i>	<i>γ = R/r</i>	<i>Concentration moyenne (ppb)</i>	<i>Reproductibilité S<sub>R</sub> (%)</i>	<i>Reproductibilité R (%)</i>	<i>R/r</i>
20	23,76	26,59	74,46	22,21	24,87	23,65	66,22	46,37
40	42,61	15,38	43,07	25,34	45,16	11,06	30,96	23,53
60	62,16	11,39	31,90	20,45	65,89	8,18	22,91	34,92
100	100,97	9,11	25,49	31,83	109,32	7,46	20,90	34,59

○ CIL NH<sub>3</sub>

Niveau	<i>Mesure en air sec</i>				<i>Mesure en air humide</i>			
	<i>Concentration moyenne (ppb)</i>	<i>Reproductibilité S<sub>R</sub> (%)</i>	<i>Reproductibilité R (%)</i>	<i>γ=R/r</i>	<i>Concentration moyenne (ppb)</i>	<i>Reproductibilité S<sub>R</sub> (%)</i>	<i>Reproductibilité R (%)</i>	<i>γ=R/r</i>
20	19,02	11,74	32,88	11,78	23,29	5,90	16,51	7,84
40	39,35	7,11	19,90	20,6	40,56	5,80	16,23	6,82
60	59,85	5,65	15,82	28,57	59,27	7,56	21,17	19,06
100	100,19	4,91	13,74	33,52	99,84	5,85	16,39	32,32

## ANNEXE 10 : RESULTATS DE L'ENQUETE SUR LE VIEILLISSEMENT DES CONVERTISSEURS DES ANALYSEURS UTILISES PENDANT LA CIL H<sub>2</sub>S 2022

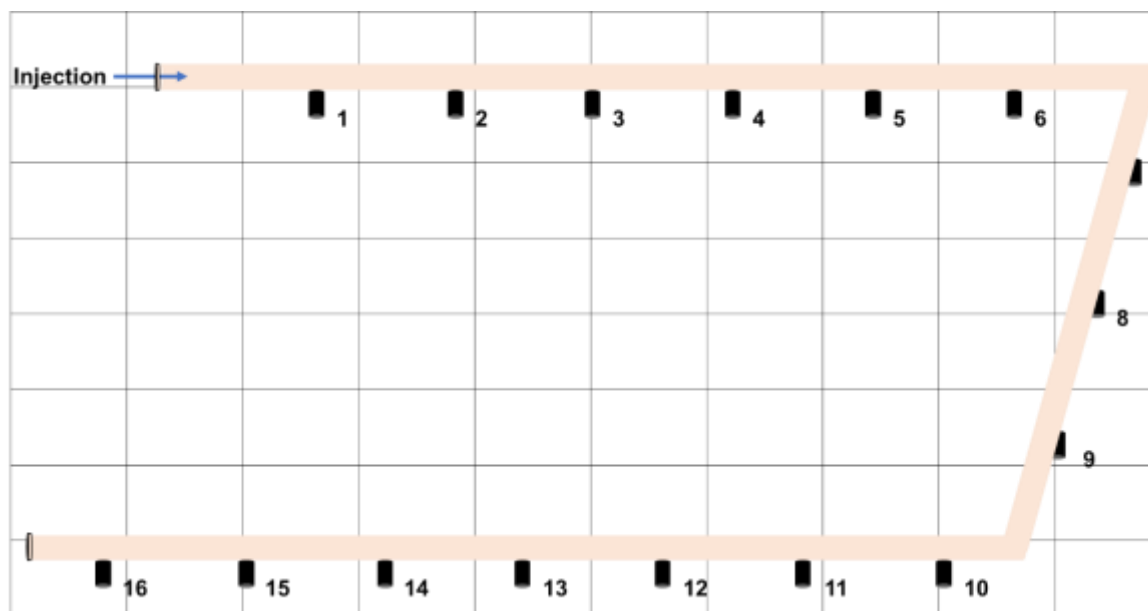
Code participant	Modèle	N° de série	Convertisseur utilisé	Entretien	Efficacité de conversion H <sub>2</sub> S en SO <sub>2</sub>
A	TAPI -T101	N/A	Molybdène	<ul style="list-style-type: none"> <li>Maintenance curative</li> <li>Etalonnages trimestriels en SO<sub>2</sub> et/ou H<sub>2</sub>S</li> </ul>	• Environ 100%
B	HORIBA APSA370+ Rack TRS	N/A	Molybdène	<ul style="list-style-type: none"> <li>Analyseur neuf</li> </ul>	• Non vérifiée
C	TAPI-T101	N/A	Molybdène	<ul style="list-style-type: none"> <li>Pas d'entretien, analyseur peu utilisé</li> </ul>	• Non vérifiée
F	TAPI-T101	N°308	Molybdène	<ul style="list-style-type: none"> <li>Dernière maintenance curative le 22/09/2021 (changement du <u>four catalytique</u> et <u>piège SO<sub>2</sub></u>, <u>nettoyage des injecteurs</u>)</li> </ul>	• Non vérifiée
G	HORIBA APSA 370	APSA 370 n° W1EBRM26	Catalyseur d'oxydation (sans spécification)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Analyseur neuf</li> </ul>	• Non vérifiée
H	TAPI-T101	390	Molybdène	<ul style="list-style-type: none"> <li>Dernière maintenance curative le 23/05/2022</li> </ul>	• 93% (avant la CIL)
I	AF 22M (S-31)	N/A	Molybdène	<ul style="list-style-type: none"> <li>Maintenance curative le 03/05/2022 (<u>remplacement du convertisseur</u>)</li> </ul>	• Vérifiée le 22/11/2022 <sup>(5)</sup>

<sup>(5)</sup> : Les données obtenues par l'analyseur AF22M (S-31) du participant I sont considérées sans valeur suite à un défaut de lampe UV, qui a été remplacée sans réglage de l'appareil.

## ANNEXE 11 : RESULTATS DE L'ENQUETE SUR L'IMPACT DU FILTRE PM SUR LES PERFORMANCES DES ANALYSEURS NH<sub>3</sub>

Code participant	Analyseur (Marque et référence)	N° série	Principe de mesure	Filtre PM	Filtre remplacé avant CIL ?	Etalonnage LNE	Version software	Remarques
A	Picarro G2103	3978-AHDS2183	cw-CRDS / cavité 3 miroirs	Inox fritté	2 semaines	30/11/2022	-	
B	Picarro G2103	2152-AEDS2054	cw-CRDS / cavité 3 miroirs	PTFE	2 semaines	Non	g2000_win 7-1.5.0.26	• Filtre remplacé chaque 3 mois
C	Ap2e ProCeas	SN20210914	OF-CEAS / cavité 3 miroirs	PTFE 0.01µm, filtre chauffé	Nouveau filtre mis en place juste avant la CIL	Etalonné en usine	-	• Les deux analyseurs sont neufs et ont conservé les réglages d'usine initialement configurés.
D	Ap2e ProCeas	SN20200698	OF-CEAS / cavité 3 miroirs	PTFE 0.01µm. Filtre chauffé	Nouveau filtre mis en place juste avant la CIL	Etalonné en usine	-	• Filtre chauffé pour éviter la rétention de l'eau et les pertes dans la mesure de NH <sub>3</sub> .
E	Picarro G2103	2495-AEDS2068	cw-CRDS / cavité 3 miroirs	Avec filtre	1 semaine	15/06/2022	g2000-1.5.1.8	• Porte filtre remplacé tous les 6 semaines. • Filtre remplacé tous les 3 mois.
F	Picarro G2103	3724AHDS2169	cw-CRDS / cavité 3 miroirs	Sans filtre	-	07/11/2022	g2000-1.6.0.50	• Filtre remplacé tous les 3 mois.
G	Picarro G2103	4292-AHDS2205	cw-CRDS / cavité 3 miroirs	PTFE SARTORIUS	10 jours	Non	g2000-1.6.0.50	• L'appareil réparé chez le fournisseur, jamais utilisé.
H	Picarro G2103	3998-AHDS2184	cw-CRDS / cavité 3 miroirs	Sans filtre	-	Non	g2000-1.6.0.50	
I	LGR 901	15-0087	IOCS off-axis / cavité 2 miroirs	Sans filtre	-	Non	-	
J	Picarro G2103	4050-AHDS2192	cw-CRDS / cavité 3 miroirs	Sans Filtre	-	Non	g2000-1.6.0.50	
K	Picarro G2103	4048-AHDS2191	cw-CRDS / cavité 3 miroirs	PFA	8 semaines	Non	g2000-1.6.0.50	• Filtre remplacé tous les 3 mois. • Appareil reçu fin 2021 et installé sur site le 28/02/2022.
L	Picarro G2103	4142-AHDS2199	cw-CRDS / cavité 3 miroirs	PTFE	2 semaines	17/03/2022	g2000-1.6.0.50	• Filtre remplacé tous les 3 mois

## ANNEXE 12 : POSITION DES POINTS DE PIQUAGE SUR LA LIGNE SPECIFIQUE A HAUT DEBIT EN SILCONERT® 2000 (LONGUEUR DE 16 METRES)



## ANNEXE 13 : PROGRAMME DE L'EXERCICE DE COMPARAISON MESURES H<sub>2</sub>S 2022

---

### 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.

A la demande des ministères en charge de l'environnement et de la santé, l'Anses a proposé dans un avis de juillet 2017, rendu public en juin 2018, une liste 13 polluants prioritaires dont le sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S). Même s'il ne s'agit pas d'un composé réglementé au sens des Directives en vigueur pour la qualité de l'air ambiant, l'Anses indique qu'il serait nécessaire de conduire des campagnes de mesure complémentaires pour ce polluant dans l'objectif d'étudier l'exposition des populations à proximité de sources d'émission. En effet, l'exposition humaine à de faibles concentrations en H<sub>2</sub>S peut entraîner des irritations des muqueuses oculaires et respiratoires. Sa présence est facilement détectable à faibles teneurs (dès 0,7 µg.m<sup>-3</sup>) du fait de son odeur caractéristique d'œuf pourri. Cependant, à plus fortes concentrations (> 150 ppmv) le H<sub>2</sub>S provoque une anesthésie olfactive causant la perte d'odorat, des irritations, œdèmes pouvant aller jusqu'à l'arrêt cardiaque.

L'Organisation Mondiale de la Santé donne des valeurs guides pour ce polluant : 150 µg.m<sup>-3</sup> pour une exposition cumulée de 24 h et 7 µg.m<sup>-3</sup> pour éviter les gênes olfactives (voisinage) (World Health Organization, 2000). Par ailleurs, en France, il est commun que des arrêtés préfectoraux relatifs à des installations classées pour la protection de l'environnement donnent des valeurs limites pour les émissions d'H<sub>2</sub>S canalisées voire des valeurs limites à ne pas dépasser en bordure du site pendant un nombre maximal d'heures par an pour les émissions diffuses. Du point de vue de la réglementation au travail, les valeurs limites pour l'exposition du personnel sont égales à 14 mg.m<sup>-3</sup> sur 15 minutes et à 7 mg.m<sup>-3</sup> sur 8 heures (INRS, 2014).

Les principales sources anthropogéniques de H<sub>2</sub>S sont les procédés industriels utilisés dans les industries du soufre, papier, pétrole, colorants, caoutchouc, cuir, pesticides, pharmaceutiques, nucléaire et les installations de traitement de déchets. Néanmoins, le H<sub>2</sub>S peut aussi être produit naturellement par activité géothermique, par les volcans ou dégradation anaérobie de la matière organique sous l'action de microorganismes. Il est également produit par les déchets humains et animaux. Les « marées vertes » formées par les algues vertes entrant en putréfaction qui s'échouent sur le littoral, constituent une source de H<sub>2</sub>S. En France, ces marées vertes touchent particulièrement les baies bretonnes, normandes et le littoral atlantique-vendéen. La décomposition des algues sargasses, aussi appelées algues brunes, est une source de H<sub>2</sub>S. Le phénomène d'échouage massif touche les côtes de Guadeloupe, Martinique, Saint-Martin et de la Guyane régulièrement et pose un véritable problème environnemental et de santé publique.

Des études ont montré que les concentrations en H<sub>2</sub>S dans l'air ambiant sont généralement inférieures à 0,1 ppbv en zones rurales éloignées des sources et inférieures à 1 ppbv en atmosphères urbaines. En revanche, à proximité des sources d'émission les concentrations peuvent atteindre plusieurs dizaines de ppmv dans certains cas (décomposition d'algues Sargasse dans les Départements d'Outre-mer, bassins de stations d'épuration des eaux usées, etc.).

Relativement stable dans l'air, ce composé est éliminé de l'atmosphère au bout de quelques jours, soit par oxydation (ozone ou radical hydroxyle), soit par dépôt sec, soit par dépôt humide par solubilisation dans les gouttes d'eau de pluie.

Il apparaît donc important de développer une métrologie pour la mesure de l'H<sub>2</sub>S 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.

## **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 Comparaison de Mesures en Sulfure d'Hydrogène organisée par le LCSQA-IMT Nord Europe**

L'organisateur de cette Comparaison de Mesures en Sulfure d'Hydrogène (CMSH) est le Laboratoire de Métrologie des Polluants Atmosphériques (LMPA) de l'IMT Nord Europe.

Elle aura lieu du 28 novembre au 02 décembre 2022 dans les locaux du Centre d'Enseignement, de Recherche et d'Innovation Energie Environnement (CERI – EE) de l'IMT Nord Europe, site de Douai.

Le but pour le participant consistera à mesurer (avec ses propres moyens) différentes concentrations d'H<sub>2</sub>S dans des matrices sèches et humides (env. 60% HR) 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). Le point zéro consistera en une mesure **sur air de zéro provenant d'une bouteille d'air type Messer 6.0 (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 de la CMSH 2022**

<b>Gaz</b>	<b>Gaz de dilution</b>	<b>Paliers nominaux couverts (ppb)</b>
H <sub>2</sub> S	Air (sec)	0 - 20 - 40 - 60 - 100
Air ambiant	-	Suivant conditions ambiantes
Air ambiant « dopé » H <sub>2</sub> S	-	Suivant conditions ambiantes + 20 - 40
H <sub>2</sub> S	Air (Humide)	0 - 20 - 40 - 60 - 100

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

Des mesures d'air ambiant extérieur « dopée » seront effectuées durant cette CMSH avec de l'injection d'ammoniac à haute concentration dans l'air ambiant extérieur.

Compte tenu de la difficulté de génération du sulfure d'hydrogène, la mesure de génération sera en continu sur une période d'environ trois jours non-stop.

### 3. PARTICIPANTS

---

Compte tenu du système de génération disponible, 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 2021<sup>27</sup>.

Le LMPA participera à cet exercice en tant laboratoire externe et sélectionnera sur la base des retours reçus, suite à l'envoi le 03 octobre 2022 d'un mail de proposition de CIL, les 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.

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

Les résultats correspondants à cette période devront être fournis au LMPA au plus tard le 09 décembre 2022 (jusqu'à 17 h, Heure de Paris). Les pas de temps d'acquisition demandés sont de 1 minute et/ou de 5 minutes<sup>28</sup>. L'heure de référence sera indiquée par le LMPA et devra être réglée sur l'analyseur soumis aux essais.

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. Dans ce dernier cas, le participant autorise le LMPA à modifier le paramétrage horaire de l'analyseur comme indiqué ci-dessus.

A noter qu'une solution de synchronisation est à l'étude à IMT NE.

### 4. CALENDRIER DE L'EXERCICE

---

L'exercice se déroulera du 28 novembre au 02 décembre comme suit :

Lundi avant 16h00 16h00	Installation et mise en chauffe des matériels Présentation et validation des conditions de l'exercice
Mardi - Mercredi - Jeudi	Génération paliers de concentration Mesure air ambient + air ambient « dopé » Génération paliers de concentration + Hr%
Vendredi 09h00	Bilan – envoi données au LMPA (jusqu'au 16/12/22 17h)

---

<sup>27</sup> E. Tison, « Comparaison métrologique d'analyseurs de polluants gazeux atmosphériques - Application aux analyseurs d'ammoniac », Rapport d'étude LCSQA.

<sup>28</sup> 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

Désinstallation des matériels  
Expédition (si matériel envoyé par le participant)

## 5. MATERIEL MIS EN ŒUVRE

La génération de sulfure d'hydrogène couverte par la CMA est basée sur le principe de dilution par un gaz épuré<sup>29</sup>, d'un mélange gazeux généré par perméation gazeuse. Le contrôle des débits est opéré par régulation de débit massique. Le gaz de dilution sera dans un premier temps sec, c'est-à-dire que la valeur en Humidité Relative sera inférieure ou égale à 10 %, puis humidifié autour de 60%<sub>Hr</sub>.

Le schéma 1 ci-dessous donne le principe général de mise en œuvre des gaz générés au LMPA :

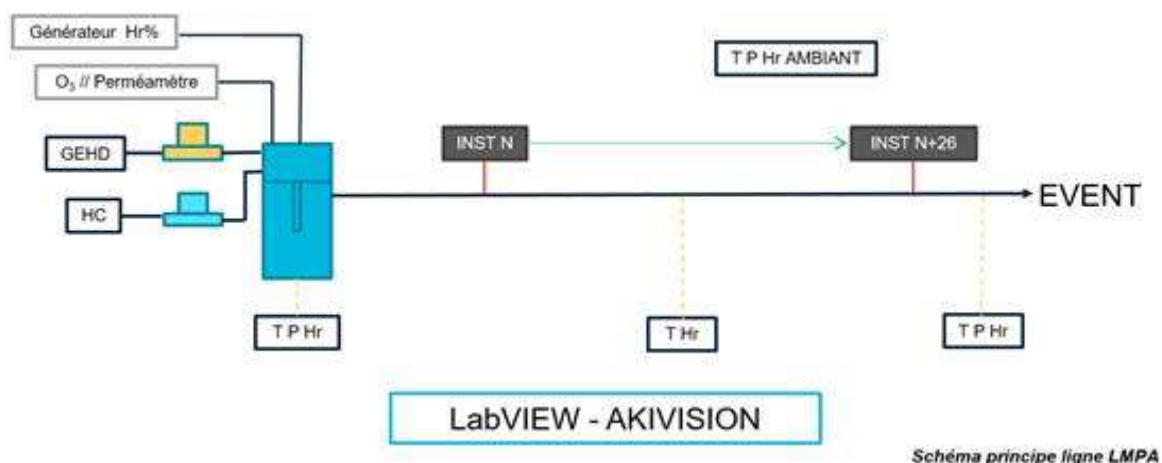


Figure 1 : Principe utilisé pour la mise en œuvre des gaz d'essais au LMPA (HC : cylindre de gaz à haute concentration non utilisé pour la CMA NH<sub>3</sub> ; GEHD : gaz épuré haut débit utilisé pour la dilution ici air qualité Messer 6.0)

En sortie de la chambre de dilution, un manifold multi voies est mis en place sur lequel chaque participant viendra se connecter à un emplacement dédié pour l'ensemble de l'exercice. La connexion entre la ligne haut débit et l'instrument de mesure candidat se fera à l'aide d'un **tube 4/6 mm en PFA ou en SILCONERT®2000 d'une longueur de 1,8m qui sera fournie par le participant.**

La température et l'humidité du gaz généré seront contrôlées en continu durant toute la durée de l'essai.

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

L'homogénéité et la stabilité de la génération seront contrôlées par le LMPA durant l'exercice en opérant à un changement de voies d'entrée entre deux participants pour vérifier et valider ces deux caractéristiques.

<sup>29</sup> Le gaz de dilution sera un air épuré chimiquement conformément à la norme NF X 43-055 [2].

## 6. CONDITIONS AMBIANTES

---

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

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

## 7. ANALYSE DES DONNEES ET EVALUATION DES RESULTATS

---

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  $i = 1, 2, 3, \dots, p$ .

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

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.

## 9. LOGISTIQUE

---

Tout le matériel utilisé par les participants peut être réceptionné par le LMPA au 941 rue Charles Bourseul – IMT Nord Europe (CERI – EE, Bâtiment CURIE), CS 10838, 59508 Douai Cedex et renvoyé suivant le protocole défini par le participant.

Les coûts de transport sont à la charge du participant.

## 10. HEBERGEMENT

---

Les 4 hôtels suivants sont situés à 5 minutes du LMPA à pieds pour 1, 2 et en voiture pour 2 et 3.

### 1- Inter-hôtel le Gayant

20 Place pierre Brossolette  
59500 Douai

tél : +33 (0) 3 27 88 29 97  
<http://www.legayant-hotel.fr/>

### 2- Hôtel Ibis Douai Centre

Hôtel de tourisme 3 étoiles  
Place St Amé  
59500 Douai

tél : +33 (0) 3 27 87 27 27  
<https://all.accor.com/france/index.fr.shtml>

### 3- Hôtel Restaurant Campanile Lille Cuincy

Rue Maximilien Robespierre  
59553 Cuincy

tél : +33 (0) 3 27 96 97 00  
<https://www.campanile.com/fr/>

---

4-	<b>B&amp;B</b>	<b>Hôtel</b>	<b>Centrale</b>	<b>Réservation</b>
	B&B			Douai-Cuincy
	Rue Robespierre	59553 Cuincy		
	N° à tarif spécial :	+33 (0) 8 92 78 80 39	ou	29 29
	<a href="http://www.hotel-bb.com/fr/">http://www.hotel-bb.com/fr/</a>			

## 11. CONTACTS

---

Pour toute question ou demande d'informations complémentaires :

Emmanuel Tison  
+333 27 71 26 03 – [emmanuel.tison@imt-nord-europe.fr](mailto:emmanuel.tison@imt-nord-europe.fr)

Sabine Crunaire  
+333 27 71 26 01 – [sabine.crunaire@imt-nord-europe.fr](mailto:sabine.crunaire@imt-nord-europe.fr)

## 12. REFERENCES

---

- [1] NF EN ISO/IEC 17025 « Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais » (décembre 2017)
- [2] NF X 43-055 « Air ambiant - Métrologie appliquée au mesurage des polluants atmosphériques gazeux - Prélèvement d'air ambiant et mise en œuvre des gaz d'étalonnage » (février 2017)
- [3] NF ISO 5725-2 « Application de la statistique - Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure - Partie 2 : méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée » (décembre 1994)
- [4] NF ISO 13528 « Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaisons interlaboratoires » (octobre 2015)

# ANNEXE 14 : PROGRAMME DE L'EXERCICE DE COMPARAISON

## MESURES AMMONIAC 2022

---

### 1. INTRODUCTION

---

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

Parmi les polluants gazeux azotés, l'ammoniac  $\text{NH}_3$  est le troisième composé le plus abondant dans l'atmosphère après le diazote  $\text{N}_2$  et le monoxyde d'azote  $\text{NO}$ . Par ailleurs, l'ion ammonium  $\text{NH}_4^+$  (associé aux sulfates  $\text{SO}_4^{2-}$ , nitrates  $\text{NO}_3^-$  ou chlorures  $\text{Cl}^-$ ), présent en quantité non négligeable dans les dépôts atmosphériques mais aussi dans la fraction particulaire, est issu principalement de la transformation de l'ammoniac  $\text{NH}_3$ . 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 apparaît 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. A ce jour, ces essais de comparaison sont réalisés communément pour les polluants réglementés et un premier essai de faisabilité a été mené pour l'ammoniac en 2021 uniquement sur matrice synthétique sèche et sur air ambiant (<https://www.lcsqa.org/fr/rapport/comparaison-metrologique-danalyseurs-de-polluants-gazeux-atmospheriques-application-aux>), néanmoins l'influence de l'humidité de l'air et de sa correction sur les mesures n'ont pu être investiguées.

## 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 Comparaison de Mesures en Ammoniac organisée par le LCSQA-IMT Nord Europe

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 du 05 au 09 décembre 2022 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 consistera à mesurer (avec ses propres moyens) différentes concentrations d'ammoniac dans des matrices sèches et humides (env. 60% HR) 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). Le point zéro consistera en une mesure **sur air de zéro provenant d'une bouteille d'air type Messer 6.0 (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 de la CMA 2022**

<b>Gaz</b>	<b>Gaz de dilution</b>	<b>Paliers nominaux couverts (ppb)</b>
NH <sub>3</sub>	Air (sec)	0 - 20 - 40 - 60 - 100
Air ambiant	-	Suivant conditions ambiantes
Air ambiant « dopé » NH <sub>3</sub>	-	Suivant conditions ambiantes + 20 - 40
NH <sub>3</sub>	Air (Humide)	0 - 20 - 40 - 60 - 100

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

Des mesures d'air ambiant extérieur « dopée » seront effectuées durant cette CMA avec de l'injection d'ammoniac à haute concentration dans l'air ambiant extérieur.

Compte tenu de la difficulté de génération de l'ammoniac, la mesure de génération sera en continu sur une période d'environ trois jours non-stop.

### 3. PARTICIPANTS

---

Compte tenu du système de génération disponible, 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 2021<sup>30</sup>.

Le LMPA participera à cet exercice en tant laboratoire externe et sélectionnera sur la base des retours reçus, suite à l'envoi le 03 octobre 2022 d'un mail de proposition de CIL, les 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. Un second critère pourra être de privilégier les instruments n'ayant pas participé à l'exercice précédent.

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

---

<sup>30</sup> E. Tison, « Comparaison métrologique d'analyseurs de polluants gazeux atmosphériques - Application aux analyseurs d'ammoniac », Rapport d'étude LCSQA.

Les résultats correspondants à la période d'essai devront être fournis au LMPA au plus tard le 16 décembre 2022 (jusqu'à 17 h, Heure de Paris). Les pas de temps d'acquisition demandés sont de 1 minute et/ou de 5 minutes<sup>31</sup>. L'heure de référence sera indiquée préalablement par le LMPA et devra être réglée sur l'analyseur soumis aux essais.

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. Dans ce dernier cas, le participant autorise le LMPA à modifier le paramétrage horaire de l'analyseur comme indiqué ci-dessus.

A noter qu'une solution de synchronisation est à l'étude à IMT NE.

#### 4. CALENDRIER DE L'EXERCICE

---

L'exercice se déroulera du 05/12 au 09/12 comme suit :

Lundi avant 16h00 16h00	Installation et mise en chauffe des matériels Présentation et validation des conditions de l'exercice
Mardi - Mercredi - Jeudi	Génération des paliers de concentration Mesure air ambiant + air ambiant « dopé » Génération de paliers de concentration + Hr%
Vendredi 09h00	Bilan – envoi données au LMPA (jusqu'au 16/12/22 17h) Désinstallation des matériels Expédition (si matériel envoyé par le participant)

#### 5. MATERIEL MIS EN ŒUVRE

---

La génération d'ammoniac couverte par la CMA est basée sur le principe de dilution par un gaz épuré<sup>32</sup>, d'un mélange gazeux généré par perméation gazeuse. Le contrôle des débits est opéré par régulation de débit massique. Le gaz de dilution sera dans un premier temps sec, c'est-à-dire que la valeur en Humidité Relative sera inférieure ou égale à 10 %, puis humidifié autour de 60%Hr.

---

<sup>31</sup> 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

<sup>32</sup> Le gaz de dilution sera un air épuré chimiquement conformément à la norme NF X 43-055 [2].

Le schéma 1 ci-dessous donne le principe général de mise en œuvre des gaz générés au LMPA :

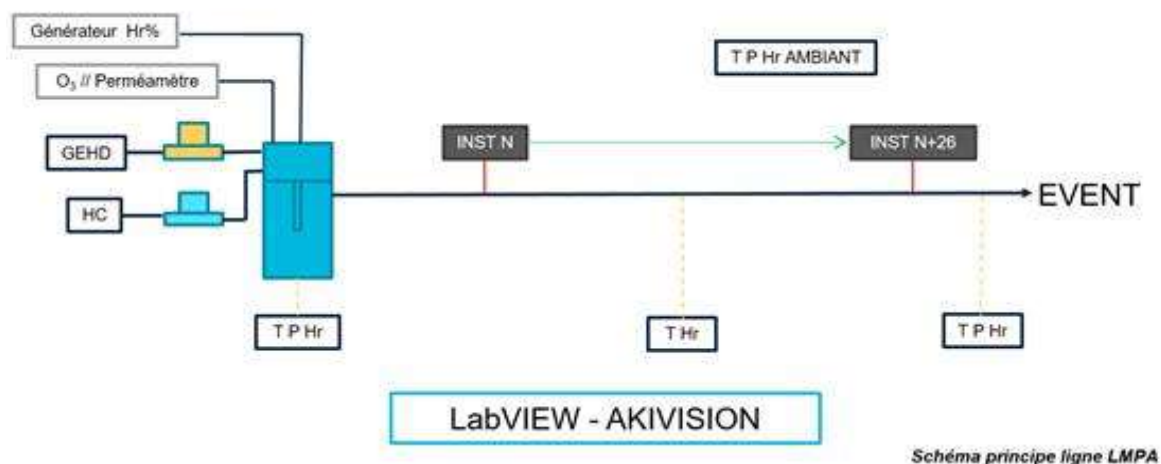


Figure 1 : Principe utilisé pour la mise en œuvre des gaz d'essais au LMPA (HC : cylindre de gaz à haute concentration non utilisé pour la CMA NH<sub>3</sub> ; GEHD : gaz épuré haut débit utilisé pour la dilution ici air qualité Messer 6.0)

En sortie de la chambre de dilution, un manifold multi voies est mis en place sur lequel chaque participant viendra se connecter à un emplacement dédié pour l'ensemble de l'exercice. La connexion entre la ligne haut débit et l'instrument de mesure candidat se fera à l'aide d'un **tube 4/6 mm en PFA ou en SILCONERT®2000 d'une longueur de 1,8m qui sera fournie par le participant.**

La température et l'humidité du gaz généré seront contrôlées en continu durant toute la durée de l'essai.

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

L'homogénéité et la stabilité de la génération seront contrôlées par le LMPA durant l'exercice en opérant à un changement de voies d'entrée entre deux participants pour vérifier et valider ces deux caractéristiques.

## 6. CONDITIONS AMBIANTES

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

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

## 7. ANALYSE DES DONNEES ET EVALUATION DES RESULTATS

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  $i = 1, 2, 3, \dots, p$ .

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

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 en amont de l'exercice le degré de confidentialité souhaité et si leur identité peut être stipulée.**

## 9. LOGISTIQUE

---

Tout le matériel utilisé par les participants peut être réceptionné par le LMPA au 941 rue Charles Bourseul – IMT Nord Europe (CERI – EE, Bâtiment CURIE), CS 10838, 59508 Douai Cedex et renvoyé suivant le protocole défini par le participant.

Les coûts de transport sont à la charge du participant.

## 10. HEBERGEMENT

---

Les 4 hôtels suivants sont situés à 5 minutes du LMPA à pieds pour 1, 2 et en voiture pour 2 et 3.

### 1- Inter-hôtel le Gayant

20 Place pierre Brossolette

59500 Douai

tél : +33 (0) 3 27 88 29 97

<http://www.legayant-hotel.fr/>

### 2- Hôtel Ibis Douai Centre

Hôtel de tourisme 3 étoiles

Place St Amé

59500 Douai

tél : +33 (0) 3 27 87 27 27

<https://all.accor.com/france/index.fr.shtml>

### 3- Hôtel Restaurant Campanile Lille Cuincy

Rue Maximilien Robespierre

59553 Cuincy

tél : +33 (0) 3 27 96 97 00

<https://www.campanile.com/fr/>

---

4-	<b>B&amp;B</b>	<b>Hôtel</b>	<b>Centrale</b>	<b>Réservation</b>
	B&B			Douai-Cuincy
	Rue Robespierre	59553 Cuincy		
	N° à tarif spécial :	+33 (0) 8 92 78 80 39	ou	29 29
	<a href="http://www.hotel-bb.com/fr/">http://www.hotel-bb.com/fr/</a>			

## 11. CONTACTS

---

Pour toute question ou demande d'informations complémentaires :

Emmanuel Tison

+333 27 71 26 03 – [emmanuel.tison@imt-nord-europe.fr](mailto:emmanuel.tison@imt-nord-europe.fr)

Sabine Crunaire

+333 27 71 26 01 – [sabine.crunaire@imt-nord-europe.fr](mailto:sabine.crunaire@imt-nord-europe.fr)

## 12. REFERENCES

---

- [1] NF EN ISO/IEC 17025 « Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais » (décembre 2017)
- [2] NF X 43-055 « Air ambiant - Métrologie appliquée au mesurage des polluants atmosphériques gazeux - Prélèvement d'air ambiant et mise en œuvre des gaz d'étalonnage » (février 2017)
- [3] NF ISO 5725-2 « Application de la statistique - Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure - Partie 2 : méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée » (décembre 1994)
- [4] NF ISO 13528 « Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaisons interlaboratoires » (octobre 2015)

